

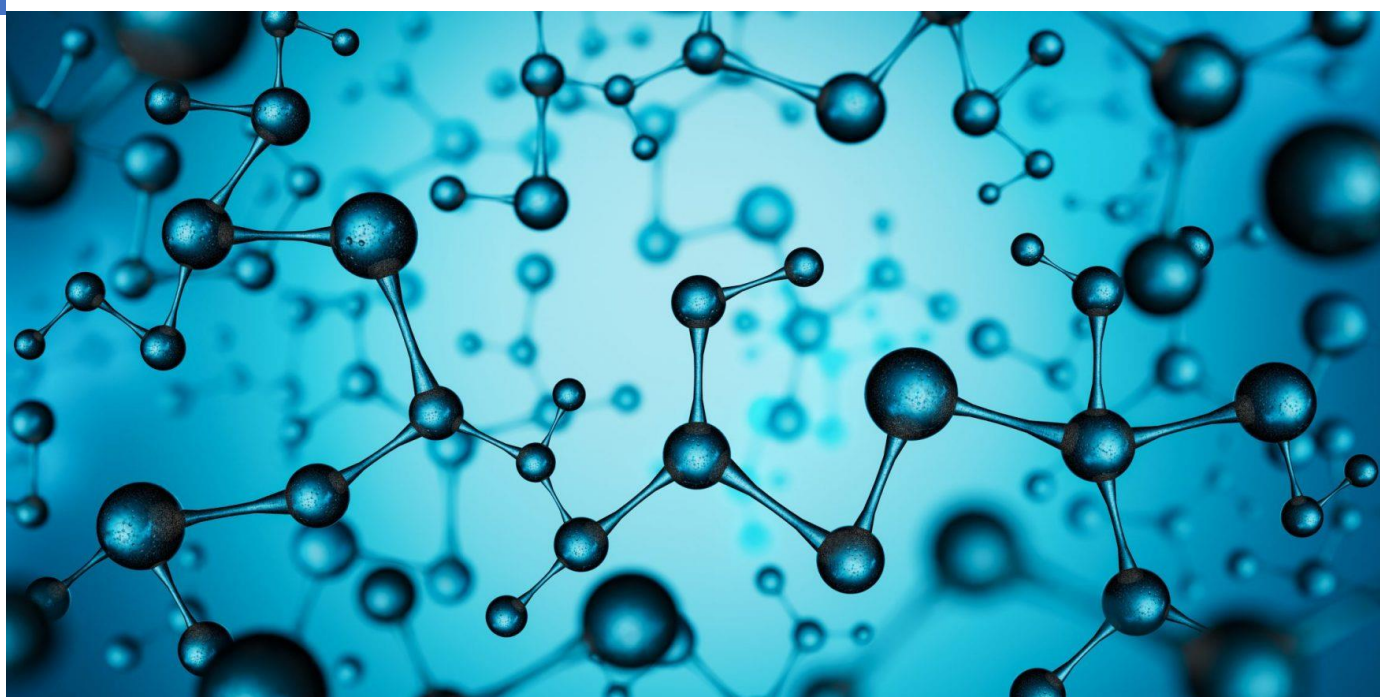
Proceedings Book

of International Conference on



# Polymer Materials

ICPM'2022, 03-04 July 2022



University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB)  
Algiers (Algeria)

**EDITION 2022**

ISBN : 978-9931-9849-2-4

# PROCEEDINGS BOOK

Pr. Assia Siham HADJ-HAMOU, Editor

## Polymer Materials

International Conference

USTHB. Algiers (Algeria), 03-04 July 2022

ICPM'2022

**Edition 2022**

**ISBN 978-9931-9849-2-4**

**Hosted by**

The General Directorate of Scientific Research and Technological Development.  
University of Sciences and Technology Houari Boumediene  
Chemistry Faculty  
Polymer Materials Laboratory  
Algeria

The abstracts appearing in this book compose the proceedings of the technical conference cited on the cover and title page of this volume. Papers were selected by the organizing committee to be presented in oral or poster format and were subject to review by the program committee. Please use the following format to cite material from this book:

Author/s,w et al "Title of abstract", in Proceedings of International Conference on Polymer Materials, USTHB Algiers (Algeria, 2022), pp. page numbers. ISBN 978-9931-9849-2-4

---

#### Contacts

University of Sciences and Technology Houari Boumediene  
Polymeric Materials Laboratory  
Faculty of Chemistry

#### Address:

BP 32 EL ALIA 16111 BAB EZZOUAR Algiers. Algeria

<https://www.lmp.usthb.dz/>  
<https://icpm2022.sciencesconf.org>  
Email : [icpm2022@gmail.com](mailto:icpm2022@gmail.com)



## PREFACE

# The International Conference on

**Polymer Materials (ICPM'2022)** held on July 03 & 04; 2022 at the House of science of University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB), Algiers (Algeria). This event is organized by the Polymer Materials Laboratory sited in the Chemistry Faculty of USTHB, and dedicated to honour Professor Said DJADOUN.

ICPM'2022 conference aims to distinguish progresses in Polymer Materials and provides a privileged forum for academic scientists, researchers and research scholars to exchange their experiences and the opportunity to learn and share research, and to meet and network with peers across the scientific community, and new technology implementation about all aspects concerning Polymer Materials. In addition, it would be one of the preeminent platforms for researchers to present their recent innovations and trends, explore further extension to their researches and discuss the practical challenges encountered in this field. It will be hosting the forum of plenary, keynotes, invited lectures, oral and posters presentations in the aspects of polymer Materials topics.

The themes addressed in this scientific event will cover the wholly fields in polymer materials research, including natural and/or synthesized ones, polymer blends, composites/nanocomposites, formulations, recycling, physico-chemical characterization, applications, and so on.

ICPM'2022 international meeting, which we plan to organize periodically in upcoming years, will be also an opportunity for concepts exchange between researchers from different universities and industrial companies, in order to allow thus a synergic links between theoretical and practical aspects to valorize the hottest technological and scientific advances, generating thus visibility for proper scientific cooperation, and exploring hence the growing impact of scientific research on the socio-economic world.

The conference organizing committee aims to bring together leading academic scientists, researchers and research scholars for presentation within the conference program for presentation, and strongly encourages industrial companies and establishments to present their

products and equipment interrelated in this field.

## OBJECTIVES

The International Conference on Polymer Materials ICPM'2022 is the opportunity to provide an exceptional meeting between national and international academics researchers, including industrial societies to discuss in term of the scientific and technological advancements associated with polymer materials, the difficulties encountered, and to elaborate the adequate keys for the major issues addressed during the conference.

This scientific event focuses as an alternative to:

- Promote and evaluate the scientific research in the field of polymer materials in Algeria compared to the international scientific community.
- Provide the opportunity to young researchers to present their contributions, and the opportunity for publication in special Journal Issue.
- Better understand and makes a suitable connection between the scientific community and the industrial companies.
- Bring together the scientific research and industrial concerns by involving the university in to the socio-economic environment.
- Develop partnerships and collaborations between participants and institutions via cooperative projects.
- Offer the opportunity for the socio-economic companies to expose their problems to academic researchers for suitable solutions.

## TOPICS

Leading experts have led the sessions of ICPM'2022 with the following topics but not exhaustive :

- Biobased and Biodegradable polymers.
- Functional, intelligent polymers and polymeric membranes.
- Manufacturing, Processing and Recycling of Polymers.

## COMMITTEES

---

### Honorary Chairmen

Pr Djamel Eddine AKRETCHÉ, Rector of University of sciences and Technologie Houari Boumediène (USTHB), Algeria.

Pr. Said DJADOUN, Founder of the Polymer Materials Laboratory. (USTHB), Algeria.

### ICPM'2022 Chairwoman

Pr. Assia Siham HADJ-HAMOU, Dean of chemistry faculty, University of sciences and Technologie Houari Boumediène (USTHB), Algeria.

### Scientific Committee

---

Pr Alliouche Djamel, University of Boumerdes (Algeria)  
Pr Aouak Taieb King Saud, University of Riyadh (Arabic Saoudite)  
Pr Arous Omar, USTHB (Algeria)  
Pr Belhaneche Naima, Ecole nationale polytechnique d'Alger (Algeria)  
Pr Benabdelghani Zitouni, USTHB (Algeria)  
Pr Benachour Djafer, Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie)  
Pr Bennour Sadjia, USTHB (Algeria)  
Pr Bouhelal Said, University Ferhat Abbas of Setif, Algeria)  
Pr Bouslah Naima, USTHB (Algeria)  
Pr Ellouze Mohamed, University of Sfax (Tunis)  
Pr El-Miloudi Khaled, University of Hassiba Ben Bouali of Chlef (Algeria)  
Pr Etxeberria Agustin, University del Pais Vasco (Spain)  
Pr Ferfera-Harrar Hafida, USTHB (Algeria)  
Pr Habi Abderrahmane, University of Bejaia (Algeria)  
Pr Hadj-Hamou Assia Siham, USTHB (Algeria)  
Pr Kaddour Samia, USTHB (Algeria)  
Pr Metref Farid, USTHB (Algeria)  
Pr Miguel Lopez Manchado, Institut ICTP/CSIC de Madrid (Espagne)  
Pr Raquez Jean-Marie, Université de Mons (Belgium)  
Pr Tangour Bahoueddine, University of Tunis-El Manar (Tunis)  
Dr Abdellaoui Naima, USTHB (Algeria)  
Dr Benhacine Fayçal, USTHB (Algeria)  
Dr Ouaad Kamel, University of Boumerdes (Algeria)  
Dr Irekti Amar, University of Boumerdes (Algeria)

### Organizing Committee

---

Pr Hadj-Hamou Assia Siham LMP, USTHB (Algeria)  
Pr Metref Farid LMP, USTHB (Algeria)  
Pr Ferfera-Harrar Hafida LMP, USTHB (Algeria)  
Pr Bennour Sadjia LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Abdellaoui Naima LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Ouaad Kamel LMP, USTHB/UMBB (Algeria)  
Dr Irekti Amar, UMBB, (Algeria)  
Dr Bouzouia Fatiha LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Benhacine Fayçal LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Benhalima Tayeb LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Lounis Ferial Meriem LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Chihoub Nawel LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Seray Manel LMP, USTHB (Algeria)  
Dr Louzri Fatma, USTHB (Algeria)  
Mme Damache Sara, USTHB (Algeria)  
Daoud Loubna LMP, USTHB (Algeria)  
Ouargli Abderrahmane LMP, USTHB (Algeria)  
Touzout Zineb LMP, USTHB (Algeria)  
Briki Hayet LMP, USTHB (Algeria)  
Saadi Amina LMP, USTHB (Algeria)

## Table of contents

PREFACE			
Committees			
Plenary conference 1	Pr. Taieb AOUAK, Univ. King Saud, Saudi Arab	L'application des polymères dans le domaine de la médecine, pétrochimie et de l'agriculture	I
Plenary conference 2	Pr. Abdesselam DAHOUN, Univ. of Lorraine. France	Détermination des lois de comportement intrinsèque et de l'évolution microstructurale des polymères aux grandes déformations plastiques	II
Plenary conference 3	Pr. Sinan UZUNLU, Univ. Alanya/Antalya, Türkiye	Active and Intelligent Food Packaging in the Light of Sustainability	III
Abstracts			
<b>Topic 1 : Biobased and Biodegradable polymers</b>			
<b>Oral presentations</b>			
392930	BOUAKAZ Boubkeur Seddik	Etude et modélisation du comportement Viscoélastique des nanocomposites binaires et ternaires à matrice polycaprolactone	02
392770	BOUIDER Badiaa	Rheological properties of biodegradable polylactic ACID/MOF@GO fiber composites	03
392188	CHABANE Naziha	From absinthe extraction of hydrocarbon-rich cyclic terpene to methacrylic thermoplastic polymer	04
394717	CHAOUI Saliha	Elaboration et caractérisation d'un système hybride à base de poly (acide lactique) et montmorillonite non modifiée	08
393089	IDRES Celia	Effect of fiber content on properties of poly (3-hydroxybutyrate-CO-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHX) / agave fibers (AF) biocomposites	11
392629	BENHALIMA Tayeb	Magnetic adsorbent based on carboxymethyl cellulose for methylene blue uptake from aqueous media	15
393113	LOUNIS Ferial	Microencapsulation de l'huile essentielle de clous de girofle dans une matrice à base de biopolymère à libération ciblée	20
394687	SADI Amina	Bio-nanocomposite films of cellulose acetate butyrate incorporating antimicrobial/antioxidant agents towards sustainable development of active packaging	23
<b>Poster presentations</b>			
394200	BENZEMRA Nosseiba	Study and characterization of carboxymethylcellulose (NACMC) - zwitterionic surfactant mixture in aqueous solution by conductivity and viscosity techniques	28
393022	Asma BENZERAFA	Synthesis and properties of a new bio-composite based on conductive polyaniline highly soluble in n- methyl-2-pyrrolidone	29
392523	Amina BETRAOUI	Synthesis and characterization of polymer hydrogels based on Agar-Agar Polysaccharides	32

392895	BOUNABI Leila	Development and characterization of polyacrylamide/xanthan gum blend bionanocomposites.	34
392542	DJAHNIT Leila	Utilisation de matériaux composites magnétiques à base de calamine pour la réalisation de composants Passifs au micro-ondes	37
393028	YKENE Zohra	Dielectric behavior study of diglycidyl ether of bisphenol a charged	40
394657	OUAAD Kamal	Elaboration par voie solution d'un mélange binaire ternaire à base d'un polymère synthétique et d'un biopolymère. Caractérisation et étude des propriétés.	41
392974	SADOUN Ounissa	Formulation et optimisation des microsphères de poly( $\epsilon$ -caprolactone) contenant un antihypertenseur	42
394174	ZERIGUI Hafida	Synthesis of a new monomer and biosource polymer catalysed by maghnite H <sup>+</sup>	43
393028	ZERGUINE Narimene	Propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites à base de polypropylène isotactique -Graphène élaborés par extrusion réactive	45
394275	DAOUD Loubna	Fertilizer controlled release of grafted hydrogel Based on crotonic acid	47
39477	Chiboub Nawal	Elaboration of nanocomposites based on cellulose extracted from fruits and leaves of plane tree	50

## Topic 2 : Functional, intelligent polymers and polymeric membranes

### Oral presentations

394496	BAÏT Nadia	Hydrogels du polyacrylamide : relation structure- rhéologie adhesion et application à l'élaboration d'un système de relargage transdermique	56
392066	Hichem BAKOURI	Nouveau emballage biodégradable fonctionnel et intelligent en incorporant de la curcumine et du nano-SiO <sub>2</sub> dans un film d'amidon/alcool polyvinylique	58
392682	BENSAADI Sofiane	Membranes polymères : caractérisation et application à la séparation des terres rares.	67
394485	BERBAR Yassine	Modification de membranes de polyethersufone sulphone (SPES) : application a l'élimination des métaux	71
392911	DEROUICHE Yazid	Dielectric and electro-optical properties of thin films of acrylic/liquid crystal systems	75
392916	HAMMADI Meriem Houda	Préparation et caractérisation de membrane polymérique à inclusion	76
394226	TERKMANE Naila	Optimisation de la synthèse des dérivés anti- oxydants de l'inuline	77

### Poster présentations

395124	BELKHAM Nour- El-Houda	Elaboration et étude physico-chimique d'un matériau hybride à matrice organique PP/HDL	82
394484	BENDEDDOUCHE Djazia	Elaboration et étude préliminaire des copolymères acryliques ayant une mémoire de forme	86
394361	BENHACINE Fayçal	Preparation membranes ultrafiltration hybride à base de biopolymères pcl et des nanoparticules de ZnO pour les applications de traitement des eaux.	89
392090	GHAZOUL Tahir	Free vibration of CNT-PMPV polymer composite sandwich plates	90

393000	GHEBACHE Zohra	Synthesis and characterization of PANI/AC/ cellulose acetate	93
392967	HAMOUDI Lamraoui	Removal of the melamine from water using a functionalized poly (vinyl chloride) resin	94
394078	SAAD SAOUD Fairouz	Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes polymériques plastifiées	97
393838	ZAABAL Moufida	Polypyrrole film modified electrode as a sensor for determination of adefovir	102
394472	BOUZOUIA Fatih	Nanocomposites a matrice polymère; effet synergie de deux types de nanocharges (OBT ET NPG) sur la stabilité et la cinétique thermique	105
393021	SERAY Manel	Elaboration, caractérisation de films d'emballages actifs PbAT/ZnO et PBAT/AG-MMT pour la conservation de la daurade fraîche	110
394394	TOUZOUT Zineb	Elaboration of polysulfone membrane (PSU): application for the treatment of polluted water	111

### Topic 3 : Manufacturing, Processing and Recycling of Polymers.

#### Oral presentations

393015	Taieb AOUAK	New method based on direct analysis in real time coupled with time-of-flight mass spectrometry (DART-TOF- MS) for investigation the miscibility of polymer blends	115
394502	CHERIFI Nabila	Les copolymères à gradients de compositions	116
394522	MEDDAHI Khalida	Extraction and valorization of date palm lignin in drilling fluids.	121
392913	BOUCHAKOUR Mohamed	Rigid polyurethane foams through the glycolysis Reaction of recycled polyethylene terephthalate pet bottles	122
392658	LOUZRI Fatma	Etude de la cinétique de libération contrôlée défertilisants des hydrogels à base d'acide acrylique	123

#### Poster presentation

394185	DEBBAH Ismahane	Impact of compatibilizer and abs type on the mechanical and thermal properties of PC/ABS blend.	126
399557	HAMMADOU Souad	Liquid hydrocarbon fractions from vacuum cracking of polymer waste as feed stock of engine fuels	127
399559	BOURARA Hana	Elaboration and Characterization of a Mixture of Gum Arabic (GA) with Poly(Vinyl Alcohol)	128
399560	CHERCHALI Fatma Zohra	Effect of DHMAI on the flexural strength of an experimental dental resin	129

List of participants



# Plenary conferences



*Pr. Taieb AOUAK*

Chemistry Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh, 11451, Saudi Arab

Plenary title : L'application des polymères dans le domaine de la médecine, pétrochimie et de l'agriculture



[taouak@ksu.edu.sa](mailto:taouak@ksu.edu.sa)



*Pr. Abdesselam DAHOUN*

Ecole des Mines de Nancy – Institut Jean Lamour, Université de Lorraine. France

Plenary title : Détermination des lois de comportement intrinsèque et de l'évolution microstructurale des polymères aux grandes déformations plastiques



[abdesselam.dahoun@univ-lorraine.fr](mailto:abdesselam.dahoun@univ-lorraine.fr)



*Pr. Sinan UZUNLU*

Rafet Kayış Engineering Faculty Food Engineering Dept., Alanya Alaaddin Keykubat University, Alanya/Antalya, TÜRKİYE

Plenary title : Active and Intelligent Food Packaging in the Light of Sustainability



[suzunlu@hotmail.com](mailto:suzunlu@hotmail.com)

## Plenary conference 1

### Applications of polymers in the medicine, petrochemistry and agriculture fields

**Taieb Aouak**, Wasseem Sharaf Saeed, Mohamed Oulad Semane, Rana S. Alkhoulai, Mohamed I. Al-Wabel, Zaid. A. AlOthman Ahmed-Yacine Bedjah Hadj Ahmed and Abdelbasit AlOdayni

Chemistry Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

\* Correspondence: taouak@ksu.edu.sa (T.A.)

**Abstract** Three aspects of our most recent applications of polymer materials that we have realized in our work at King Saud University (Saudi Arabia) will be presented in this conference. In the field of medicine we briefly present work on the administration of Lignocaine (Lidocaine) from contact lenses involving the poly(methyl methacrylate)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/Lignocaine composite. The miscibility of the poly(methyl methacrylate)/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PMMA/PHEMA) system, the transparency, the mechanical properties, the toxicity, the water and drug transport phenomena as well as the drug release dynamics are studied by different methods and the results are very promising. The second subject in this field concerns the manufacture of new scaffolds based on a poly(Ethylene-co-Vinyl alcohol)/Poly( $\delta$ -Valerolactone) blends using for the first time naphthalene micro-particles as a porogen. The miscibility, the toxicity, the adhesion of the cells on the material, the porosity and the interconnection of the pores are investigated by different techniques. In the field of petrochemicals, a subject is presented on the use for the first time of a new very economical biphasic membrane based on Domestic Silicone 1800 (seal) (PDMS) (solid phase) and water containing poloxamer (liquid phase). This membrane is used in the selective separation of the azeotropic benzene/cyclohexane mixture by pervaporation technique and the results obtained are very satisfactory. In the field of agriculture, a topic is presented on improving the ability of poly(sodium acrylate) based hyperhydrogels to retain water in semi-arid soils with high salinity (3000-9000 ppm) (the soils of Saudi Arabia) and the results obtained were very promising.

## Plenary conference 2

# Active and Intelligent Food Packaging in the Light of Sustainability

**Sinan UZUNLU**

*Rafet Kayış Engineering Faculty Food Engineering Dept., Alanya Alaaddin Keykubat University, Alanya/Antalya, TÜRKİYE*

**Abstract:** Post-harvested raw materials which are used as sources for processing, are exhibiting difference in physical, chemical and biological compositions. Carbohydrates, proteins, lipids, vitamins, minerals along with water are the main composition of foods that directly determine the processing design, to be served at market shelves. Different food processing technologies are being applied, where is available in almost every country. A number of product requirements (first sensorial, then physical, chemical and microbial) should be fulfilled for market needs, by applying those technologies. Although the technologies create a great potential in the production and supply chain of the food industry, they are open to debates in terms of food waste and sustainability.

To serve a marketable food product there are a number of intrinsic and extrinsic parameters. These parameters determine specific processing design of each product. And a food production should ensure safe, environmentally sustainable, and adequate supply. The food industry generally aims to produce foods that are more accessible and affordable, stable in a predetermined shelf life.

Packaging is the final step of a production chain to obtain a stable food throughout its shelf-life. Primary function of packaging is to protect the foodstuffs against physical, chemical, and biological spoilage during the shelf life. The shelf life is highly dependent on the conditions of the packaging and storage conditions of the foodstuffs.

This period determines not only the stability of the foods but also affects the safety of foods. Exploring the plastics in food packaging gained flexibility in storage and transportation conditions, when compared to glass, to the producers. Using plastics have also decreased the cost of the packaging materials. However, many concerns are being reporting tremendously on synthetic plastics in the food industry. Because, consumers have a general consensus about the sustainability of the world, where they believe that plastics are threatening the whole ecosystem. The fact that, globally we waste millions of tonnes plastics to the environment.

Active and intelligent food packaging is a new sound of food industry. It includes packaging materials that have antimicrobial or scavenger properties, controlled released packaging, freshness and shelf-life indicators. The need for monitoring certain packaging conditions resulted to the development of intelligent packaging. This kind of packaging monitors the conditions of packed foods to provide reliable shelf life estimate. As well, it prevents economic losses due to the earlier spoiled foods. The current review will therefore address the question; at what stand-point should we wait on?

**Keywords:** Biodegradability, food packaging, life cycle assessment, sustainability, active and intelligent packaging.

## Plenary conference 3

# Détermination des lois de comportement intrinsèque et de l'évolution microstructurale des polymères aux grandes déformations plastiques

**Abdesselam DAHOUN, Marc PONCOT**

Ecole des Mines de Nancy – Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine  
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex

De nos jours, lors du développement de nouveaux produits, la simulation numérique est indispensable pour prédire le comportement en service et la durée de vie de ces produits. Aussi, les exigences de qualité et de sécurité imposent de savoir prédire le comportement des pièces mécaniques polymères dans le cas de sollicitations extrêmes. C'est le cas notamment des collisions automobiles. Cette exigence s'applique maintenant pour les matériaux polymères utilisés pour la fabrication des pièces structurales à hautes performances.

Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux, du module d'Young à la limite d'élasticité, en passant par la ténacité ou la résistance à la fatigue, et ce dans des conditions variables, par exemple de température ou de vitesse de sollicitation. Les difficultés de telles prédictions résident dans le fait que certains matériaux, comme les polymères, présentent des comportements complexes où interviennent de nombreux phénomènes : a) la déformation élastique linéaire, b) la viscoélasticité, c) la – plasticité, d) les instabilités plastiques (striction et bandes de cisaillement), e) l'endommagement, f) le fluage...

Depuis 1987, nous développons des essais mécaniques qui nous permettent de déterminer des lois de comportements intrinsèques en tenant compte des instabilités plastiques et en déterminant l'évolution de la microstructure des polymères en particulier l'endommagement volumique (variation de volume) qui est un paramètre microstructural clé qui doit d'être intégré dans la détermination des lois de comportements vrais intrinsèques des matériaux polymères.

De nombreuses techniques expérimentales permettent la caractérisation et la quantification de l'endommagement comme par exemple la radiographie X par application de la loi d'absorption de Beer-Lambert (analyses *post mortem*) ou la microscopie électronique à balayage par analyse d'images (attaque chimique de surface des éprouvettes, traitement *post mortem* des micrographies fortement dépendant des paramètres d'acquisition – contraste et luminosité changent au cours de l'essai – ainsi que de l'opérateur). Par conséquent, aucune technique expérimentale n'est véritablement physiquement applicable en temps réel au cours d'une sollicitation mécanique.

Notre dispositif d'essais mécanique, VidéoTraction™, permet d'accéder à la déformation vraie, en tenant compte des instabilités plastiques et à la déformation volumique, *in situ*, par la détermination du premier invariant du tenseur des déformations de Hencky en surface et en appliquant l'hypothèse d'isotropie transverse.

Suite aux travaux de thèse, Marc Ponçot, Julien Martin et Samuel Chaudemanche, on propose un critère Raman fiable et robuste permettant la mesure de l'endommagement volumique en utilisant l'intensité Raman rétrodiffusée au cours de la déformation. En couplant la vidéoTraction avec la spectroscopie RAMAN, on a accès, non seulement à l'endommagement sur tout le volume mais aussi à l'orientation des chaînes macromoléculaires.

Dans cette conférence, on présentera la technique d'essai mécanique utilisée et des résultats sur divers matériaux polymères.



# Abstracts



*International Conference on Polymer Materials, (ICPM 2022)*

Topic 1

**Biobased and Biodegradable polymers**

## ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES NANOCOMPOSITES BINAIRES ET TERNAIRES A MATRICE POLYCAPROLACTONE

**Boubkeur Seddik BOUAKAZ**, Abderrahmane HABI, Nabila ROUBA, Meriem houda HAMMADI,  
Badiaa BOUIDER, Meriem GUIRA

*Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO), Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Bejaia,  
Algérie.*

Email : sadek\_bouakaz@hotmail.fr

**Résumé :** Dans cette étude, des matériaux contenant 3% en poids d'argiles organophiles (OMt) et/ou de graphène (GFe) ont été élaborés par le procédé d'extrusion-injection et la relation entre la microstructure des matériaux et la réponse rhéologique a été mise en évidence.

Les modules  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité ont montré une nette amélioration en présence des OMt et des OMt/GFe par rapport à la matrice et au mélange PCL/GFe donnant lieu à la formation d'un plateau secondaire aux basses fréquences correspondant au comportement pseudo-solide des nanocomposites ternaires.

Le diagramme Cole-Cole modifié et le calcul du coefficient de fluidisation par cisaillement «n» ont confirmé la formation de réseaux percolants de nanofeuillets, due à la compatibilité entre les OMt et OMt/GFe avec les chaînes macromoléculaires de la PCL.

Les données expérimentales de la viscosité ont été tracées en utilisant différents modèles (Cross, Yasuda-Carreau, Berzin et Dorigato). Les résultats ont montré que la viscosité est bien prédite dans toute la gamme de fréquences et que la limite d'élasticité et la viscosité  $\eta_0$  déterminées à partir des modèles de Berzin et de Dorigato sont très proches, indiquant la capacité de ces deux modèles à décrire le comportement viscoélastique de cette classe hybrides de matériaux.

**Mots-clés :** Polycaprolactone, Graphène, Argile, Nanocomposites, Rhéologie.

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE POLYLACTIC ACID/MOF@GO FIBER COMPOSITES

**BOUIDER Badiia**<sup>1</sup>, HAFFAD Slimane<sup>1</sup>, HABI Abderrahmane<sup>1</sup>, BOUAKAZ Boubkeur Seddik<sup>1</sup>, BERD Mourad<sup>2</sup>, HAMMADI Meriem houda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Matériaux Organiques, Faculté de Technologie, Université A. Mira de Bejaia, Algérie*

<sup>2</sup> *Laboratoire d'Electrochimie de Corrosion et de Valorisation Energétique LECVE, Faculté de Technologie, Université A. Mira de Bejaia, Algérie*

E-mail of communicant: **bouiderbadiia@gmail.com**  
**badiia.bouider@univ-bejaia.dz**

**Abstract** — Among currently available biopolymers, poly (lactic acid) (PLA) is the most promising one. Besides its renewable origin and biodegradable character, PLA shows interesting physical and mechanical properties and good processability with conventional melt-processing techniques (extrusion, injection molding, spinning,...). However, the usage of PLA is restricted because of its high brittleness and poor thermal stability.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a porous crystalline materials that have been emerged recently. They are a mixture of organic molecules linked to metallic species giving rise to a new structure with different properties. Despite the numerous advantages of MOFs, they still present limitations such as their chemical and mechanical stability. In order to improve their properties, many strategies have been studied. Among these, we can cite the production of composites based on MOFs. In particular, MOFs/graphene oxide composites have been the subject of increasing interest over the last 10 years

In this study, we focused on the development and characterization of PLA nanocomposites filled with MOF's grafted with graphene oxide which was synthesized using the modified Hammer method. Thermal, morphological and rheological properties were determined by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and rheological measurements.

**Key words:** Metal-Organic Frameworks, PLA, graphene oxide, nanocomposites.



## FROM ABSINTHE EXTRACTION OF HYDROCARBON-RICH CYCLIC TERPENE TO METHACRYLIC THERMOPLASTIC POLYMER

Naziha CHABANE<sup>1</sup>, Fayçal DERGAL<sup>1,2</sup>, Hervé PATA<sup>1,4</sup>, Ilyas CHIKHI<sup>1,3</sup>, Samir CHERIGUI<sup>1,3</sup>, Djahida LERARI<sup>2</sup>, Nouredine CHOUKCHOU-BRAHAM<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique BP 119, Université de Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), Bp 384 Bousmail Tipaza, Algeria

<sup>3</sup> Université Belhadj Bouchaib, BP 284, 46000 Ain Temouchent, Algeria

<sup>4</sup> Laboratoire d'Architecture, d'Analyses et Réactivités des Substances Naturelles (LAARSN). Université de Bangui, BP 1450, Avenue des martyres, Bangui, Centrafrique

e-mail : chabanenaziha1996@gmail.com

### Abstract :

Today, the vast majority of commodity materials are obtained from fossil fuels. However, many studies predict that all fossil resources will be depleted within the century. The utilization of renewable resources for the synthesis of new chemicals platform has been accepted as a great challenge in order to contribute to a sustainable development and for monomers synthesis, especially.

Natural molecular biomass plays an important role in the field of renewable polymers, as they can be directly used, *i.e.* terpenes or carbohydrates, or derivatized as monomers for non-controlled or controlled polymerizations, in a way similar to many petroleum-derived monomers. Biomass-derived monomers are separated into four major categories according to their natural resource origins: (1) oxygen-rich monomers including carboxylic acids (lactic acid, succinic acid, itaconic acid, and levulinic acid) and furan; (2) hydrocarbon-rich monomers including vegetable oils, fatty acids, terpenes, terpenoids and abietic acids; (3) hydrocarbon monomers (bio-olefins); and (4) non-hydrocarbon monomers (carbon dioxide).

The present work describes the use of Camphor terpene as a renewable resource to synthesize bio-sourced acrylic monomer. The Camphor terpene was extracted from Absinthe, purified, modified to finally target an 80% renewable carbon-based acrylic monomer. This terpene derived acrylic monomer was polymerized by free radical polymerization.

**Key words:** Artemisia arborescens, Essential oil, Terpene, Isobornyl-methacrylate, Biobased polymers.

## 1. INTRODUCTION

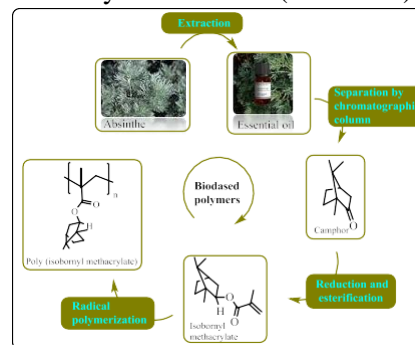
The science of bio-based polymers are rapidly evolving and has become the key area of polymer chemistry due to their renewable natural resources[1-5] and their importance to the environment [6].

In recent years, notable efforts have been devoted to the synthesis of new bio-based methacrylic monomers and polymers from terpenes[7] which are a class of natural hydrocarbon-rich molecule present in many essential oils [8, 9].

There are several varieties of terpene structures, among which terpenes have an isoprene moiety, this type of terpene can be easily polymerized by radical polymerization reaction [10]. There are also cyclic terpenes with an alcohol or ketone function that can also be modified to give access to bio-sourced

polymers [11, 12].

It is within this framework that our work aims to achieve thermoplastic methacrylic polymers by radical polymerization using the terpene of camphor as a key intermediate (Scheme 1).



**Scheme 1:** Diagram summarizes the stages of our work.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materials and Methods

#### 2.1.1. Extraction of *Artemisia arborescens* essential oil

Aerial part of *Artemisia arborescens* plant was harvested in Nedroma locality in the north-west Tlemcen (Algeria). Relative GPS coordinates of the station are 35°00'48"N latitude, 1°44'52"W longitude and 355 m the altitude in relation to the sea level. Essential oil was obtained by hydrodistillation for 3 h using Clevenger-type apparatus. Then stored in sealed glass bottles at 4-5 °C.

#### 2.1.2. Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

The GC-MS analysis was carried with same conditions described as those of GC method, using a Perkin-Elmer Turbomass detector (quadrupole), coupled to a Perkin-Elmer Autosystem XL, equipped with the fused-silica capillary columns Rtx-1 (ion source temperature 230 °C; energy ionization 70 eV). EI mass spectra were acquired over the mass range 35-350 Da (scan time 1 s).

#### 2.1.3. RAMAN spectroscopy and <sup>1</sup>H NMR

All NMR experiments were performed at 25 °C on a Bruker Advance 400 spectrometer equipped with a Bruker 5mm BBFO probe and a gradient amplifier, which provides a z-direction gradient strength of up to 47.5 G/cm. The temperature was maintained constant within ± 0.1 °C using the BCU 05 unit.

Raman spectra of the polymer were measured using a HORIBA LABRAM HR Raman spectrometer operated in single spectrograph mode with a holographic dispersive grating of 600 grooves/mm.

The samples were analyzed in the back-scattering mode on the microscope stage of an Olympus confocal microscope attached to the spectrometer using a long working distance 50× objective. The detector used was a liquid nitrogen cooled charge coupled device Symphony IGA detector.

A 663 nm holographic notch filter was used to remove the Rayleigh-scattered light.

The entrance slit width was 100 μm giving a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> in the range between 100 and 5000 cm<sup>-1</sup>. Repeated acquisitions using the highest magnification were accumulated to improve the signal to noise ratio in the spectra. Spectra were calibrated using the 520.5 cm<sup>-1</sup> line of a silicon wafer.

### 2.2. Chemical modification of camphor

The splitting of the essential oil to obtain camphor was performed with a silica gel chromatography column using a mixture between pentene and ether solvents.

The reduction of camphor to isborneol was carried out by sodium borohydride in the presence of methanol (figure 1).

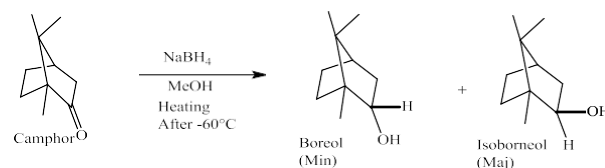


Figure 1: Reduction of camphor to isborneol.

### 2.3. Synthesis of the monomer

The isbornyl was mixed in the presence of triethylamine and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution and cooled to 0 °C in an ice bath. The mixture was degassed with nitrogen, the acryloyl chloride was added dropwise. Upon complete addition, the mixture was stirred for 1 h at 0°C and then brought to room temperature and stirred for 24 h. The product was purified by liquid-liquid extraction (figure 2).

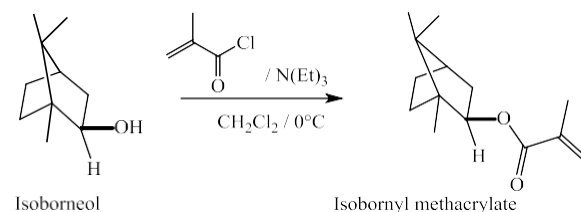


Figure 2: Esterification of isborneol to isbornyl methacrylate.

### 2.4. Synthesis of methacrylic polymer

Poly (isbornyl methacrylate) was synthesized from isbornyl methacrylate by radical polymerization using AIBN as an initiator, under nitrogen atmosphere at 80°C under stirring for 6h (figure 3).

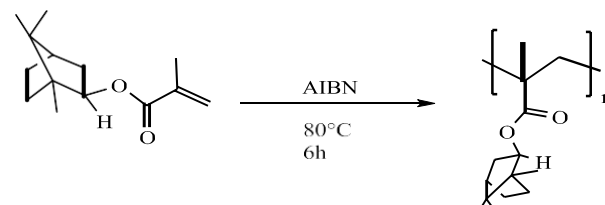


Figure 3: Polymerization of Isbornylmethacrylate.



camphor as a carbon-based terpene to synthesize an 80% bio-resourced carbon methacrylic monomer.

### References:

[1] Liu R, Zheng J, Guo R, Luo J, Yuan Y, Liu X. Synthesis of new biobased antibacterial methacrylates derived from tannic acid and their application in UV-cured coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53:10835-40.

[2] Siracusa V, Blanco I. Bio-polyethylene (Bio-PE), Bio-polypropylene (Bio-PP) and Bio-poly(ethylene terephthalate)(Bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers* 2020;12:1641.

[3] Goyal S, Lin F-Y, Forrester M, Henrichsen W, Murphy G, Shen L, et al. Glycerol ketals as building blocks for a new class of biobased (meth)acrylate polymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021;9:10620-9.

[4] Le Nôtre J, Witte- van Dijk SC, van Haveren J, Scott EL, Sanders JP. Synthesis of bio- based methacrylic acid by decarboxylation of itaconic acid and citric acid catalyzed by solid transition- metal catalysts. *ChemSusChem* 2014;7:2712-20.

[5] Valencia L, Kumar S, Jalvo B, Mautner A, Salazar-Alvarez G, Mathew AP. Fully bio-based zwitterionic membranes with superior antifouling and antibacterial properties prepared via surface-initiated free-radical polymerization of poly(cysteine methacrylate). *Journal of Materials Chemistry A* 2018;6:16361-70.

[6] Zheng J, Suh S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nature Climate Change* 2019;9:374-8.

[7] Stamm A, Tengdelius M, Schmidt B, Engström J, Syrén P-O, Fogelström L, et al. Chemo-enzymatic pathways toward pinene-based renewable materials. *Green Chemistry* 2019;21:2720-31.

[8] Firdaus M, Montero de Espinosa L, Meier MA. Terpene-based renewable monomers and polymers

via thiol-ene additions. *Macromolecules* 2011;44:7253-62.

[9] Wilbon PA, Chu F, Tang C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular rapid communications* 2013;34:8-37.

[10] Yao K, Tang C. Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond. *Macromolecules* 2013;46:1689-712.

[11] Winnacker M, Rieger B. Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential. *ChemSusChem* 2015;8:2455-71.

[12] Sainz M, Souto J, Regentova D, Johansson M, Timhagen S, Irvine DJ, et al. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry* 2016;7:2882-7.

## ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN SYSTEME HYBRIDE A BASE DE POLY (ACIDE LACTIQUE) ET MONTMORILLONITE NON MODIFIEE

**Salih Chaoui<sup>1</sup>, Dalila Smail<sup>2</sup>, Nour El-Houda Belkham<sup>1</sup>, Djafer Benachour<sup>1</sup>, Jean-Marc Lefebvre<sup>3</sup>**

*(1) Département de génie des procédés, Faculté de technologie,  
Université Farhet Abbes, Sétif*

*(2) Département de Chimie industrielle, faculté des sciences et, de technologie,  
Université Mohamed Khider- Biskra*

*(3) Unité Matériaux et Transformations UMET- Université de Lille1  
Email : ( salihachaoui@yahoo.fr)*

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans le contexte socioéconomique actuel en quête de développement durable qui se traduit dans le domaine des matériaux polymères, par un effort considérable en matière de recherche et de développement de matériaux issus de ressources renouvelables comme poly(acide lactique), les poly(hydroxybutyrates) ou les matériaux à base d'amidon. La mise au point de nouveaux matériaux « verts » est en outre motivé, de point de vue économique, par une « crise des ressources fossiles » prévue dans les dix à vingt prochaines années, période durant laquelle la demande sera supérieure à l'offre comme le prévoient les analystes, ce qui engendrera une forte augmentation du prix du pétrole, matière première de la majorité des polymères de commodités utilisés à l'heure actuelle.

Ce travail est focalisé sur l'étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés mécaniques de nanocomposite à matrice poly(acide lactique) (PLA) et renfort de montmorillonite non traitée (MMT). Cette argile non modifiée est incorporée par mélange dans le fondu en utilisant le procédé d'injection d'eau sous haute pression. L'objectif de l'utilisation de l'argile non modifiée est de diminuer le coût de la technologie des nanocomposites en évitant l'étape de l'organo-modification de la montmorillonite

Mots-clés : nanocomposites, montmorillonite non modifiée, ressources renouvelables, PLA.

### 1. INTRODUCTION

De par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique est augmentée intensivement ces dernières années. Ainsi, au moins 50% des produits agro-alimentaires sont emballés dans un matériau plastique. Néanmoins, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination en fin de vie. Aujourd'hui ces matières représentent environ 30% du volume des déchets solides municipaux, en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre.

De ce fait, de nouveaux matériaux d'emballage respectueux de l'environnement ont été développés, appelé « éco-emballages ».

Le polyacide lactique est l'un des candidats les plus prometteurs. De plus le PLA a des propriétés mécaniques très correctes et peut être envisagé comme remplaçant du polyéthylène téréphtalate qui

est très largement utilisé dans l'industrie alimentaire[1].

Le travail de cette partie est focalisé sur l'étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés mécaniques de nanocomposite à matrice d'acide polylactique (PLA) et renfort de montmorillonite non traitée (MMT). Cette argile non modifiée est incorporée par mélange dans le fondu en utilisant le procédé sous brevet (DSM) d'injection d'eau sous haute pression. L'objectif de l'utilisation de l'argile non modifiée est de diminuer le coût de la technologie des nanocomposites en évitant l'étape de l'organo-modification de la montmorillonite

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 4042D. Il possède 43% DE D-isomère, une masse molaire moyenne en nombre de 16000g/mol et un indice de polydispersité de 1.6.

L'argile a également été commandée auprès de la

société SOUTHERN CLAY PRODUCT sous la référence cloisiteNa+. Cette argile est non modifiée, c'est à dire qu'elle n'a pas subi d'échange vationique, mais lavée et purifiée pour retirer les traces de silice

les nanocomposites sont élaborés par extrusion en utilisant le procédé d'injection d'eau développé à Louvain la neuve [113]. Deux échantillons ont été retenus pour une ré-extrusion dans une extrudeuse bavis a différents temps de séjour. Les échantillons sont : du PLA pur sans injection d'eau (PLA-0) et du nanocomposite à 4% d'argile non modifiée obtenu par le procédé d'injection d'eau sous hautes pressions (PLA-4-eau).

Nous avons extrudé les échantillons (préalablement séchés) préparés en premier lieu par le procédé d'injection d'eau obtenus par une micro-extrudeuse bavis dsm 15. De faible quantité (~12g) sont exigés en utilisant cet extrudeuse.

les mélanges ont été effectués en utilisant les paramètres suivants :

Vitesse de rotation	50 tr/min
Température de mélange	180°C
Temps de séjour	10, 15, 20 min
Atmosphère	inerte (flux d'azote)

Tableau 1: Conditions opératoires d'extrusion de nanocomposites

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure 1 présente les profils de DRX des nanocomposites PLA-4-eau préparés à différents temps de séjour, enregistrés la tranche du film. Le pic (001) de la montmorillonite apparait distinctement sur le tracé DRX suivant la tranche pour tous les films de PLA-4-eau (figure.IV.2.). Sa position à  $2\theta=5^\circ$  équivaut à une distance interfoliaire de  $d_{001}=17,65\text{\AA}$ .

Le pic caractéristiques (001) de la montmorillonite ne présente aucun déplacement ni élargissement en fonction du temps de séjour en micro-extrusion

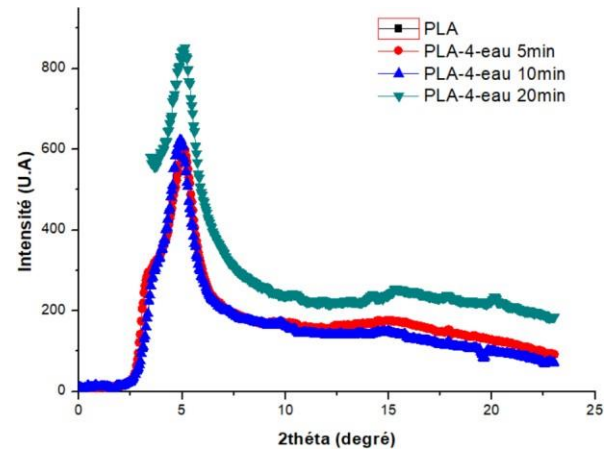


Figure 1 : Diffractogrammes RX vu sur la tranche des films de nanocomposite PLA-4-eau préparés à différents temps de séjour en micro-extrudeuse

Les figures 2 et 3 présentent l'évolution de la contrainte et la déformation nominale à la rupture des échantillons de PLA-0 et PLA-4-eau en fonction du temps de séjour dans l'extrudeuse. On peut constater que ces deux grandeurs mécaniques du nanocomposite PLA-4-eau sont supérieures à celles du PLA-0 pour les trois temps de séjour étudiés. Un cisaillement du PLA-0 dans l'extrudeuse pendant 20min provoque une chute de 20MPa pour la contrainte à la rupture et de 120% pour la déformation à la rupture. L'ajout de 4% d'argile à ce dernier échantillon provoque une grande amélioration de ces propriétés mécaniques, donc une augmentation est de l'ordre de 15MPa dans la contrainte nominale et 150% dans la déformation nominale. Contrairement à l'allongement à la rupture des thermoplastiques pour lesquels l'ajout de l'argile a tendance à le diminuer [1,2]. Le nanocomposite PLA-4-eau 20 min a montré une amélioration de cette grandeur mécanique.

L'amélioration observée pour notre matériau semble être du deux explications :

La nature hygroscopique de l'argile peut favoriser la rétention d'eau qui est susceptible de plastifier la nature du PLA. Mais on n'a pas observé de modification significative de la Tg du PLA dans le nanocomposite, ce qui exclue cette hypothèse.

L'autre hypothèse est que des feuillets exfoliés peuvent réduire la densité

d'enchevêtrements des macromolécules dans le nanocomposite par rapport au PLA non chargé ce qui traduit par une déformation plus élevée. La Figure IV.26 montre schématiquement le phénomène des enchevêtrement induit par les feuillets d'argiles. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les nanocomposites en raison de la grande surface spécifique des nanocharges [3].

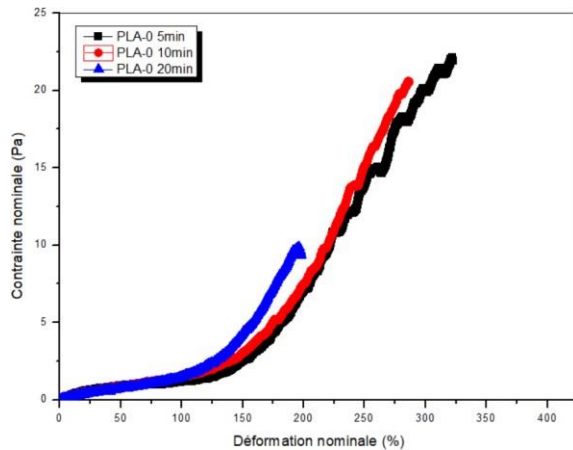


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-0 obtenus à 75°C avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}S^{-1}$

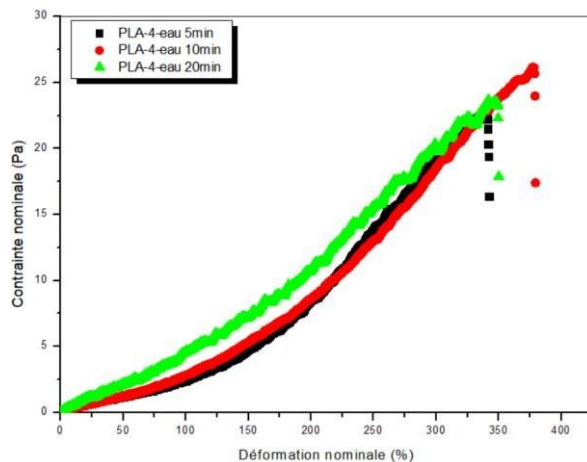


Figure 3 : Courbes contrainte-déformation pour différents temps de séjour en micro-extrudeuse des films de PLA-4-eau obtenus à 75°C avec une vitesse de déformation initiale de  $10^{-2}S^{-1}$ .

#### 4. Conclusion

L'objectif de la seconde partie est d'étudier la relation structure-propriété des films PLA-0 obtenus sans injection d'eau et les films du nanocomposite à 4% de montmorillonite non modifiée obtenu par extrusion avec injection d'eau sous haute pression PLA-4-eau, préparés à différents temps de séjour dans la micro-extrudeuse (5, 10, et 20 min).

L'analyse structurale a montré une dispersion homogène et formation d'une structure principalement intercalée.

L'étude des propriétés mécaniques a montré que la déformation du PLA nanocomposite au-delà de  $T_g$  est supérieure à celle du PLA pur. Ceci peut être dû à la formation de cristaux qui aura lieu dès le début de la déformation à cause de la cristallisation induite. Le nanocomposite ne semble pas sensible au temps de séjour contrairement au PLA pur. La présence de nanocharge semble protéger ou masquer la dégradation. L'ajout de 4% d'argile provoque une grande amélioration des propriétés mécaniques. Une augmentation est de l'ordre de 15MPa dans la contrainte nominale et 150% dans la déformation nominale. Contrairement à l'allongement à la rupture des thermoplastiques pour lesquels l'ajout de l'argile a tendance à le diminuer. Le nanocomposite PLA-4-eau 20 min a montré une amélioration de cette grandeur mécanique. L'amélioration observée peut être dû aux feuillets exfoliés qui peuvent réduire la densité d'enchevêtrements des macromolécules dans le nanocomposite par rapport au PLA non chargé ce qui traduit par une déformation plus élevée.

#### Références

- [1] Naishun G, Mengen Z, Sijing L, Jiahui H, Zhaoying Wand C Z (2022) Stereocomplexation Reinforced High Strength Poly(L-lactide)/Nanohydroxyapatite Composites for Potential Bone Repair Applications , polymres 14: 645
- [2] Lee DC, Jang L W(1996) Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization, J.Appl. Polym.Sci 61: 1117-1122
- [3] Noh M W, Lee DC(1999)S ynthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization, Polym. Bul 42: 619-626.
- [4] Ibanes C, David L, De Boissieu M, Seguela R., Epicier T., Robert G (2004) Structure and Mechanical Behavior of Nylon-6 Fibers Filled with Organic and Mineral Nanoparticles. I. Microstructure of Spun and Drawn Fibers, J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phy 42 : 3876–3892.

## Effect of fiber content on properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) / Agave fibers (AF) biocomposites

Celia Idres<sup>1,2</sup>, Mustapha Kaci<sup>1</sup>, Nadjet Dehouche<sup>1</sup>, Carole Iainé<sup>2</sup>, Stéphane Bruzard<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA), Université de Bejaia, 06000, Algeria

<sup>2</sup> Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL), UMR CNRS 6027, Université de Bretagne-Sud, Rue Saint Maudé, 56321, Lorient Cedex France

E-mail : [celia.idres@univ-bejaia.dz](mailto:celia.idres@univ-bejaia.dz)

**Abstract:** Elaboration of new bio-based and biodegradable composites of improved properties is an interesting way to achieve a sustainable materials production. In this work, biocomposites made of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) reinforced with Agave fibers (AF) are elaborated by melt compounding. The effect of AF incorporated at various fiber content ratios, i.e., 10, 20 and 30 wt% on thermal stability and tensile properties is investigated. The results show that the addition of AF provides a good reinforcing effect on the PHBHHx biocomposites. However, the thermal stability slightly decreases compared with the neat polymer. The study highlights the potential use of AF as reinforcement in the PHBHHx biocomposite materials.

**Keywords:** biocomposites, PHBHHx, Agave fibers, fiber content, thermal stability, tensile properties

## 1. INTRODUCTION

Biodegradable biocomposites based on biopolymers and natural fibers have recently drawn a lot of interest [1]. In fact they can be used in a variety of industrial applications, including automotive, biomedical, and food industries, owing to their significant properties advantages [2]. In this context, many authors have highlighted their performances in terms of mechanical, thermal and barrier properties in addition to their biodegradation [3,4]. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are bacterial polyesters that attracted a lot of attention because of their wide array of properties, which are similar to those of polyolefins[5,6]. Among them, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) is a random block copolymer, that outperforms other PHAs due to its ease of processability [7]. However, its high cost and lack of stiffness limit its applications [8]. In this regard, several works were devoted to the enhancement of its properties by combining it with different fillers[9–11]. Natural fibers extracted from the Agave plant leaves (AF) possess interesting mechanical properties [12,13] but the literature dealing with their use in polymeric matrices is rather scarce. Therefore, the current study aims at investigate the effect of fiber loading ratio,

i.e., 10, 20, and 30% on thermal stability and tensile properties of PHBHHx-AF biocomposites.

## 2. EXPERIMENTAL PART

### 2.1. Materials used

poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) with 11 mol % of (hydroxyhexanoate HHx) was purchased from Kaneka Corp. under the trademark Aonilex X151A (melting temperature = 130°C and density = 1.19 g. cm<sup>-3</sup>). Agave fibers were extracted by water retting following the procedure described by Mannai et al.[14] and used without any prior surface treatment.

### 2.2. Samples preparation

PHBHHx-based biocomposites were prepared by melt compounding using a twin- screw extruder, Model DSM Xplore at 145°C and 60 rpm according to Table 1: Code and fibers content ratio of neat PHBHHx and and PHBHHx-based biocomposites., which summarizes the code and composition of the samples

Table 1: Code and fibers content ratio of neat PHBHHx and and PHBHHx-based biocomposites.



Code	PHBHHx	AF
	(wt%)	(wt%)
PHBHHx	100	0
PHBHHx-AF10	90	10
PHBHHx-AF20	80	20
PHBHHx-AF30	70	30

### 2.3. Characterization techniques

#### 2.3.1. Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA experiments were performed using a thermal analyzer (Setaram TGDTA 92-10) with a heating rate of  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  in the temperature range starting from 20 to  $600^{\circ}\text{C}$ , under a nitrogen flow.

#### 2.3.2. Tensile measurements

Tensile tests were carried out under static conditions at  $23^{\circ}\text{C}$  and 50% relative humidity and a cross-head speed of  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , according to ISO 527 with the MTS Synergie RT1000 testing apparatus.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Thermal stability

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out in order to investigate the effect of different fiber content ratio on the thermal stability of PHBHHx biocomposites. TGA thermograms are shown in (Figure 1). Starting from  $254^{\circ}\text{C}$ , PHBHHx presents a single step degradation with nearly no residue. This is due to the random cleavage of ester linkages to form vinyl ester and carboxyl groups[15]. After adding AF, the onset degradation temperature shifts toward lower temperatures by around  $10^{\circ}\text{C}$ , whatever the fiber content ratio indicating that the fibers the thermal degradation. Furthermore, thermograms of PHBHHx-based biocomposites, exhibit a second degradation step around  $288^{\circ}\text{C}$ , which is assigned to the decomposition of cellulose contained in the fibers. This is in agreement with the literature data [16,17].

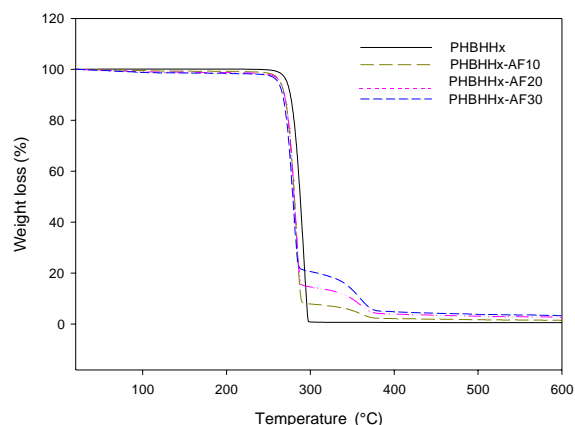


Figure 1: TGA curves of PHBHHx and PHBHHx-based biocomposites.

### 3.2. Tensile behavior

To evaluate the effect of the fiber content ratio on the mechanical properties of PHBHHx-based biocomposites tensile measurements were carried out. Figure 2: *Stress-strain curves* of neat PHBHHx and PHBHHx-based biocomposites shows representative stress-strain curves of PHBHHx and its biocomposites. From the curves, a drastic reduction in tensile strength and nominal strain at break is observed. In fact, the tensile strength decreases from about 18,20 MPa for PHBHHx to 11,36 MPa when filled at 10 wt%. Nevertheless, it is interesting to note that the decrease is less pronounced at 20 and 30 wt% fiber content, i.e., 8.74 and 8.60 MPa, respectively. On the other hand, Young's modulus increases proportionally to the fiber ratio, taking its highest value at 1659 MPa for PHBHHx-AF30. This indicates a stiffening effect of the filler on the PHBHHx-based biocomposites. The results indicate that incorporating Agave fibers at a high content, i.e., 30 wt% has a beneficial reinforcing effect on the neat polymer even if the ductility is somewhat reduced, which is consistent with the data reported by Torres-Tello et al.[18] for PHB and PHBV.

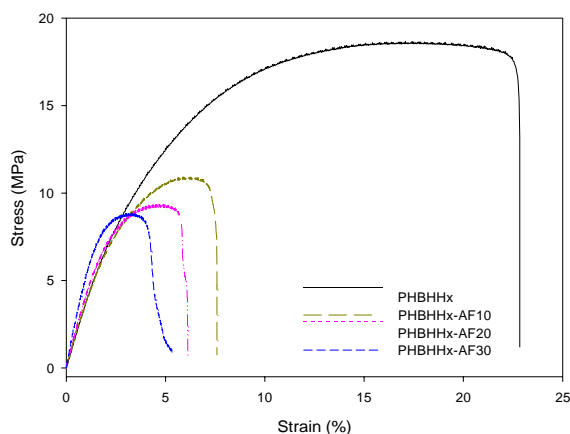


Figure 2: Stress-strain curves of neat PHBHHx and PHBHHx-based biocomposites.

#### 4. CONCLUSION

In this work PHBHHx-AF biocomposites were prepared at different AF content, i.e., 10, 20 and 30 wt. %. Addition of Agave fibers (AF) at different ratios to the PHBHHx, led to a little decrease in thermal stability, remaining however well above the processing temperature. Moreover, the tensile tests indicated the efficiency of the fibers to improve the mechanical performances of the polymer by providing greater stiffness. In light of the foregoing findings, a further in-depth examination of the characteristics of the developed biocomposites is necessary.

#### References

- [1] Bharath, K. N., Basavarajappa, S. 2016. Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: a review. *Science and Engineering of Composite Materials*. 23:123–133.
- [2] Al-Oqla, F. M., Sapuan, S. M. 2014. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*. 66:347–354.
- [3] Cheung, H., Ho, M., Lau, K., Cardona, F., Hui, D. 2009. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Composites Part B: Engineering*. 40:655–663.
- [4] Reddy, T. R. K., Kim, H.-J., Park, J.-W. 2016. Renewable biocomposite properties and their applications. *Composites from renewable and sustainable materials, InteTech, Croatia*:177–197.
- [5] Zembouai, I., Bruzaud, S., Kaci, M., Benhamida, A., Corre, Y. M., Grohens, Y., Lopez-Cuesta, J.-M. 2014. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior. *Journal of Polymers and the Environment*. 22:131–139.
- [6] Dehouche, N., Kaci, M., Idres, C., Bruzaud, S. 2021. Filler Content Effect on Water Uptake and Thermal Stability of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyhexanoate)/Microcrystalline Cellulose Biocomposites. In *Macromolecular Symposia*, Vol. 396., p 2000233.
- [7] Valentini, F., Dorigato, A., Rigotti, D., Pegoretti, A. 2019. Polyhydroxyalkanoates/Fibrillated Nanocellulose Composites for Additive Manufacturing. *Journal of Polymers and the Environment*. 27:1333–1341.
- [8] Giubilini, A., Sciancalepore, C., Messori, M., Bondioli, F. 2021. Valorization of oat hull fiber from agri-food industrial waste as filler for poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 23:402–408.
- [9] Giubilini, A., Siqueira, G., Clemens, F. J., Sciancalepore, C., Messori, M., Nystrom, G., Bondioli, F. 2020. 3D-Printing Nanocellulose-Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Biodegradable Composites by Fused Deposition Modeling. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8:10292–10302.
- [10] Zini, E., Focarete, M. L., Noda, I., Scandola, M. 2007. Bio-composite of bacterial poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers. *Composites Science and Technology*. 67:2085–2094.
- [11] Vandewijngaarden, J., Wauters, R., Murariu, M., Dubois, P., Carleer, R., Yperman, J., D’Haen, J., Ruttens, B., Schreurs, S., Lepot, N. 2016. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/organomodified montmorillonite nanocomposites for potential food packaging applications. *Journal of Polymers and the Environment*. 24:104–118.
- [12] Hulle, A., Kadole, P., Katkar, P. 2015. Agave americana leaf fibers. *Fibers*. 3:64–75.
- [13] Chaabouni, Y., Drean, J.-Y., Msahli, S., Sakli, F. 2006. Morphological characterization of individual fiber of Agave americana L. *Textile research journal*. 76:367–374.

- [14] Mannai, F., Elhleli, H., Ammar, M., Passas, R., Elaloui, E., Moussaoui, Y. 2018. Green process for fibrous networks extraction from *Opuntia* (Cactaceae): Morphological design, thermal and mechanical studies. *Industrial crops and products*. 126:347–356.
- [15] Hassaini, L., Kaci, M., Touati, N., Pillin, I., Kervoelen, A., Bruzaud, S. 2017. Valorization of olive husk flour as a filler for biocomposites based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Effects of silane treatment. *Polymer Testing*. 59:430–440.
- [16] Berthet, M.-A., Angellier-Coussy, H., Machado, D., Hilliou, L., Staebler, A., Vicente, A., Gontard, N. 2015. Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging. *Industrial Crops and Products*. 69:110–122.
- [17] Gregorova, A., Hrabalova, M., Kovalcik, R., Wimmer, R. 2011. Surface Modification of Spruce Wood Flour and Effects on the Dynamic Fragility of PLA/Wood Composites. *Polymer Engineering and Science*. 51:143–150.
- [18] Torres-Tello, E. V., Robledo-Ortíz, J. R., González-García, Y., Pérez-Fonseca, A. A., Jasso-Gastinel, C. F., Mendizábal, E. 2017. Effect of agave fiber content in the thermal and mechanical properties of green composites based on polyhydroxybutyrate or poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *Industrial Crops and Products*. 99:117–125.

## MAGNETIC ADSORBENT BASED ON CARBOXYMETHYL CELLULOSE FOR METHYLENE BLUE UPTAKE FROM AQUEOUS MEDIA

Tayeb Benhalima<sup>1,2</sup>, Amina Sadi<sup>1</sup>, Hafida Ferfera-Harrar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Material Polymer Laboratory, Department of Macromolecular Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB) Algiers, Algeria

<sup>2</sup> Unité de Recherche en Analyse et Développement Technologique en Environnement (UR-ADTE). Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques, BP 384, Bou-Ismaïl CP 42004, Tipaza, Algeria.

tayeb4647@yahoo.fr

### Abstract

This work focuses on the synthesis of magnetic nanocomposite adsorbent of cross-linked carboxymethyl cellulose (CMC)/Dextran sulfate (DS) as matrix (M0-C/D0.5) and by encapsulating oxide iron (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles at 40 wt.% (M0.4-C/D0.5) using ionotropic gelation method. The adsorption performances of the beads were then inspected for methylene blue (MB) dye as a model of persistent pollutant. Various analytical techniques FTIR, SEM/EDX, NanoSEM, XRD, TGA, and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the milligels and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> additive. A porous structure was observed and more thermal stability was obtained by adding nanoparticles. Moreover, the nanocomposite beads exhibited a superparamagnetic property, thus facilitating their separation during recycling by an external magnetic field.

The removal efficiency of MB dye from solutions was evaluated by varying the different parameters influencing this process. The experimental data of the adsorption process were more described by the pseudo second order kinetic model controlled by chemisorption via notably electrostatic interactions between the cationic dye and the anionic groups of the adsorbents. The adsorption isotherms fitted well to Langmuir model, from which the maximum equilibrium capacity of the magnetic beads (331 mg g<sup>-1</sup>) was slightly reduced with respect to that of the virgin matrix (384 mg g<sup>-1</sup>). Besides, the fabricated adsorbent exposed also better reusability for five adsorption/desorption repetitive cycles with highly removal efficiency. In addition, the reusability of the adsorbents was studied for five adsorption/desorption cycles. with highly adsorption properties. The gained results imply that the magnetic nanocomposite could be applied as effective and reusable adsorbent for cationic dye removal and as a potential adsorbent for the environmental remediation.

**Keywords:** carboxymethyl cellulose, hydrogels, magnetic nanoparticles, dye adsorption.

### 1. INTRODUCTION

In recent years, climate change, the growth of the human population and the insufficiency of water resources have made the remediation of polluted water an urgent necessity [1]. Among the organic or inorganic pollutants, dyes are considered to be the most dangerous even if they are most often present in trace amounts, due to their highly toxic and carcinogenic character and their non-degradable and persistent nature [2]. In front of this critical situation, many water treatment methods are used for the dyes removal from wastewater. They include physical, chemical and biological processes. Among these processes, adsorption is considered to be one of the best alternative and economically attractive methods for wastewater treatment due to its convenience, ease of use, the simplicity of its design and its effectiveness. Various types of adsorbent have been developed for the removal of dyes present in water such as clays, activated carbon, natural and synthetic

polymers [3].

Adsorbents separating from the purified medium is one of the major problem in water treatment technology. Tedious filtration and centrifugation steps using energy-intensive pumping are often required to speed up the passage of liquid through filters. One of the ways being studied to develop magnetic adsorbents from hydrogel beads is to encapsulate magnetic nanoparticles within networks [4]. The desired magnetic properties of these hydrogel beads give them the advantage of being magnetically separated from the effluent to be treated.

The current work presents two environmental aspects in response to ecological concerns: on the one hand, it is part of a trend towards non-food valorization of agro-polymers, which are low cost and available, to develop materials such as polysaccharides-based hydrogels. On the other hand, the implementation of these materials as bioadsorbents in the treatment of polluted water. So, the aim of this study was to

develop adsorbents materials that could be integrated into an industrial scale water treatment sector. In a first step, we synthesized magnetic iron oxide nanoparticles by the coprecipitation method that served, subsequently, to prepare magnetic hydrogel nanocomposite based on cross-linked carboxymethyl cellulose (CMC)/Dextran sulfate (DS) matrix network. The influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the physico-chemical proprieties were of the developed magnetic beads investigated. Their aptitude for the adsorption of MB dye as a cationic pollutant model was tested under several studied adsorption-controlling factors.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materials

Sodium carboxymethyl cellulose (CMC) 2500–6000 cps, sodium dextran sulfate (DS) Mw 7–20 kDa, were purchased from Sigma Aldrich. NaCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, sodium ndodecyl sulfate (SDS) and methylene blue (MB) were purchased from Sigma–Aldrich. FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O were obtained from MERCK. Other chemicals were of analytical grades and were used as received.

### 2.2. Preparation of magnetic beads

The synthesis of magnetic nanocomposite beads is given below. Aqueous mixture was prepared by dissolving required amount of CMC, DS and 0.2% of SDS surfactant in NaCl solution under vigorous stirring. After that, appropriate amounts of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles initially synthesized was added to the previous mixture and keep under mechanical stirring for 1 h. The viscous mixture was extruded in the form of droplets into aqueous solution of Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O and the obtained beads were left overnight. Then, beads were collected by an external magnet, washed with double distilled water, and finally dried in oven at 60 °C.

### 2.3. Adsorption studies

Batch adsorption experiments were carried out at room temperature. Typically, 25 mg of hydrogel beads were dispersed in 25 ml of dye solution and stirred at 200 rpm on an orbital shaker. After adsorption, the magnetic beads were collected using a magnet and the remaining concentration of MB was evaluated using a UV spectrophotometer at 664 nm.

The adsorption capacity and the removal efficiency R (%) were calculated using the following Eqs. (1) and (2), respectively:

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

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

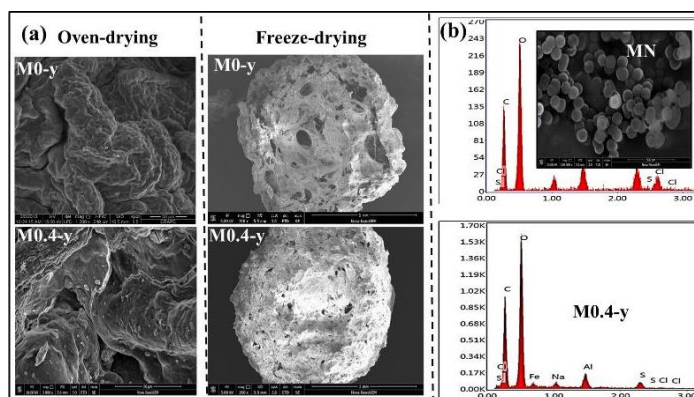
Where  $q_t$  is the adsorption capacity at time  $t$ ,  $m$  is the weight of the adsorbent (g) and  $V$  is the volume of the solution (L).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Structural and textural characterization

Magnetic nanocomposite and free-matrix hydrogels were formed instantaneously upon contact with the Al<sup>3+</sup> cross-linking agent solution. the nanocomposite beads show a similar texture to that of free-matrix M0-C/D0.5, with millimetric sizes.

The SEM micrographs of MN nanoparticles, magnetic beads and the virgin matrix are grouped in **Fig. 1**. As shown from **Fig. 1b**, the nanoparticles are spherical with equivalent dimensions and a rough surface structure.

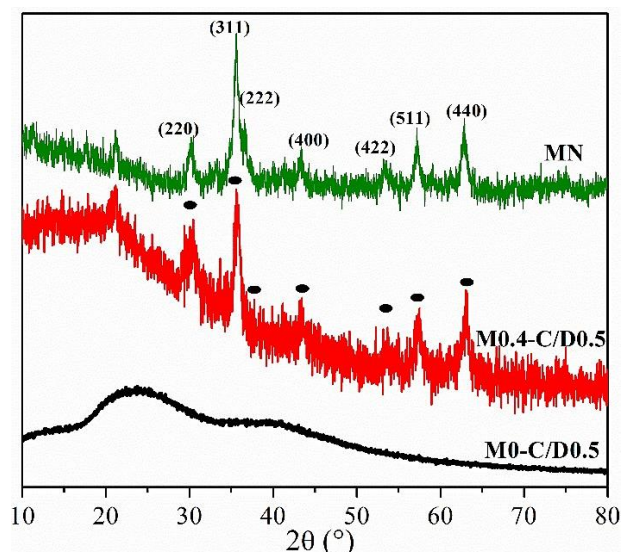


**Fig. 1.** (a) SEM micrographs of the beads and the magnetic nanoparticles as insert (b) EDX patterns.

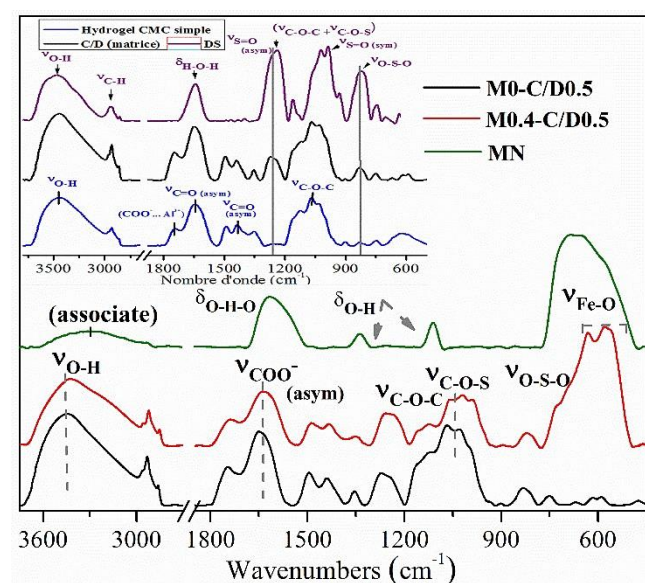
From the SEM micrographs of the beads shown in **Fig. 1a**, it appears obvious that the surfaces morphology of the nanocomposite beads is different to that of the matrix. Indeed, the beads which have undergone drying in the oven have relatively rough and tight external surfaces. However, the surfaces of their cross sections taken after freeze drying clearly show cavities and interstices with an interconnected microporous structure. This relatively porous structure could be suitable to increase their specific surface, and so improve their adsorption capacity for dye [5]. Besides, the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> within the magnetic beads was confirmed by EDX (**Fig. 1b**).

From **Fig. 2**, the XRD patterns of the nanocomposite clearly show the highly crystalline peaks of magnetite from the prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

**Fig. 3** regroups FTIR spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, CMC/DS free-matrix and its nanocomposite. The unloaded hydrogel M0-C/D0.5 spectrum exhibits mainly bands at 3465 cm<sup>-1</sup> due to νO-H, at 1644 and 1435 cm<sup>-1</sup> ascribed to νC=O asymmetric and symmetric of COO<sup>-</sup> groups, respectively, at 1260 and 830 cm<sup>-1</sup> due to asymmetric νS=O of ester sulfate and symmetric νCO-S of C-O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups [6]. The formation of the hydrogel is evidenced by the shift of νC=O band and the appearance of an additional peak at 1730 cm<sup>-1</sup> due to electrostatic interactions between the COO<sup>-</sup> and Al<sup>3+</sup> groups [1,2,7].



**Fig. 2.** XRD patterns of magnetic nanoparticles, free hydrogel and its nanocomposites.



**Fig. 3.** FTIR spectra of free hydrogel, MN, and its nanocomposite.

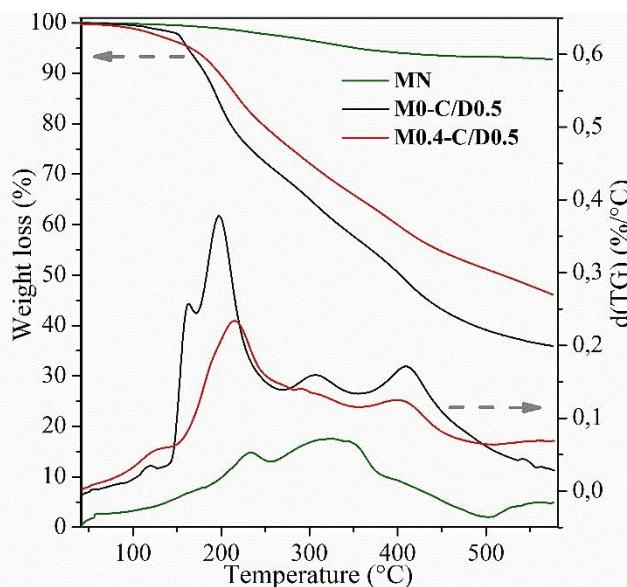
From the spectra of the nanocomposite, the presence of MN is highlighted by displacement of some characteristic peaks of the CMC/DS system [8].

From **Tab. 1** which groups the magnetic parameters, the values of Mr and of coercivity Hc almost zero for magnetic nanoparticles and hydrogel beads testify superparamagnetic behavior [9]. These results suggest that the magnetic beads have relatively good magnetic intensity and are easily separated from the dye solution by an external magnetic field after adsorption.

**Tab. 1.** Magnetic parameters of MN nanoparticles and corresponding nanocomposite beads.

Sample	Ms (emu g <sup>-1</sup> )	Mr (emu g <sup>-1</sup> )	Hc
MN	57,47	0,92	11,79
M0.4-y	26,52	0,61	12,58

TGA analysis (**Fig. 4**) reveals that the presence of the magnetic nanoparticles entrapped within matrix lead to an improvement in the thermal stability of the nanocomposite [10].

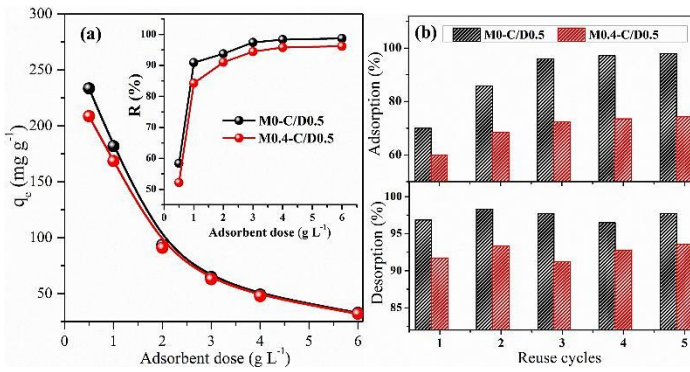


**Fig. 3.** TGA thermograms of free hydrogel, MN nanoparticles and its nanocomposites.

### 3.2. MB dye adsorption studies

The adsorption data are obtained at room temperature and by varying the different parameters affecting this process. As can be seen in **Fig. 5a**, the removal efficiency R (%) increases rapidly with increasing adsorbent dose until reaching a maximum at 1 g L<sup>-1</sup>, reflecting saturation of the adsorption sites [1].

The kinetic study curves are shown in **Fig 6**. It is clear that adsorption occurs in three stages for all the adsorbents: it increases rapidly and then slows down until it reaches a maximum at 6h for both virgin matrix and M0.4-C/D0.5 beads, beyond which no significant increase was observed. The last step indicates the saturation of the active sites by the dye molecules.



**Fig. 5.** (a) Effect of adsorbent dose on MB adsorption

(b) Adsorption performance of milligels in five adsorption/desorption cycles.

The kinetic pseudo-first order (**Eq. 3**) and the pseudo-second order model were applied (**Eq. 4**) [1- 3].

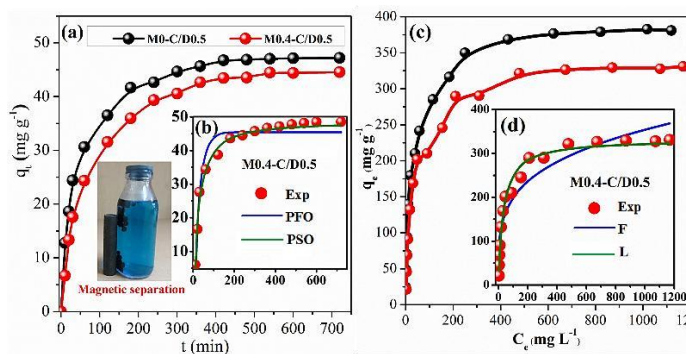
$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2q_{e2}^2t}{(1 + q_{e2}k_2t)} \quad (4)$$

where,  $q_e$  and  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) denote the amount of

adsorbed MB on adsorbents at equilibrium and at time  $t$  (min), respectively.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

refer to the rate constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order models, respectively.



**Fig. 6.** (a,c) Kinetic and isotherm curves (b,d) fitting of experimental data.

As can be seen in **Fig 6b**, the PSO fitting ( $q_{e2}$ ) are close to the experimental data, indicating that the pseudo-second order model is the most appropriate to describe the adsorption of MB on our materials.

The effect of  $C_0$  variation on the equilibrium adsorption capacity was examined and the obtained data are shown in **Fig. 6c**. For all adsorbents, the increase in initial  $C_0$  of MB leads to an appreciable increase in its adsorbed quantity until reaching equilibrium. At low concentrations, MB molecules are adsorbed randomly by the active sites on the surface of the adsorbents. However, at higher values, the driving force due to the concentration gradient is stronger [1], which enhances adsorption for MB. Description of the adsorption isotherms was performed according to the Freundlich (**Eq. 5**) and Langmuir (**Eq. 6**) models [1,2]. The corresponding parameters are reported in **Tab 2**.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (6)$$

Where,  $C_e$  is the equilibrium adsorbate concentration in solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  is the amount of adsorbed MB at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  is Langmuir adsorption capacity at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  is Langmuir adsorption constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ).  $K_F$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) and  $n$  are the Freundlich constant and Freundlich distribution factor related to the adsorption capacity and adsorption intensity. The favorability of adsorption process can also be expressed by the separation constant  $R_L$  (**Eq. 7**). It reflects that the adsorption process is either favorable ( $0 < R_L < 1$ ), unfavorable ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) or irreversible ( $R_L = 0$ ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

**Tab. 1.** Freundlich and Langmuir parameters.

Adsorbent	$q_{e,exp}$ $\text{mg g}^{-1}$	Freundlich model		
		$K_F$ $\text{L.g}^{-1}$	$n$ $\text{g.L}^{-1}$	$R^2$
M0-y	380,91	83,97	4,32	0,969
M0.4-y	330,97	63,45	4,01	0,956

Adsorbent	$q_m$ $\text{mg g}^{-1}$	$K_L$ $\text{Lmg}^{-1}$	$R^2$	$R_L^b$
M0.4-y	331,82	0,03	0,991	0,563

$y = C/D0.5$ ,  $b$  for  $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ .

The results indicate the validity of the Langmuir model for all adsorbents, suggesting monolayer favorable process. It should be noted that the optimum value of  $q_m$  380 mg g<sup>-1</sup> was obtained for the virgin matrix M0-C/D0.5 beads. Also, the encapsulation of MN into the network led to a slight decrease in its removal aptitude.

From **Fig 5b**, the magnetic nanocomposite adsorbents are perfectly regenerated with desorption efficiencies above 94% and then reused without any apparent loss in stability.

#### 4. CONCLUSION

Magnetic CMC/DS-based beads were prepared and characterized. Their performance for MB adsorption was examined. Kinetics data followed pseudo-second order model. Also, data fitted well to Langmuir isotherm model, confirming the monolayer MB adsorption. Moreover, an excellent regeneration of beads was found even after five times reuse.

#### Références

- [1] T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, D. Lerari, Optimization of carboxymethyl cellulose hydrogels beads generated by an anionic surfactant micelle templating for cationic dye uptake: Swelling, sorption and reusability studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 105 (2017).
- [2] T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, Eco-friendly porous carboxymethyl cellulose/dextran sulfate composite beads as reusable and efficient adsorbents of cationic dye methylene blue, *Int. J. Biol. Macromol.* 132 (2019).
- [3] Ferfera-Harrar, H., Benhalima, T. & Sadi, A. Development of functional chitosan-based superabsorbent hydrogel nanocomposites for adsorptive removal of Basic Red 46 textile dye. *Polym. Bull.* (2021).
- [4] P. Liu, L. Zhang, Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 32–39.
- [5] X. Qi, L. Wu, T. Su, J. Zhang, W. Dong, Polysaccharide-based cationic hydrogels for dye adsorption, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 170 (2018) 364–372.
- [6] W. Tiyaboonchai, J. Woiszwilllo, Formulation and characterization of amphotericin B polyethylenimine-dextran sulfate nanoparticles, *J. Pharm. Sci.* 90 (2001) 902–914.
- [7] G.O. Akalin, M. Pulat, Preparation and characterization of nanoporous sodium carboxymethyl cellulose hydrogel beads, *J. Nanomater.* 2018 (2018) 1–12.
- [8] R.A. Ismail, G.M. Sulaiman, S.A. Abdulrahman, T.R. Marzoug, Antibacterial activity of magnetic iron oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid, *Mater. Sci. Eng. C.* 53 (2015) 286–297.
- [9] H. Fatima, D.W. Lee, H.J. Yun, K.S. Kim, Shape-controlled synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with different iron precursors and capping agents, *RSC Adv.* 8 (2018) 22917–22923.

- [10] A. Konwar, A. Gogoi, D. Chowdhury, Magnetic alginate-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hydrogel fiber capable of ciprofloxacin hydrochloride adsorption/separation in aqueous solution, *RSC Adv.* 5 (2015) 81573–81582.



## MICROENCAPSULATION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE CLOUS DE GIROFLE DANS UNE MATRICE A BASE DE BIOPLOYMERE A LIBERATION CIBLEE

Feriel Meriem LOUNIS<sub>2</sub>, Arous-Abdellaoui Naima, Assia Sihem Hadj Hamou

Laboratoire des matériaux polymères, Faculté de chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene  
lounisferiel@hotmail.fr

**Résumé** — L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions opératoires pour l'élaboration de microcapsules chargées par de l'huile essentielle (HE) de clous de girofle comme principe actif ayant des propriétés antifongiques et anti-inflammatoires.

L'alginate de sodium a été utilisé comme matrice polymérique sensible au pH dans le but d'avoir une libération contrôlée de ce principe actif dans le milieu intestinal.

Les microcapsules ont été préparées par la technique de gélification ionotropique en utilisant un agent de réticulation.

Le plan d'expériences de surfaces de réponses a été utilisé pour générer la matrice d'expériences où les variables indépendantes étaient la concentration d'alginate, la concentration du réticulant, le volume de réticulation, le ratio de l'émulsion alginate-HE et le temps de maturation des microcapsules.

Les propriétés physico-chimiques des microcapsules ont été déterminées à savoir le facteur de sphéricité, l'indice de gonflement en milieu neutre et le taux d'humidité.

Des modèles mathématiques ont été proposés pour décrire le comportement de chacune de ces propriétés, et des expériences de validation de ces modèles ont été réalisées.

**Mots clés :** microencapsulation, alginate, gélification ionotropique, modélisation, plan d'expériences.

### 1. INTRODUCTION

Les huiles essentielles (HE) ont des compositions chimiques assez complexes ; elles contiennent des molécules volatiles ayant des propriétés antiseptiques puissantes et efficaces.

Néanmoins, ces HE sont chimiquement instables et sensibles à la détérioration oxydative et la perte de constituants volatils, notamment lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène, la lumière, l'humidité et la chaleur. Ainsi, les substances actives des HE peuvent se dégrader<sup>1</sup>.

Pour préserver leurs composés et maintenir leurs caractéristiques biologiques et fonctionnelles, l'incorporation de ces HE dans un système d'encapsulation à base de matériaux polymères peut être une bonne approche pour pallier les problèmes de stabilité physique et chimique, dont la protection contre les réactions d'oxydation, la volatilité, la bioactivité, la toxicité et la commodité du patient<sup>2</sup>.

Le choix d'un bon polymère est nécessaire pour un fonctionnement optimal du produit fini, puisque les propriétés de libération du principe actif dépendent de la composition de ce matériau d'encapsulation. Il est nécessaire que ce matériau soit biodégradable et biocompatible avec l'ingrédient actif d'une part et les tissus cellulaires du corps humain d'une autre part.

L'alginate est parmi les biopolymères les plus

utilisés dans la technologie d'encapsulation<sup>3</sup>. Il présente de bonnes propriétés mucoadhésives et une bonne activité hémostatique. Il est utilisé pour encapsuler des cellules, des bactéries, des enzymes ou des principes actifs par la technique de gélification ionotropique.

Les microcapsules à bases d'alginate chargées d'huiles essentielles ont démontré une cinétique de libération différée au milieu intestinal ce qui leur donne un grand potentiel thérapeutique dans le cas de dysbiose<sup>4,5</sup>.

Ce présent travail porte sur la microencapsulation de l'HE de clous de girofle dans une matrice à base d'alginate de sodium. L'objectif principal est de modéliser et d'optimiser les propriétés des microcapsules à savoir, le facteur de sphéricité, le taux d'humidité et l'indice de gonflement en milieu neutre.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

L'huile essentielle de clous de girofle utilisée est une huile commerciale qui a été obtenue par hydrodistillation. L'alginate de sodium est une poudre de couleur jaune pâle inodore, de viscosité 250 cps à 25°C. Le sel de chlorures de calcium (CaCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O) avec une pureté de 98%, a été fourni par la société WTB (Algérie). L'eau bi-distillée a été utilisée pour la préparation des solutions.

## 2.2. Préparation des microcapsules

Les microcapsules ont été obtenues en injectant goutte à goutte l'émulsion alginate-HE (préalablement introduite dans une seringue) dans un bécher contenant du CaCl<sub>2</sub>. Pour assurer une gélification complète, les microcapsules sont mises sous agitation pendant un certain temps de maturation noté t<sub>m</sub>.

Ces microcapsules ont été récupérées par filtration, puis rincées abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de CaCl<sub>2</sub>, et enfin séchées dans une étuve à 40°C pendant 3h.

## 2.3. Le facteur de sphéricité

Le facteur de sphéricité FS des microcapsules a été calculé selon la formule :

$$FS = \frac{D_{max} - D_{min}}{D_{max} + D_{min}}$$

D<sub>max</sub> et D<sub>min</sub> (en µm) représentent respectivement les diamètres maximal et minimal d'une microcapsule. Les FS de 50 microcapsules ont été déterminés et la moyenne a été calculée.

## 2.4. L'indice de gonflement

L'indice de gonflement des microcapsules « ε » a été déterminé selon la méthode décrite par Kanha *et al.*<sup>6</sup>. Environ 100 mg de microcapsules ont été immergés dans un bécher contenant 25 mL d'une solution saturée de KCl. Les béchers ont été laissés à température ambiante pendant 7 jours. Les microcapsules hydratées ont été récupérées, essuyées avec du papier absorbant afin d'éliminer l'excès de la solution d'immersion, puis pesées. L'indice de gonflement a été calculé comme suit :

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{eau dans les pores}}}{m_{\text{microcapsules sèches}}}$$

## 2.5. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité « τ » a été déterminé pour toutes les formulations selon la méthode décrite par Kanha *et al.*<sup>6</sup>. Environ 100mg de microcapsules ont été introduits dans un creuset en aluminium, et placés dans une étuve à 105 ± 5°C pendant 3h, afin d'évaporer toutes les molécules d'eau. La masse des microcapsules déshydratées a été déterminée. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$\tau = \frac{m_{\text{initiale des microcapsules}} - m_{\text{microcapsules déshydratées}}}{m_{\text{initiale des microcapsules}}} \times 100$$

## 2.6. Plan d'expériences

Un plan d'expériences de surfaces de réponses (Box-Benken) a été utilisé pour cette étude. Les variables 5 indépendantes sont données dans le Tableau 1.

**Tableau 1.** Les variables indépendantes et leurs intervalles.

Réponse	R <sup>2</sup>	F Fisher	Prob F
Facteur de sphéricité (FS)	0.821	5.07	0.0002
Taux d'humidité (τ)	0.818	9.94	0.0002
Indice de gonflement (ε)	0.932	15.18	<0.0001

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les réponses (facteur de sphéricité, taux d'humidité et indice de gonflement) ont été modélisées en utilisant un modèle polynomial d'ordre 2 donné par l'équation générale :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i X_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} X_i^2 = \sum_{j=2}^5 \sum_{i=1}^5 a_{ij} X_i X_j$$

Avec : a<sub>i</sub> les coefficients du modèle, X<sub>i</sub> et X<sub>j</sub> les variables indépendantes, Y les réponses considérées.

L'ajustement non linéaire par la méthode des moindres carrés a permis de déterminer les différents coefficients des modèles. Par ailleurs, l'analyse de la variance, présentée sur le Tableau 2, a permis de

Vérifier la validité du modèle polynomial quadratique proposé.

**Tableau 2.** Les coefficients de détermination et l'analyse de la variance pour les différentes réponses.

Variable	Symbole	Unité	Intervalle
Conc. d'alginate	[Alg]	m/v (%)	2-5
Conc. CaCl <sub>2</sub>	[CaCl <sub>2</sub> ]	m/v (%)	2-5
Volume CaCl <sub>2</sub>	V <sub>CaCl<sub>2</sub></sub>	mL	50-200
Ratio de l'émulsion	r	v/v (%)	1
Temps de maturation	t <sub>m</sub>	min	30-120

On remarque que pour les trois réponses considérées, la probabilité de F est très faible, ce qui conforte l'hypothèse de l'adéquation du modèle polynomial quadratique appliqué.

L'analyse statistique des coefficients des modèles à travers le calcul des écarts types et le test de « Student » a permis de déterminer les facteurs les plus influents.

Ainsi les modèles retenus pour chaque réponse sont les suivants :

$$\tau = 12.58 + 2.42[CaCl_2] - 4.57r + 2.83r^2$$

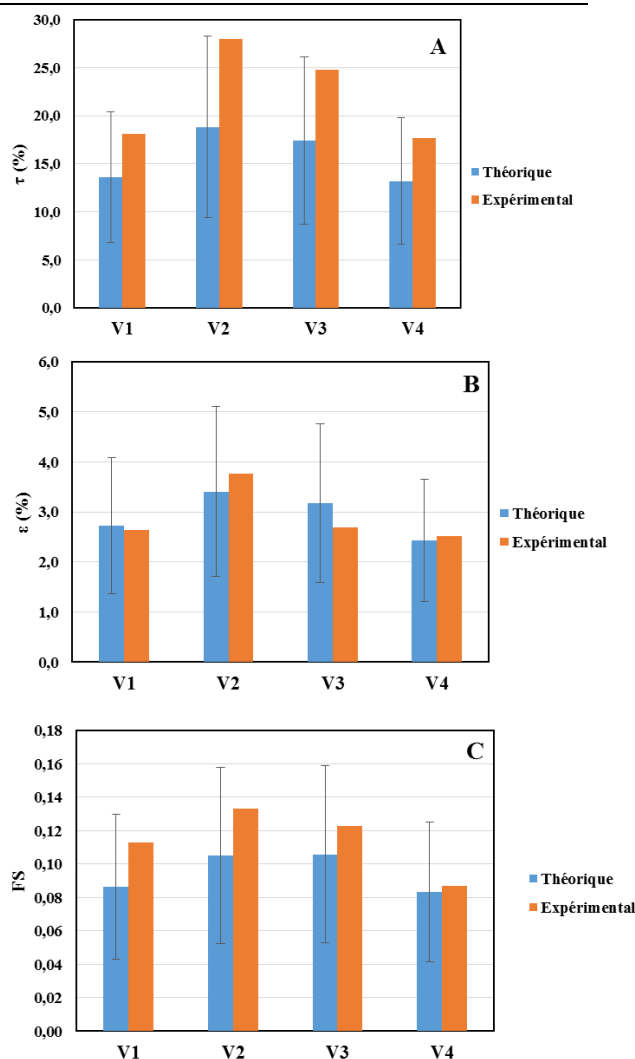
$$\varepsilon = 2.94 + 0.76[Alg] - 0.28[CaCl_2] - 0.66r - 0.26t_m^2$$

$$FS = 0.11 + 0.016[Alg] - 0.01[Alg]^2 - 0.004t_m - 0.009[Alg] \times t_m + 0.01[CaCl_2] \times t_m$$

Les réponses estimées par ces modèles ont été confrontés aux résultats expérimentaux de validation, et la comparaison entre les valeurs théoriques estimées par les modèles et les valeurs expérimentales sont données dans le Tableaux 3 et la Figure 1.

**Tableau 3.** Conditions opératoires des expériences de validation.

	[Alg]	[CaCl <sub>2</sub> ]	V <sub>CaCl<sub>2</sub></sub>	r	t <sub>m</sub>
V1	2.5	2.5	100	4	60
V2	3.5	3.5	100	2	60
V3	3.5	4	100	3	60
V4	2.25	3	100	4.5	60



**Figure 1.** Comparaison des valeurs théoriques et des valeurs expérimentales du taux d'humidité (A), de l'indice de gonflement (B) et du facteur de sphéricité (C).

On constate que toutes les valeurs expérimentales appartiennent à l'intervalle de confiance donné par les modèles théoriques.

#### 4. Conclusion

Des microcapsules à base d'alginate chargées d'huile essentielle de clous de girofle ont été synthétisées et caractérisées. Les propriétés morphologiques et physico-chimiques de ces microcapsules ont été modélisées par un modèle polynomial quadratique. Les analyses statistiques et les résultats expérimentaux de validation ont démontré l'adéquation de ce modèle appliqué.

#### Références

- Asbahani, A. El *et al.* Essential oils: From extraction to encapsulation. *Int. J. Pharm.* **483**, 220–243 (2015).
- Jeklin, A. 2016, *Microencapsulation in food industry*. USA, (Livre).
- Hosseini, S. M. *et al.* Incorporation of essential oil in alginate microparticles by multiple emulsion/ionic gelation process. *Int. J. Biol. Macromol.* **62**, 582–588 (2013).
- Hawrelak, J. A., Cattley, T. & Myers, S. R. Essential oils in the treatment of intestinal dysbiosis: A preliminary in vitro study. *Altern. Med. Rev.* **14**, 380–384 (2009).
- Unusan, N. Essential oils and microbiota: Implications for diet and weight control. *Trends Food Sci. Technol.* **104**, 60–71 (2020).
- Kanha, N., Regenstein, J. M., Surawang, S. & Pitchakarn, P. Properties and kinetics of the in vitro release of anthocyanin-rich microcapsules produced through spray and freeze-drying complex coacervated double emulsions. *Food Chem.* **340**, 127950 (2021).

## BIO-NANOCOMPOSITE FILMS OF CELLULOSE ACETATE BUTYRATE INCORPORATING ANTIMICROBIAL/ANTIOXIDANT AGENTS TOWARDS SUSTAINABLE DEVELOPPEMENT OF ACTIVE PACKAGING

Amina Sadi<sup>1</sup>, Tayeb Benhalima<sup>1,2</sup>, Hafida Ferfera-Harrar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Material Polymer Laboratory, Department of Macromolecular Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB) Algiers, Algeria

<sup>2</sup> Unité de Recherche en Analyse et Développement Technologique en Environnement (UR-ADTE). Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques, BP 384, Bou-Ismaïl CP 42004, Tipaza, Algeria.

[sadi.amiina@gmail.com](mailto:sadi.amiina@gmail.com)

**Abstract** — In the present work, bio-nanocomposite films based on cellulose acetate butyrate (CAB) plasticized with triethyl citrate as matrix (M) were elaborated by incorporating silver nanoparticles (AgNPs)-doped zeolite (AgZ) as antimicrobial nanofiller and thymol (Th) as antioxidant bioactive agent using solvent casting method. The films were characterized by using UV-visible spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis. The results revealed the presence of AgNPs with a face centered cubic crystalline structure in both zeolite framework and films. Transparency of AgNPs-included films was slightly decreased, while UV-blocking was greatly improved, which more was pronounced for the ternary film M/AgZ5%/Th2%. As well, the films wettability, evaluated by measuring contact angles, was improved by adding the active agents into matrix. The antioxidant activity evaluated by DPPH method showed the effectiveness of the Th-included films. The antimicrobial tests conducted by disc diffusion method have confirmed the activity of AgZ and its active films against *Escherichia coli* (*E. Coli*) pathogenic bacteria. The results suggest that the formulated bio-nanocomposite films could be considered promising active food packaging materials.

**Keywords:** Cellulose acetate butyrate, Silver nanoparticles, antimicrobial-antioxidant properties, active packaging.

### 1. INTRODUCTION

The packaging industry relies strongly on the use of petroleum-derived plastic materials, which raises some concerns from both economic and environmental perspectives. The use of biodegradable natural polymers such as proteins and polysaccharides as substitutes for non-degradable synthetic polymers is considered a sustainable alternative, particularly interesting for short-term applications, such as food packaging [1]. Traditional food packaging materials have passive action in relation to food, since they merely serve to isolate foods from the environment, and do not ensure the required food quality to permit an adequate foods commercialization. However, active packaging complement the traditional packaging with new features that make it possible to optimize the conditions inside the packaging of a food product, thus extending its durability. Packaging with antimicrobial and/or antioxidant properties is becoming an emerging food technology to improve fresh foods stability and to extend foodstuff shelf life

during storage and transport [2]. Current trends involve the incorporation various types of active agents such as antimicrobials, antioxidants, vitamins, and favors into polymer films materials, which expand the functionality of the packaging by adding novel or extra functions [3]. Cellulose acetate butyrate (CAB) is ester cellulose derivative from biomass such as cotton, recycled paper, wood cellulose and sugarcane. CAB is thermoplastic that has been used in many areas such as optical films, textile fibers and coatings for pharmaceuticals and food packaging [4]. Silver nanoparticles (AgNPs) have gained unlimited interest in packaging applications as active additive due to their unique properties [5], such as large surface area, high thermal stability and antimicrobial activity. The AgNPs have been biosynthesis using extracts of different plant parts such as root, stem, bark, leaf, fruit, flowers, and latex as natural resources. The phyto-compounds in the plant extracts serve generally as reducing and capping agents with precursor silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) during nanoparticles synthesis [6].

However, to overcome the untimely agglomeration of the formed AgNPs when used alone, many researchers have used inorganic materials such as clays as templates during AgNPs formation, in which the nanoparticles are supported within inter-lamellar spaces and/or on external surface layers [7]. As a porous material, zeolite (Z) is a superior candidate for compliant AgNPs. Zeolites are naturally occurring framework silicates with three-dimensional cage structure that help us to control the particle size and to have a uniform distribution of Ag NPs on the internal surface. Silver nanoparticles doped zeolite framework are expected to have long-term antimicrobial effects [8]. Bioactive films present the function to protect from external interference, maintaining the product's properties and acting as natural preservatives, avoiding the use of synthetic food additives. Among them, essential oils and other extracts from plants, herbs, and spices, deserve particular attention being able to exhibit great antimicrobial and antioxidant potential [9]. Most of essential oils extracted from plants and spices are classified as Generally Recognized as Safe but, due to their strong flavor potentially changing organoleptic features of food, their incorporation in films can be preferred to their direct use as food additive. Thymol, one of the main compounds present in thyme and oregano EOs, has been incorporated into polymeric packaging films to improve their performances, thus increasing the bio-safety of the packaging food [10]. The current study is aimed to develop ecofriendly CAB-based nano-biocomposite films incorporated with active agents AgNPs-loaded Zeolites and thymol to provide additional antimicrobial and antioxidant properties for active food packaging use. The formulated films were characterized by several techniques (XRD, UV/Vis, and contact angle) and their bioactives antimicrobial and antioxidant activities were also investigated.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materials

Cellulose acetate butyrate (CAB, butyl content  $\geq 99$  wt.%, 1.4 – 2.4 wt.% of hydroxyl content, Mn 30 000 g.mol<sup>-1</sup>) was supplied by Sigma–Aldrich. Triethyl citrate (TEC, 99 % purity) and thymol (Th, 99.5 %) were provided by SAFC Inc and Sigma–Aldrich, respectively. Silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>,  $\geq 99\%$ ), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, 95%), and solvents (acetone, ethanol, nitric acid) of analytical grade were purchased from Sigma–Aldrich and used as received.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Structural and physical properties of films

The crystallinity of AgZ-included nanocomposite

### 2.2. Nano-biocomposite films preparation

Plasticized CAB-based nano-biocomposite films were prepared at room temperature by solvent casting method. Briefly, required amount of CAB powder was dissolved in acetone under vigorous magnetic stirring for 1h, then mixed with 20 wt. % of TEC plasticizer. Concurrently, AgZ nanofiller that was biosynthesized according to green method reported earlier [7], was dispersed in 25 mL of acetone at different contents (3 and 5 wt. %) for 4 h and sonicated before and after adding to film-forming solution. Then, thymol (1 and 2 wt. %) was incorporated into the formulation solution. Finally, the mixture was casted on a Petri disk and dried at 40 °C in an oven. Plasticized CAB film without any additives (virgin matrix M) as control, and binary films with AgZ or Th were also prepared similarly.

### 2.3. Characterization

UV/visible spectra of films were recorded in 200–800 range on UV/vis spectrophotometer Lambda 950.

XRD analysis was performed on D8 Advance diffractometer equipped with CuK $\alpha$  radiation at a wavelength of 1.54Å. The water contact angles of films were determined by the sessile drop method using a Video-based, (Data physics, Germany).

### 2.4. Antioxidant activity tests

Antioxidant ability of films was tested by DPPH scavenging assay. A 1ml aliquot of sample solution was mixed with 1ml of DPPH ethanolic solution (0.1 mM) and the inhibitory reaction was conducted at room temperature for 60 min in the dark. The DPPH radical scavenging activity was then evaluated by measuring absorbance at 517 nm and according to eq. 1.

$$\text{Inhibition \%} = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

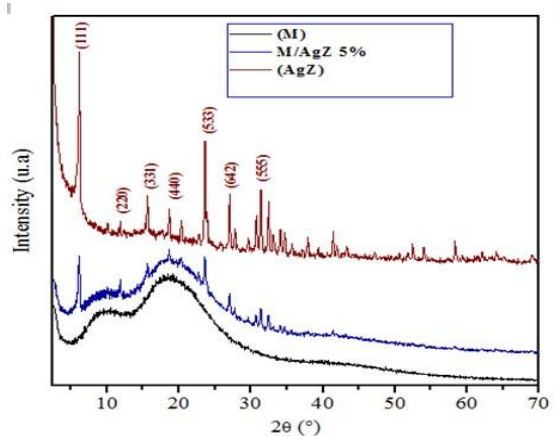
where the absorbance of DPPH solution is  $A_0$  and  $A_1$  is the absorbance of the films.

### 2.5. Antimicrobial assay

Antimicrobial activities of CAB-based films were tested against *E. Coli* (ATCC 25922) using diffusion method. The strain was transferred at least twice in B.H.B with an interval of 24 h before use. Bacterial culture ( $10^8$  CFU/mL) was spread on the surface plates using Muller Hinton medium agar. All film samples were cut into 30 mm diameter discs and sterilized for 20 min by UV light. After incubation at 37 °C for 24 h, the diameter of inhibitory zone was measured.

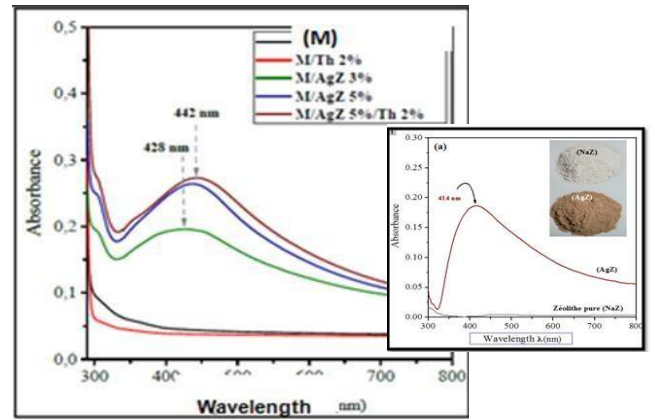
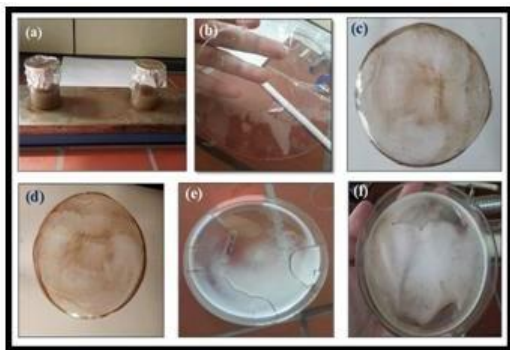
films were determined by XRD analysis and the results are shown in Fig.1. The CAB and AgZ films didn't show any diffraction peak in  $2\theta$  range of 2-80°. Conversely, CAB/AgZ film exhibited four distinctive

diffraction peaks at  $2\theta = 37.21^\circ, 39.44^\circ, 44.80^\circ$  and  $62.19^\circ$  related to reflection planes (111), (200), (220) and (311) of FCC crystalline phase of AgNPs [7].



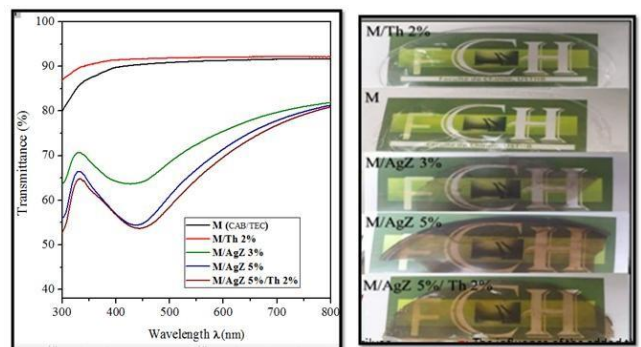
**Fig. 1.** XRD patterns of AgZ plasticized CAB and typical CAB/AgZ5% nanocomposite films.

**Fig. 2** shows the visual appearance of films and the corresponding UV-vis spectra. All films were uniform with smooth surface. Plasticized virgin matrix film was highly transparent. The addition of Th agent did not influence the films appearance but they become more flexible than Th-free film. Also, matrix and its binary M/Th 2% films did not show any absorption, however, M/AgZ nanocomposite films exhibited strong surface Plasmon resonance (SPR) transition peaks at visible region of 445 and 450 nm [11]. It is also observed a red shift and broadness of this SPR band as compared to the spectrum of AgZ powder. This result suggested the increase of AgNPs nanoparticles size distribution owing to the formation of some aggregates during the formulation processing [7].



**Fig. 2.** Film appearance of films, UV- vis spectra of AgZ, plasticized CAB (M) and typical M/AgZ5% nanocomposite films.

Transparency is an important physical property of packaging films, which provides see-through property or prevents light transmission. **Fig.3** exhibits the transmittance of light at UV and visible region that was determined at 300 nm and 660 nm, respectively. As expected, the virgin matrix showed high  $T_{300}$  and  $T_{660}$  values in both UV and visible ranges of about 84 and 92 %, respectively. After the incorporation of AgZ into CAB-based films, both values decreased but the transmittance at 300 nm was greatly reduced. This UV barrier property is desirable in packaging application to prevent UV light driven lipid oxidation, discoloration of the packed food stuffs and leading tonutrients loss.



**Fig. 3.** Transmittance and optical appearance of CAB-based films.

### 3.2. Hydrophobicity and wettability

Film wettability is one of the most important properties of packaging materials. The water contact angle (WCA), between water and the film surfaces, is use as an indicator for determining the degree of surface hydrophobicity/hydrophilicity of the films induced by the incorporated additives into CAB matrix. The values WCA, along with photographs of the tested films are shown in **Fig. 4**.

Generally, films with WCA higher than  $65^\circ$  is considered as hydrophobic surfaces [7]. The addition of hydrophobic TEC plasticizer increased the WCA, and thus the surface hydrophobicity of the matrix control.

An opposite effect is perceived by adding thymol. This reflects an improvement in the wettability of the films which can be attributed to the hydrophilic character of hydroxyl groups of thymol. In the case of nanobiocomposite films comprising of AgZ, a slight decline in WCA is observed although the zeolite network presents a hydrophilic character. This fact may be owed to an antagonist hydrophobic effect of AgNPs which attenuated that of zeolite particles, leading to improve hydrophilic film surfaces.

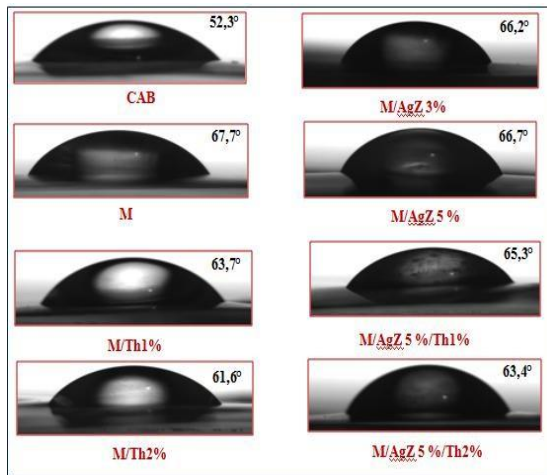


Fig. 4. Photograph of contact angle measurements between water and the CAB-based films.

### 3.3. Antioxidant activity

Antioxidant activities of binary CAB/Th and ternary CA/AgZ/Th films were evaluated by DPPH radicals scavenging ability.

From Fig. 5, the DPPH inhibition values of all extracts sharply increased within early 60 min and with an increase in Th content in the films. Also, the inhibition values of ternary systems were somewhat higher than those of binary counterpart films. This result supports the potential use of the elaborate nano-biocomposite films as antioxidant food packaging.

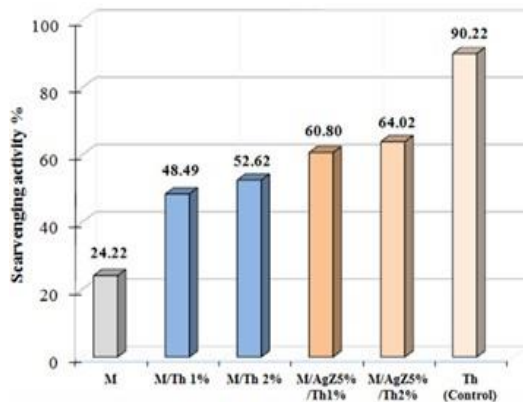


Fig. 5. DPPH radical scavenging activities of active CAB-based films.

### 3.4. Antimicrobial activity

The results on inhibitory activities (zone) of the film samples are shown in Fig. 6.

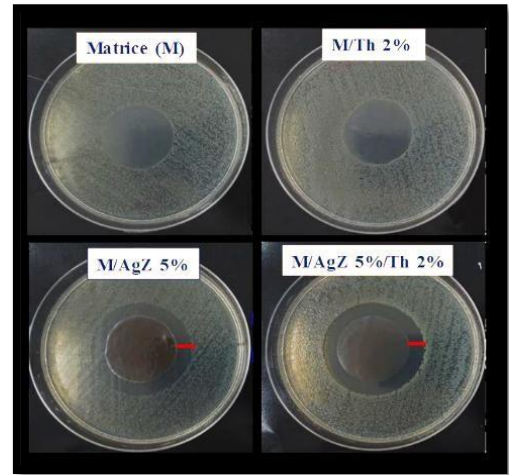


Fig. 6. The antimicrobial activity of plasticized CAB as control film and its active films.

Zeolite doped with silver AgZ showed high inhibitory activity against the tested pathogens. As it can be seen, no inhibitory zone for the virgin matrix is perceived, however, the bio-nanocomposite films including AgZ disclosed effectiveness antimicrobial activity against *E. Coli* (Gram-negative) bacteria. As well, in the case of the binary M/Th films samples no obvious inhibitory appeared. This may be due to a sluggish diffusion of Th agent from sample, which may be not enough to reach a sufficient inhibition of bacterial growth in these conditions [12].

## 4. CONCLUSION

CAB nano-biocomposite films with combined antimicrobial and antioxidant properties were successfully developed by incorporating bioactive additives, namely AgNPs-zeolite nanofiller and/or thymol. The obtained results revealed that an increase in AgZ content declined the optical clarity but improved UV barrier property. Also, the incorporated AgZ and thymol into plasticized matrix enhanced slightly the hydrophilicity and thus the wettability of the films. Significant antioxidant ability of thymol-included films were evidenced by the DPPH method. Finally, active bio-nanocomposites films showed antimicrobial activity against *E. Coli* pathogenic bacteria. The presence of the zeolite template may control silver release for a long-lasting antimicrobial effect. To conclude, the nano-biocomposite films could be considered promising materials as active food packaging.

## REFERENCES

- [1] Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll* 68:136-148.
- [2] Vasile, C., & Baican, M (2021). Progresses in food packaging, food quality, and safety—controlled-release antioxidant and/or antimicrobial packaging. *Molecules* 26:1263.
- [3] P Pal, K., Sarkar, P., Anis, A., Wiszumirska, K., & Jarzębski, M (2021). Polysaccharide-Based Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Materials*, 14 :5549.
- [4] Saha, N. R., Roy, I., Sarkar, G., Bhattacharyya, A., Das, R., Chattopadhyay, D (2018). Development of active packaging material based on cellulose acetate butyrate/polyethylene glycol/aryl ammonium cation modified clay. *Carbohydr. polym* 187:8-18.
- [5] DOS SANTOS, Carolina Alves, INGLE, Avinash P., RAI, Mahendra. (2020). The emerging role of metallic nanoparticles in food. *Appl. microbiol. biotechnol.* 104:2373-2383.
- [6] Moodley, J. S., Krishna, S. B. N., Pillay, K., & Govender, P. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* leaf extracts and its antimicrobial potential. *Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol.* 9 : 015011.
- [7] Dairi, N., Ferfera-Harrar, H., Ramos, M., & Garrigós, M. C. (2019). Cellulose acetate/AgNPs- organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use. *Int. J. Biol. Macromol.* 121:508-523.
- [8] Shamel, K., Ahmad, M. B., Zargar, M., Yunus, W. M. Z. W., & Ibrahim, N. A. (2011). Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. *Nanomed. J* 6:331.
- [9] Lu, W., Chen, M., Cheng, M., Yan, X., Zhang, R., Kong, R., & Wang, X. (2021). Development of antioxidant and antimicrobial bioactive films based on *Oregano* essential oil/mesoporous nano-silica/sodium alginate. *Food Packag. Shelf Life* 29 :100691.
- [10] Li, X., Yang, X., Deng, H., Guo, Y., & Xue, J. (2020). Gelatin films incorporated with thymol nanoemulsions: Physical properties and antimicrobial activities. *Int. J. Macromol* 150:161-168.
- [11] Chhatre, A., Solasa, P., Sakle, S., Thaokar, R., & Mehra, A. (2012). Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng* 404:83-92.
- [12] Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. (2014). Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. *Food chem* 162:149-155.



## Study and characterization of Carboxymethylcellulose (NaCMC) - zwitterionic surfactant mixture in aqueous solution by conductivity and viscosity techniques

Nassiba BENZAMRA<sup>1</sup>, Brahim BOURAS<sup>1</sup>, Lahcene TENNOUGA<sup>1</sup>, Kouider MEDJAHED<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes Application (LAEPO). Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Algeria

E-mail address: nousseibaben@hotmail.fr

**Abstract** — Polymer/surfactant mixtures are broadly utilized in a wide scope of homegrown, modern, and innovative applications, which incorporate food stuffs, drug delivery systems and cosmetic. In such applications, polymers in fluid arrangement are utilized as consistency modifiers, stabilizers, and deposition aids. The interaction of oppositely charged polyelectrolyte and surfactant (carboxymethylcellulose NaCMC and zwitterionic surfactant ZS, respectively) in aqueous solution was investigated by viscosimetric and conductimetric measurements at 25°C. The results obtained indicate that the complex is formed by ionic binding and hydrophobic aggregates. Indeed, the solubility of the complex in water over a wide range of polyelectrolyte and surfactant concentrations can be explained by the presence of charges in the NaCMC/ZS complexes. NaCMC exhibits shear thinning above its critical overlap concentration ( $C^*$ ), whereas surfactant solutions exhibit almost Newtonian behavior. In addition, critical aggregation (CAC) and saturation concentration ( $X_2$ ) values were also determined by conductivity measurements.

**Keywords:** Carboxymethylcellulose, Zwitterionic surfactant, Interaction, Critical concentration, Viscosity.

### References:

- [1] Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Ghosh, S., ‘‘Sodium carboxymethylcellulose-CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer-surfactant interaction with opposite charges’’, *Langmuir*, 22 (24), 9905-9913.(2006).
- [2] Tennouga, L.; Medjahed, K.; Mansri, A.; Desbrières, J. ‘‘Polyelectrolyte complex-surfactant interactions: Effect of neutralization degree on viscometric behaviour in aqueous solution’’. *Polym. Bull.*, 70 (1), 97–103. (2013).
- [3] Taylor, D., R. Thomas, and J. Penfold, ‘‘Polymer/surfactant interactions at the air/water interface’’. *Advances in colloid and interface science.*, 132(2): p. 69-110.( 2007).

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NEW BIO-COMPOSITE BASED ON CONDUCTIVE POLYANILINE HIGHLY SOLUBLE IN N-METHYL-2-PYRROLIDONE

A. Benzerafa<sup>1</sup>, Z. Ghebache<sup>2</sup>, T. Boulaouche<sup>3</sup> and S. Amokrane<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Materials Technology, University of Science and Technology Houari Boumediene, B.P.32, El-Alia, Bab-Ezzouar, Algeria.

<sup>2</sup>Macromolecular Synthesis Laboratory, Faculty of Chemistry, USTHB University, BP 32, 16111 Algiers, Algeria.

<sup>3</sup>UER Energy Processes, Polytechnic Military School, EMP, BP 17 Bordj-El-Bahri,

Algiers, Algeria. E-mail: [benzerafaasma85@gmail.com](mailto:benzerafaasma85@gmail.com)

**Abstract**— In this work, we report on a novel highly soluble bio-composite based on conductive polyaniline. The conductive powders are obtained by chemical oxidative polymerization of aniline monomer in presence of enteromorpha powder (ECMA) using hydrochloric doping acid and ammonium persulfate oxidant. The dedoped bio-composite (PANI-10%ECMA) is extremely soluble in n-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at room temperature, where the solubility reaches 99%. The electrical conductivity measured by the four-probe method averages  $10^{-2}$  S/cm. The results showed that *Enteromorpha compressa* macro alga powder has a high ability as reinforcing material in the polymer matrix.

**Keywords:** Polyaniline, bio-composite, Enteromorpha, Solubility, NMP.

### 1. INTRODUCTION

Intrinsic Conductive Polymers (ICPs) have attracted a significant amount of attention in many advanced fields. Among the PCIs, polyaniline (PANI) is an important conductive polymer for its potential applications in organic batteries, electrochromic display devices, photo electrochromic display devices, photo devices, chemical sensors and hydrogen storage. Polyaniline (PANI) has been considered as one of the most promising materials due to its facile synthesis, environmental stability unique electronic properties, and simple doping/acid-base doping [1]. However, the solubility in the majority of organic solvents of PANI in general has limited its practical application in many areas. It is therefore a very important challenge to design PANI and its derivatives in an easily applicable and processable form. *Enteromorpha*, a green alga, flowers frequently in marine areas and forms a dense carpet, [2]. In this work, we attempt a polymerization of aniline as monomer on these natural marine algae by a simple and environmentally friendly in-situ chemical oxidative method.

### 2. EXPERIMENTAL PART

#### 2. 1. Materials and methods

The PANI-ECMA composites were prepared by in-situ polymerization occurring by chemical oxidation of aniline described in several reports [3], using 5% wt weights of ECMA. In a double-walled reactor, 4.8 g of aniline was dissolved in 50 ml of distilled water and then mixed with 9 ml of HCl for 30 min. A quantity of ECMA was dissolved in 50 ml of distilled water for 30 min and immediately poured in the reactor for another 30 min. Then, we cool the reactor until reaching a temperature between -5 and 0 °C (Temperature of synthesis), 50 ml of distilled water were added, containing Ammonium peroxide sulfate prepared into a ratio of [oxidant]/[aniline] equal to 1,15 by continuous mechanical stirring. After four hours, a good degree of polymerization is achieved and the dark green precipitate was recovered. The solution was left in undisturbed position over the night for the completion of chemical reaction. The produced precipitate was removed by filtration, washed repeatedly with methanol and distilled water, and finally dried in an oven at 60 °C for 8h.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 .Electrical conductivity measurements

Electrical conductivities of ECMA, PANI and PANI/ECMA composites are summarized in table 2. The range of electrical conductivity of PANI is widespread from  $10^{-10}$  to  $10^3$  S/cm based on the acid dopant and fillers [4]. Electrical conductivities of pure PANI and ECMA powder are 0,020 S/cm and 0,0071 S/cm, respectively. The results of electrical characterization of the processed simples indicate that PANI-10% ECMA is showing a comparable conductivity compared to pure polyaniline.

**Table1:** Conductivity of Enteromorpha,pure PANI and PANI-ECMA bio-composite

Samples	ECMA	PANI	PANI-ECMA
Percentage of ECMA	100	0	10
Electrical conductivity ( $10^{-2}$ S/cm)	0.17	2	1.93

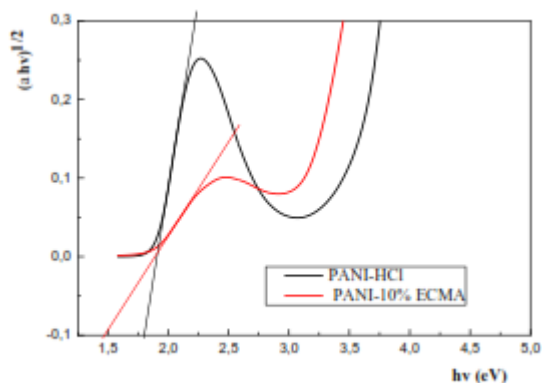
#### 3.2 Détermination l'énergie de gap

The band gap  $E_g$  of PANI-HCl and PANI-10% ECMA bio-composite was determined from the absorbance spectrum and using the Tauc model[5]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III.2}$$

Where  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $A$ , and  $E_g$  are the absorption coefficient, Planck's constant, the frequency of the incident light, a constant, and the band gap energy, respectively.

Figure 1 shows the variation of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  as a function of  $(h\nu)$ . The gap energy  $E_g$  is determined from the extrapolation of the linear region with the  $h\nu$  axis ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ).



**Figure 1:** Gap energy of PANI-HCl and PANI-10%

ECMA bio-composite.

The HCl-doped polyaniline and the PANI-10%ECMA bio-composite have very close conductivities ( $2.10^{-2}$  and  $1.91. 10^{-2}$  S/cm) . This was confirmed by the close values of the energy of the optical gaps of PANI-HCl, around 1.79 eV, compared to that of PANI-10%ECMA (1.23 eV). However, the values of the energy of the optical gaps of polyaniline and PANI-10%ECMA bio-composite, allows to classify them among semiconductor materials ( $0.5 < E_g < 3.0$  eV) [8].

#### Solubility

The solubility of the PANI-10% Enteromorpha bio-composite was tested in several common organic solvents such as chloroform, dimethyl sulfoxide (DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), and N,N-dimethylformamide (DMF) . The results are summarized in Table 2.

**Table 2:** Solubility of PANI-10%ECMA bio-composite.

Samples	Solvent			
PANI10% ECMA	Chloroforme	DMSO	DMF	NMP
Solubility (%)	73.14	96.36	57.94	99.66

The solubility in chloroform could be due to the fact that the bonds of three electronegative chlorine atoms to carbon make the hydrogen more electropositive which in turn forms a hydrogen bond with the PANI-ECMA composite . While the solubility of the bio-composite in NMP and DMSO can be attributed to the polar nature of these solvents. The good solubility of bio-composite may be due to the presence of algal groups especially the

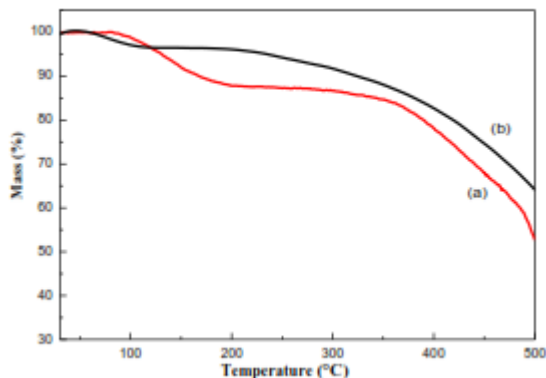
sulfonic acid groups linked to the aromatic rings of aniline and which increase the inter-chain distance of polyaniline and significantly reduce the interactions between the chains of bio-composite **and thus it is made soluble in water [6].**

#### 3.4 Thermogravimetric analysis TGA

The TGA curves for the pristine PANI and PANI-20%ECMA sample are shown in Figure 2. PANI can undergo degradation via two or three steps: expulsion of absorbed water/moisture, decomposition of dopant, and decomposition of polymer chains [7].

TG curve of the pristine PANI exhibit two phases of weight loss. During the first stage, weight loss of less than 20% between 24 °C and 140 ° C concerns the evaporation of the water, likewise, there is a significant drop in mass, of around 40%, between 140 ° C and 420 ° C. It is associated with the loss of dopant (HCl) and oligomers. PANI-20% ECMA bio-composite reveal better thermal stability than pristine PANI.

We observe a gradual loss of mass, less than 20%, between 70 °C and 150 °C. Note that more than 60% of the initial mass has nevertheless been preserved



**Figure 2:** ATG thermogram: (a) pristine PANI and (b) PANI-20% ECMA bio-composite

## 2. Conclusion

The results of this study show that the use of marine alga as a functional sulfonic dopant for polyaniline led to a significant improvement in the solubility of the polyaniline bio-composite which can reach 99,66%. It was also shown that the thermal stability of PANI/20 ECMA bio-composite confirms the strong interaction between polyaniline and Enteromorpha and which hinders the thermal movement of PANI chains. Based on the electrical conductivity, the content of ECMA as a minor phase (10%) was enough to get a similar electrical conductivity of PANI at pure state ( $2 \times 10^{-2}$  S/cm).

## References

- [1] Reddy K.R, Jyothi M.S, Raghu A.V, Sadhu V, Naveen S and Aminabhavi T.M (2020). Nanocarbons-Supported and Polymers-Supported Titanium Dioxide Nanostructures as Efficient Photocatalysts for Remediation of Contaminated Wastewater and Hydrogen Production. *Nanophoto catalysis and Environ Appl*30:139-169.
- [2] He J and Chen J.P (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour Technol* 160:67-78.
- [3] Ghebache Z, Djelali N, Zitouni S and Hamidouche F (2016). Synthesis and characterization of HY zeolite-doped poly(aniline) by chemical oxidation method. *Revista de material plastice* 53:342-346.

- [4] Bhadra S, Khastgir D, Singha N-K, Lee J-H (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog Polym. Sci.* 34: 783- 810.
- [5] Andriamasinady A, Belakhmima R-Al, Mamiarijaona R, Rabevala R (2019). deposit of zno (zinc oxide) on glass substrate for photovoltaic. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences.* ISSN 2429- 5396.
- [6] ReissP, Pron A (2004). in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed H. S. Nalwa Californy, 6: 587.
- [7] Bilal, S.; Gul, S.; Holze, R.; Anwar-ul-Haq, A.S(2015). An impressive emulsion polymerization route for the synthesis of highly soluble and conducting polyaniline salts. *Synth. Met.* 206, 131–144.
- [8] Reddy K-R, Lee K-P, Gopalan A-I-J (2007).. Novel Electrically Conductive and Ferromagnetic Composites of Poly(aniline-co-aminon apththalene sulfonic acid) with Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Appl. Polym Sci.* 106: 1181-1191.

## ELABORATION ET CARACTERISATION DE POLYMERE HYDROGEL A BASE DE POLYSACCHARIDES AGAR-AGAR

**Betraoui Amina**, Seddiki Nesrine

Laboratoire de traitement et mise en forme des polymères. Faculté des Sciences. Université M'Hamed Bougara  
Boumerdes, 35000.Algérie

Émail :a.betraoui@univ-boumerdes.dz

**Résumé :** Dans ce travail, l'acrylamide greffé sur Agar Agar (PAM-g-AG) a été synthétisé avec succès par une méthode conventionnelle qui utilise le nitrate d'ammonium cérique (CAN) comme initiateur. Les hydrogels greffés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie ATR et par analyse thermogravimétrique (TGA). Plus tard, la capacité de gonflement a été analysée en étudiant le comportement de gonflement dans différents milieux (eau distillée, solution saline).

**Mots-clés :** Agar-Agar, Polyacrylamide, greffage, polysaccharide, gonflement.

### 1. INTRODUCTION

Les polysaccharides ont suscité un vif intérêt chez les scientifiques depuis une trentaine d'années. Ces macromolécules proviennent de sources renouvelables et abondantes telles que les végétaux (cellulose, amidon, alginat...), les animaux (chitine, acide hyaluronique...), les microorganismes (pullulane, dextrane...). Les polysaccharides sont des substrats solides qui se présentent sous la forme de fibres, de granules ou de gels dont les propriétés physico-chimiques et structurales sont intimement liées à leurs structures chimiques et, par conséquent, à leurs biosynthèses. Une grande partie des hydrogels encore actuellement utilisés est élaborée à partir de polymère de synthèse (les polyacrylates et dérivés par exemple), Afin de développer de nouvelles approches plus respectueuses de l'environnement, les stratégies d'élaboration des hydrogels s'orientent aujourd'hui vers les polymères d'origine naturelle tels que les polysaccharides ou les protéines qui sont issus de ressources renouvelables, souvent biocompatibles et souvent aussi plus biodégradables que leurs homologues de synthèse.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Les polymères greffés de (PAM-g-AG) sont synthétisé par voie radicalaire, par la méthode conventionnelle, la réaction est initiée par les ions cériques (CAN), [1-2]. Le taux de greffage (G%) est calculé par la formule :

$$\% \text{ grafting} = \frac{\text{Wt. of biosorbent} - \text{Wt. of polysaccharide}}{\text{Wt. of polysaccharide}} * 100$$

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Spectroscopie ATR :

En spectroscopie nous avons d'abord caractérisé l'Agar-Agar pure puis les hydrogels greffés à différents taux d'acrylamide. La Figure 1 montre les spectres ATR des échantillons de polysaccharide greffé.

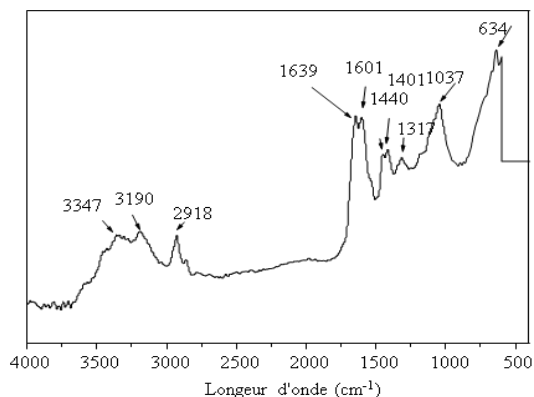


Figure 1 : spectre ATR de (PAM1-g-AG)

#### 3.2 Analyse thermogravimétrique :

La méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités des constituants volatils dégagés pendant la dégradation thermique de l'échantillon. La stabilité thermique est la capacité d'un matériau de maintenir ses propriétés physiques quand il est exposé à des températures élevées. Les spectres d'TGA entre 25°C et 600°C pour l'Agar-Agar pure et ses composites (Figure 2).

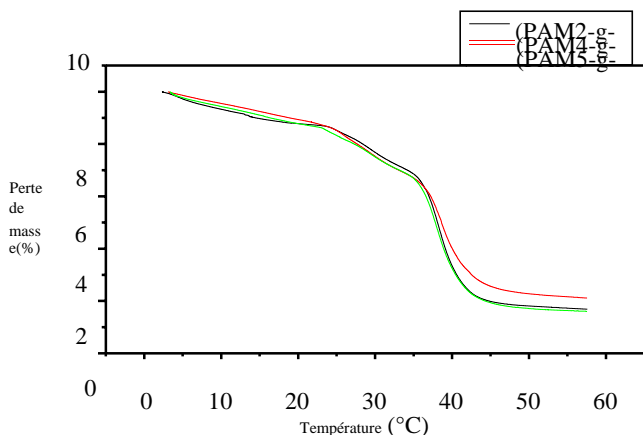


Figure 2 : Thermogramme ATG polysaccharides greffés (influence de la quantité d'acrylamide)

### 4. Conclusion

D'abord nous avons pu greffer avec succès l'acrylamide sur l'Agar-Agar (PAM-g-AG) par la méthode conventionnelle qui utilise le nitrate d'ammonium cérique (CAN) comme initiateur. Ensuite nous avons choisi la meilleure concentration d'initiateur qui correspond au meilleur greffage. Après nous avons fixé la quantité d'initiateur et nous avons fait varier la quantité d'acrylamide dans le but d'augmenter le taux de greffage. Enfin nous avons réticulé l'acrylamide pour voir l'influence de réticulant sur le taux de greffage.

Les systèmes obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie ATR. La stabilité thermique a été confirmée par l'analyse thermogravimétrique, la capacité d'absorption a suivi dans différents milieux (eau distillée et NaCl à 0.9%).

### Références

[1] S. Ali, R.P. Singh, An investigation of the flocculation characteristics of polyacrylamide-grafted chitosan, *Journal of applied polymer science* 114(4) (2009) 2410-2414.

[2] Z. Yang, B. Yuan, X. Huang, J. Zhou, J. Cai, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant, *Water research* 46(1) (2012) 107-114.

## DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE/XANTHAN GUM BLEND BIONANOCOMPOSITES.

**BOUNABI L.,** BOUSLAH MOKHNACHI N., BAKEL T.Y.

*University of Sciences and Technology Houari Boumediene - Faculty of Chemistry, Laboratory of Macromolecular and Thio-organic Macromolecular Synthesis, Algiers, Algeria.*

Email : leila\_bounabi@yahoo.fr

**Abstract:** In this study, polymer nanocomposites based on Xantan gum / polyacrylamide blends and montmorillonite clays as reinforcing nanofillers have been successfully developed. The success of the organo modification of the OMMT clay was highlighted by X-ray diffraction spectroscopy.

Fourier transform infrared spectroscopy was used to identify the nature of the interactions developed within the blend between the polyacrylamide (PAM) and Xanthan (Xan) chains as well as between each polymer and the clay. It was showed that these interactions were of hydrogen bonding type. The effect of the insertion of the clay nanofiller on the interactions developed within the (nano)composites as well as on their thermal properties was studied by thermogravimetric analysis (ATG) and differential scanning calorimetry (DSC).

**Keywords:** Polymer blends; nanocomposites; montmorillonite; polyacrylamide; xanthan gum.

### 1. INTRODUCTION

A composite material consists of a polymer matrix reinforced with particle or fiber [1], the most commonly used reinforcements are mineral fillers which are well known for improving the mechanical properties of polymers [2].

These last decades, nanostructured systems based on polymer blends and nanofillers are attracting great interest of both academic and industrial scientists [3]. The potential performance benefits of these materials make them as appropriate candidates for several applications in fields ranging from packaging to biomedical applications [4].

In this study, polymer nanocomposites based on polyacrylamide/Xantan gum blends, and montmorillonite clay as reinforcing nanofiller have been successfully developed. The use of two clays, a sodium montmorillonite (MMT-Na) and an organophilic montmorillonite (OMMT) has been adopted. The effects of introduced clay on the thermal properties and the interactions developed in the different elaborated materials were prospected.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Acrylamide AAm (Merck, Darmstadt, Germany) was used without further purification. Xanthan gum ( $M_w$   $1.5 \times 10^6$ ) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO). The clay used, MMT, is a natural montmorillonite from Mostaganem (Algeria) provided by the national non-ferrous mining products and valuable substances

(ENOF Algeria). The surfactant benzyltributyl ammonium chloride was supplied by Sigma-Aldrich.

#### 2.2. Sample preparation

Polyacrylamide (PAM) was synthesized by free radical polymerization in an aqueous medium, using potassium persulfate ( $K_2S_2O_8$ ) as initiator at  $60^\circ C$ , under nitrogen blanket. The clay of hydrophilic nature had to be organically modified in order to make it compatible with the polymer matrix according to a standard ion exchange procedure.

Samples of Xan/PAM, Xan/MMT-Na, PAM/MMT-Na, Xan/OMMT, PAM/OMMT, Xan/PAM/MMT-Na and Xan/PAM/OMMT were prepared according to solution cast method. After stirring the polymer solution and the clay solution separately for 24 h, the mixture is introduced into an ultrasonic bath at a temperature of  $50^\circ C$  for 4h, after which it is casted onto plates.

#### 2.3. Characterization

The XRD study was done using a Phillips PW1710 X-ray diffractometer equipped with a  $CuK\alpha$  radiation source of wavelength  $1.54 \text{ \AA}$  operated at 45 kV with a  $2\theta$  range from  $2^\circ$  to  $40^\circ$ , at a scanning step of  $0.05^\circ$ .

FTIR spectroscopy was carried out using the Perkin Elmer FTIR in the absorbance mode over the wavenumber range from  $4000$  to  $400 \text{ cm}^{-1}$  at a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed using a Perkin-Elmer Diamond. The temperature was raised from 20°C to 200°C at a heating rate of 20°C/min under nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analyses were obtained using a TA Q-50 TGA operating at ramp 10°C/min from room temperature to 600°C in a nitrogen atmosphere.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. X-RAY DIFFRACTION STUDY OF CLAYS

The characteristic peak of sodium montmorillonite MMT-Na in the  $[1-10^\circ]$  range is located at about  $2\theta = 7.33^\circ$  corresponding to an inter lamellar distance  $d_{001} = 12.13\text{\AA}$ . On the diffractogram of the organically modified clay (OMMT), the peak appears at an angle of  $2\theta = 5.68^\circ$  which corresponds to a distance  $d_{001} = 15.55\text{\AA}$ . This displacement to smaller angles indicates an increase in the inter lamellar distance due to the substitution of sodium ions by the benzyl tributylammonium salt molecules.

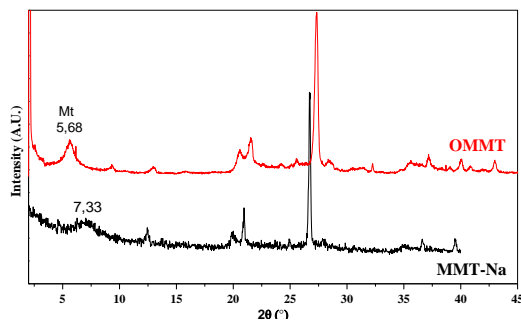


Figure 1: XRD Patterns of the clays.

#### 3.2. FTIR study

Fourier transform infrared spectroscopy was used to identify the nature of the interactions developed within the blend between the polyacrylamide (PAM) and Xanthan (Xan) chains as well as between each polymer and the clay.

The blend spectrum Xan/AM 50/50 (Figure 2) reveals that the band of the associated N-H at 3198  $\text{cm}^{-1}$  decreases in intensity and undergoes a displacement at 3221  $\text{cm}^{-1}$  and the band of vibration of deformation of the NH groups initially located at 1617  $\text{cm}^{-1}$  in the PAM, moves in the blends to lower wavenumbers. These observations indicate the break of the associations within the PAM polymer after introduction of Xan into the blend, in favor of their association with the functional groups of Xan.

The carbonyl band of the carboxyl groups of Xan at 1729  $\text{cm}^{-1}$  appears under shoulder shape in the 50/50 mixture and is shifted to the lower wave numbers at

1719  $\text{cm}^{-1}$  which is evidence of the association of COOH groups with N-H groups of PAM.

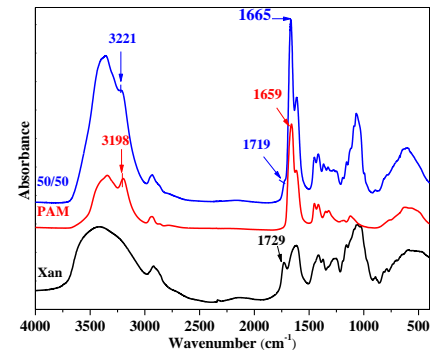


Figure 2: FTIR spectra of Xan, PAM and Xan/PAM (50/50).

The nanocomposites spectra (Figure 3) show that the band of associated N-H shifts to lower wavenumbers, thus indicating the development of interactions between the matrix and the clay. In addition, the introduction of MMT-Na caused a widening of the envelope band observed in the hydroxyl.

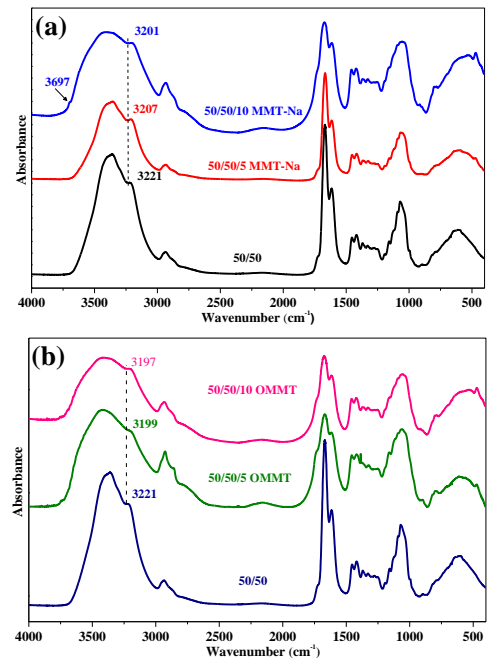


Figure 3: FTIR spectra of Xan/PAM blends and corresponding composites (a) Xan/PAM/MMT-Na (b) Xan/PAM/OMMT.

#### 3.3. Thermal study

Thermogravimetric analysis revealed that the introduction of the nanofiller induced an increase in thermal stability, this improvement is due to the dispersion of clay in the matrix, which will act as a barrier to thermal heat.



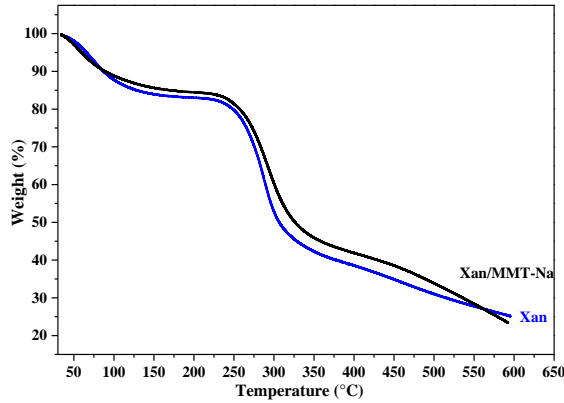


Figure 4: TGA Xan/PAM, Xan/MMT-Na.

the increase in the MMT-Na content from 5 to 10% generates a marked improvement in the stability of the composite. (Figure 5)

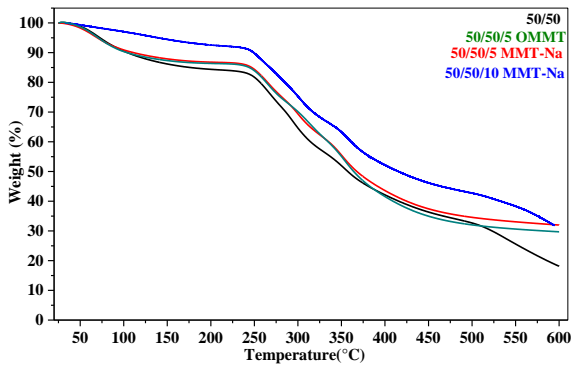


Figure 5: TGA thermograms of Xan/PAM/Clay composites.

The DSC thermogram (Figure 6) revealed the miscibility of the blend as revealed by the single  $T_g=57^\circ\text{C}$  intermediate between the  $T_g$ s of Xan and PAM. Another peak at  $170^\circ\text{C}$  is attributed to the release of water which is trapped between the macromolecular chains, In the thermograms of composites, this peak becomes wider and shifts towards lower temperatures.

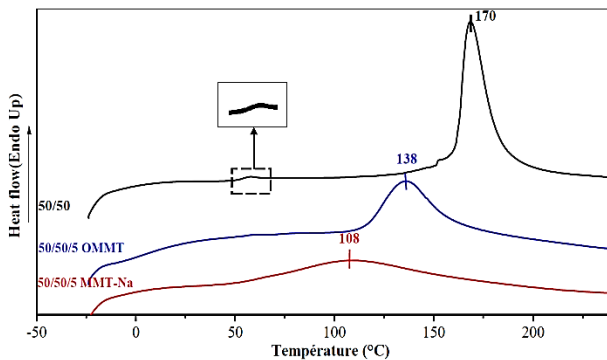


Figure 6: DSC thermograms of Xan/PAM (50/50) blend and corresponding composites.

#### 4. Conclusion

Thermogravimetric analysis revealed that clay improved the thermal stability of Xan/MMT-Na, Xan/PAM/MMT-Na and Xan/PAM/OMMT; The DSC thermogram of the blend showed a single  $T_g$  indicating the miscibility of the blend probably due to the presence of interactions between the functional groups of the two hydrogen-bonded polymers as already demonstrated by FTIR spectroscopy.

#### References

- [1] Negrete-Herrera N, Putaux J L, David L, De Haas F, Bourgeat-Lami E (2007) Polymer/Laponite Composite Latexes: Particle Morphology, Film Microstructure, and Propertiesa Macromol. Rapid Commun. 28:1567-1573.
- [2] Scaffaro R, Botta L, Mistretta MC, La Mantia FP (2010) Preparation and characterization of polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites in the presence of compatibilisers and stabilizing system. Polym Degrad Stab. 95:2547-2554.
- [3] Mistretta MC, Fontana P, Ceraulo M, Morreale M, La Mantia FP (2015) Effect of Compatibilization on the Photo-Oxidation Behaviour of Polyethylene/ Polyamide 6 Blends and their Nanocomposites. Polym Degrad Stab. 112:192-197.
- [4] Zagho MM, Hussein EA, Elzatahry AA (2018) Recent overviews in functional polymer composites for biomedical applications. Polym. 10: 739-760.

## UTILISATION DE MATERIAUX COMPOSITES MAGNETIQUES A BASE DE CALAMINE POUR LA REALISATION DE COMPOSANTS PASSIFS AU MICRO-ONDES

**Djahnit Leila**<sup>1,2</sup>, Djiroune Maamar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Hassiba Benbouali University of Chlef, Department of Chemistry, Chlef, Algeria

<sup>2</sup> Ferhat Abbas University of Setif, Laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères, Setif, Algeria

<sup>3</sup>. Groupe Rahmoune Chlef, Algeria

leila\_djahnit@yahoo.fr

**Résumé** – Dans notre étude on a opté pour l'utilisation de la calamine qui est un mélange ferrique. Sa caractérisation par les différentes méthodes utilisées dévoile que la calamine rouge est un mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; le  $\gamma$   $\text{FeO}(\text{OH})$  et  $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Les spectres Raman, UV-Visible ainsi la DRX des composites montrent l'effet de la présence de la calamine sur le PCL en 1,10 et 20% en poids que dans celui de 5%.

La nanoindentation révèle l'amélioration du module de Young pour l'échantillon de 1%, et la dureté devient plus haute avec l'échantillon de 5%.

**Mots-clés:** Calamine, poly  $\epsilon$ -caprolactone, spectroscopie Raman, DRX, UV-Visible, nanoindentation

### 1. INTRODUCTION

La calamine est un mélange d'oxydes de fer qui se dépose en croûte sur les pièces en fer, en acier ou en fonte lorsqu'elles sont chauffées à une température supérieure à 575 °C [1].

Le présent travail s'inscrit dans l'objectif d'exploiter la calamine de fer produite par les industries sidérurgiques. Nous nous sommes principalement intéressés par l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans notre étude on a utilisé la calamine rouge avec le poly  $\epsilon$ -caprolactone qui présente une large utilisation industrielle. Le PCL a été utilisé dans ce travail en raison de ses propriétés diélectriques élevé, transformabilité facile, compatibilité, biodégradabilité, léger et de bonnes propriétés mécaniques [2]. Ces dernières années, diverses formes de ferrites avec différentes morphologies ont été utilisées dans le développement de matériaux absorbant les micro-ondes en raison de leurs propriétés magnétiques supérieures [3].

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Ethanol 96%, chlorure de méthylène de BIOCHEM Poly $\epsilon$ -caprolactone et la calamine obtenue de l'entreprise Rahmoune Chlef.

#### 2.1. Méthodes

Les spectres Raman obtenus par un Spectroscopie de marque HORIBA T640000 avec une puissance de laser 632.6. Les spectres UV-visible ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer. La morphologie de surface a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi

SU8000. La caractérisation DSC a été réalisée avec un appareillage de calorimétrie différentielle Mettler Toledo To 003), les plages d'expérimentation en température varient entre 0 et 200°C, avec une vitesse de montée de 10°C/mn, dans une plage de température de 25°C à 220°C. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance avec source  $\text{CuK}$  ( $\lambda=1,54056\text{Å}$ ).

#### 2.2. Préparation des composites PCL/CR

La solution du PCL et de dichlorométhane est agitée dans un bain ultrasonique, puis on ajoute goutte à goutte la solution de calamine et de dichlorométhane, la température est basse assurée par le bain de glace. La solution est étalée dans une boîte à petri à l'air ambiant pendant 24 heures.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Caractérisation de la calamine (CR)

La Figure 1 présente le spectre Raman de la calamine CR, le spectre Raman affiche les bandes caractéristiques de  $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

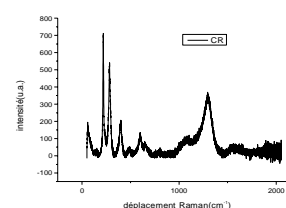


Figure 1. Spectre Raman du CR

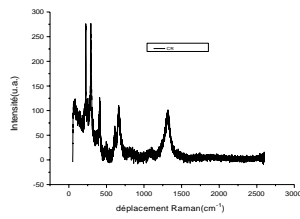


Figure 2. Spectre Raman du CR

La Figure.2 montre que le CR c'est un mélange d'oxyde de fer hydraté ( $Fe_2O_3$  et le  $\gamma-FeO(OH)$ ).

Le spectre d'absorption UV-visible de CR en fait est composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible. Les spectres UV-vis du CR sont présentés sur la Figure.3, montrant des pics d'absorption entre 200 à 250nm qui ont été attribués à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau  $e_g^\beta$ , d'après Marusak *et al.*, et les bandes situées à 315 et 375nm, seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau  $t_{2g}^\beta$  du fer. Dans l'UV, les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 3d du fer. Dans le visible, les bandes situées à 420 et 490nm seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques  $e_g$  et  $t_{2g}$  [4].

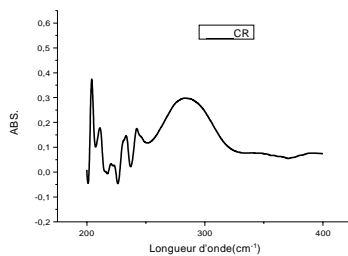


Figure 3. Spectre UV du CR

Tableau 1: Attribution des bandes Raman du PCL et leurs composites

PCL/CR20%	PCL/CR10%	PCL/CR1%	PCL	Attribution
871	892	913	912	$\nu(C-COO)$ crystalline
942	952	956	959	$\nu(C-COO)$
1073	1031	1033	1039	$\nu(COC)$
1084	1075	1042	1097	$\nu(COC)$ amorphous
/	1115	1109	1110	$\nu(COC)$ crystalline
/	1282	1283	1287	$\omega(CH)$ crystalline
1309	1305	1304	1306	$\omega(CH)$ crystalline&amorphous
/	1413	1417	1420	$\delta(CH_2)$ crystalline
1436	1747	1440	1442	$\delta(CH_2)$ crystalline
1730	1727	1722	1725	$\nu(C=O)$ crystalline

teneur de 1 et de 10%. Ce qui est peut être à cause d'une dispersion plus efficace dans le polymère en raison de la présence de groupes contenant de l'oxygène qui peuvent former des liaisons avec le polymère [5]. La position des bandes et leur attribution sont rassemblées dans le Tableau.1.

Le PCL est un semi-cristallin comme en témoignent les maxima de diffraction clairement formés avec le plus prononcé pour l'angle  $2\theta$  21,73°. Ce maximum se déplace un peu dans le composite à 21,43°. Et celui qui se trouve en position d'angle de 23.90° se décale vers 23.73°. Ce décalage n'est qu'un témoignage de la présence des interactions entre la charge et la matrice polymérique résidant avec le carbonyle.

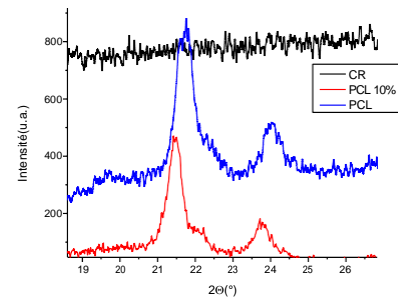


Figure.4. DRX du nanocomposite PCL CR 10%

La nanoindentation montre une augmentation du module du Young pour le composite PCL/CR 1% par rapport à celui de 5% et 10%.

### Conclusion

Le but de notre étude c'est l'utilisation de la calamine. La caractérisation de cette dernière par les différentes méthodes utilisées dévoile que notre calamine est un mélange de  $Fe_2O_3$ ; le  $\gamma FeO(OH)$  et  $Fe_5O_7(OH).4H_2O$ . Le pic de diffraction principal de la ferrihydrite (110) situé à  $2\theta = 35,61^\circ$  qui correspond à un mélange de deux phases:  $Fe_2O_3$

(hématite) et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

L'hématite est un oxyde de fer qui présente de meilleures performances anti-solaires dans les domaines UV.

Les spectres Raman, UV-Visible ainsi la DRX des composites montrent les pics typiques du poly( $\epsilon$ -caprolactone). L'effet de la présence de calamine est plus significativement apparent dans le PCL/CR en 1,10 et 20% de poids que dans celui de 5%. Le décalage et élargissement, des pics n'est qu'un témoignage de la présence des interactions entre la charge et la matrice polymérique.

La nanoindentation révèle l'amélioration du module de Young pour l'échantillon de 1%, ce qui est lié à la bonne dispersion et l'adhésion interfaciale est meilleure, et la dureté devient plus grande avec l'échantillon de 5%.

### **Références bibliographiques:**

- [1] Umadevi T, Brahmacharyulu A, Karthik P.(2013) Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant; *Journal Ironmaking& Steelmaking, Processes, Products and Applications*, 39, 222-227
- [2] Alhusaiki-Alghamdi H M(2021) The spectroscopic and physical properties of PMMA/PCL blend incorporated with graphene oxide, *Results in Physics*, 24, 104-125
- [3]. Ait Kerroum M A, Iacovita C, Baaziz W, Ihiawakrim D, Rogez G,<sup>1</sup>Benaissa M, Mihai Lucaciu C, and Ersen O(2020) Quantitative Analysis of the Specific Absorption Rate Dependence on the Magnetic Field Strength in  $\text{ZnxFe}_{3-x}\text{O}_4$  Nanoparticles, *Int J Mol Sci.* , 21: 7775.
- [4]L. Truffault, Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires, Thèse de doctorat en sciences et technologies, université d'orléans (2011)
- [5] McNally T, Pötschke P, Halley P(2005) Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *polymer*, 46, 8222

## Dielectric behavior Study of Diglycidyl ether of bisphenol A charged

Zohra Ykene<sup>1</sup>, Amar Irekti<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Petrochemical Synthesis, University M'Hamed Bougara de Boumerdes, Avenue de l'indépendance, 35000 Boumerdes, Algeria

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University M'Hamed Bougara de Boumerdes, Avenue de l'indépendance, 35000 Boumerdes, Algeria

\* [a.irekti@univ.boumerdes.dz](mailto:a.irekti@univ.boumerdes.dz)

**Abstract** – The subject of composite materials with reinforced filler has been studied recently. This study to improve both the dielectric and structural characteristics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) focused on the appropriate use (from 5% to 60 wt%) of pozzolan filler mechanically grinded to obtain a very fine particle size ( $\varnothing < 10\mu\text{m}$ ) and area surface of  $23,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The dielectric properties were investigated at great filler concentrations by weight. Epoxy microcomposite samples with a good dispersion of nanoparticles in the epoxy matrix were prepared and experiments were performed to measure the dielectric constants (C), the resistance (R) and impedance (Z) as a function of frequency (1 kHz-10 kHz). Measurements were made using dielectric spectroscopy over the temperature range 25°C-80°C. The best dielectric properties correspond to a micro-filler content equal to 30wt%, This is attributed to the large volume fraction of interfaces in the bulk of the material and the barrier between the charged nanoparticle surface and the epoxy chains. Using the scanning electron microscope (SEM), the morphologies and structure of the surface and fracture surfaces of Pozzolan/ DGEBA composites were observed.

**Keywords:** DGEBA, pozzolan, dielectric constants, microstructure.

## ELABORATION PAR VOIE SOLUTION D'UN MELANGE BINAIRE ET TERNAIRE A BASE D'UN POLYMERE SYNTHETIQUE ET D'UN BIOPOLYMERE. CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES.

**Kamal OUAAD**<sup>1,2</sup>, Céline ALLACH<sup>1</sup>, Sadia RAHMI<sup>1</sup>.

1- *Laboratoire des Matériaux Polymères, Faculté de Chimie USTHB*

2- *Département de chimie, Faculté des Sciences, UMBB*

Email : (ouaad.kamel@gmail.com)

### **Résumé :**

Des mélanges binaires et ternaires à base de bentonite organiquement modifiée, originaires de Maghnia Algeria (OBT), poly (éthylène-co-acide acrylique) (PEAA) contenant 20% en moles d'acide acrylique et d'acétate de butyrate de cellulose (CAB) ont été élaborés par la méthode d'intercalation en solution dans du tétrahydrofurane (THF) comme solvant. Ces mélanges binaires et ternaires ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie FTIR/ATR, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse FTIR/ATR a révélé l'incorporation de la nanocharge au sein de la matrice polymère confirmée par l'apparition des bandes caractéristiques des nanocharges attribuées aux différents groupements de l'argile. L'effet de l'argile organique et de sa dispersion au sein de la matrice de mélange sur la morphologie et le comportement thermique des mélanges PEAA / CAB de différents rapports et de leurs mélanges d'hybrides ternaires correspondants est discuté. ATG a mis en évidence une diminution significative de la stabilité thermique

**Mots-clés :** Mélanges binaires et ternaires, poly (éthylène-co-acide), Acétate de butyrate de cellulose

---

## FORMULATION ET OPTIMISATION DES MICROSPHERES DE POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) CONTENANT UN ANTIHYPERTENSEUR

**SADOUN Ounissa<sup>1</sup>**, GONZALEZ RODRIGUEZ María Luisa<sup>2</sup>, HAMMOUMRAOUI Lydia<sup>1</sup>, AZOUZ L'Hachemi<sup>1</sup>, REZGUI Farouk<sup>1</sup>

*1 : Laboratoire des Matériaux Organiques, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie.*

*2: Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, Universidad de Sevilla, Seville, Spain*

Email: [ounissa.sadoun@univ-bejaia.dz](mailto:ounissa.sadoun@univ-bejaia.dz)

**Résumé :** L'objectif de cette étude consiste à préparer des microparticules à base d'un polymère biodégradable, la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), contenant un antihypertenseur, le valsartan, afin de lui assurer une libération contrôlée. Un plan composite centré (2 facteurs, 3 niveaux) a été utilisé pour optimiser l'efficacité d'encapsulation ( $Y_1$ ) et la taille des particules ( $Y_2$ ). Deux variables indépendantes ont été étudiées à savoir : la quantité du principe actif ( $X_1$ ) et le volume de la phase organique ( $X_2$ ). Un nombre total de dix formulations ont été préparées selon le protocole du plan expérimental standard en utilisant le logiciel Design Expert®. L'analyse de la variance (ANOVA) a montré des modèles de régression quadratique significatifs avec des coefficients de détermination élevés. Les résultats expérimentaux ont montré que la formulation optimale présentait une efficacité d'encapsulation de 80% et une taille de particules de 59,97  $\mu\text{m}$ . L'analyse SEM a montré que toutes les particules étaient lisses et de forme sphérique. Les études de dissolution in vitro ont indiqué que les microsphères de PCL amélioraient la libération du valsartan dans le milieu simulé gastrique (pH=1,2) pendant les deux premières heures, tout en offrant un contrôle progressif et une libération plus prolongée, dans un milieu simulé intestinal (pH=6,8), par rapport au principe actif pur.

**Mots-clés :** Microsphères, Valsartan, PCL, Plan composite centré.

## SYNTHESE D'UN NOUVEAU MONOMERE ET POLYMERE BIOSOURCE CATALYSEE PAR LA MAGHNITE H+

**Hafida ZERIGUI**, Mohammed BELBACHIR

Affiliation: Université Oran1 Ahmed Ben Bella

Email : zerigui.hafida@gmail.com

### Résumé :

L'acide gallique est un antioxydant d'origine végétale obtenu naturellement par extraction de plantes. Il est utilisé dans l'industrie pharmaceutique en raison de ses diverses activités thérapeutiques, ainsi que dans l'industrie cosmétique comme anti-âge ou pour résoudre les problèmes capillaires... et dans l'industrie alimentaire comme additif alimentaire.

Dans cet article, nous proposons une synthèse d'un nouveau monomère et d'un polymère biosourcé à base d'acide gallique. La synthèse de ce monomère se fait en deux étapes et le polymère aussi. Les conditions opératoires de ces manipulations sont douces et peu coûteuses en utilisant un catalyseur vert. Ce catalyseur est une argile (Maghnite-H+, ouest algérien).

**Mots-clés :** Polymère Biosourcé, Acide Gallique, Maghnite, Antioxydant, Catalyse vert.

## 1. INTRODUCTION

Les antioxydants sont définis comme piègeur des radicaux libres, responsable de l'oxydation qui induit à son tour le vieillissement<sup>(1)</sup>. Les polyphénols sont les meilleurs antioxydants<sup>(2)</sup> qui existent naturellement dans tous les végétaux et le plus répandu est l'Acide Gallique<sup>(3)</sup>.

Ce nouveau polymère biosourcé est synthétisé à base de l'acide gallique et à l'aide d'un cycle époxy ; ce qui nécessite de synthétiser d'un nouveau monomère à base de l'AG et le glycidol.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

Pour ce travail nous avons utilisé les produits chimiques suivants : l'acide gallique, le glycidol, le dichlorométhane, la Maghnite (Argile, ouest Algérien).

Le monomère est synthétisé à partir de l'acide gallique et le glycidol à 60°C en utilisant la Maghnite-H comme catalyseur.

La polymérisation de ce monomère est faite à Température ambiante en utilisant le même catalyseur.

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le polymère Biosourcé qu'on a obtenu est analysé par IR, en attendant les résultats d'analyse RMN.

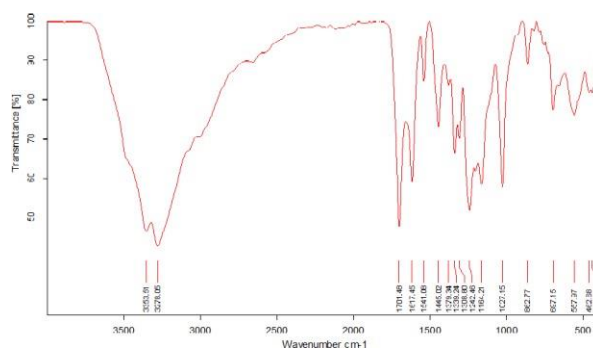


Figure1: spectre IR du Polymère Biosourcé « AG-époxy »

Le spectre obtenu montre :

-Une bande intense située entre 3270 et 3500 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence des trois groupements hydroxyles de l'acide gallique.



-Une bande forte située à 1701 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de valence de la liaison C=O ester.

-Une bande moyenne située à 1027 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-O ce qui prouve l'ouverture du cycle époxyde.

#### 4. Conclusion

La synthèse d'un polymère Biosourcé à base d'un antioxydant naturel « acide gallique » est considérée parmi les meilleurs antioxydants qui sont utilisés dans plusieurs domaines « pharmaceutique, cosmétique et alimentaire »<sup>(4)</sup>.

Le catalyseur utilisé « Maghnite-H » est un catalyseur vert, non toxique et réutilisable.

#### Références

##### Times New Roman gras, 10 pts)

[1] Polyphenols in the Prevention and Treatment of Vascular and Cardiac Disease, Anand A. Zanwar,... Subhash L. Bodhankar, in Polyphenols in Human Health and Disease, 2014

[2] Les polyphénols de thé, du vin et du cacao E'. Menat Médecin généraliste à orientation homéopathie et phytothérapie, diplôme universitaire de diététique et maladies de la nutrition, enseignant au, Dumenat phytothérapie, Paris-XIII, France

[3] Antibacterial Activity and Mode of Action of Ferulic and Gallic Acids Against Pathogenic Bacteria. Anabela Borges,1,2 Carla Ferreira,1 Maria J. Saavedra,2 and Manuel Simoes1, 2013

[4] WO2008081901A1, WIPO (PCT), Inventor Tomihiko Higuchi Hirofumi Shibata Masanori Higuchi, 2007

## PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE-GRAPHENE ELABORES PAR EXTRUSION REACTIVE.

ZERGUINE Narimene<sup>1</sup> BOUHELAL Said <sup>1</sup>, DAHOUN Abdesselam <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie

<sup>2 3</sup> Institut Jean Lamour, Université de Nancy, France.

Email : narimene.zerguine@univ-setif.dz

**Résumé** — Ce travail a pour objectif d'élaborer des nanocomposites a base du polypropylène isotactique et de graphène par la méthode d'extrusion réactive de type réticulation réversible (RXR).

Cette étude a montré l'efficacité du graphène comme nanocharge pour atteindre des propriétés spécifiques importantes dans des nanocomposites élaboré à l'état fondu par la méthode d'extrusion réactive.

L'incorporation des nanofeuillets de graphène dans les nanocomposites élaborés a un effet significatif sur les propriétés thermiques (stabilité thermique, comportement de cristallisation et de fusion), mécaniques (résistance au choc) qui ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions massiques de graphène (< 1%). Les améliorations obtenues au niveau de ces propriétés peuvent élargir le champ d'application du polypropylène.

**Mots-clés** : graphène, polypropylène, nanocomposites, extrusion réactive, réticulation réversible.

### 1. INTRODUCTION

Le polypropylène isotactique (iPP) est parmi les matériaux thermoplastiques qui ont pris un essor considérable, car il présente l'avantage d'être peu coûteux, plus léger, facile à mettre en œuvre et recyclable [1]. Afin d'élargir le champ d'application des polymères. L'incorporation des charges de taille nanométrique dans la matrice polymère est une méthode efficace d'améliorer profondément plusieurs propriétés.

Le graphène, une monocouche d'atomes de carbone hybrides sp<sup>2</sup> disposés dans un réseau bidimensionnel, a attiré énormément d'attention ces dernières années en raison de ses propriétés exceptionnelles. Plusieurs études ont montré que l'incorporation du graphène ou de ces dérivés dans des matrices polymères améliore largement les propriétés mécaniques, électriques, thermiques et d'autres propriétés spécifiques.

Tandis qu'il est de plus en plus considéré que le pouvoir renforçant est dû à l'arrangement spatial des nanocharges dans la matrice (la dispersion) et à la nature de l'interaction à l'interface nanocharge /polymère [2,3]. Cependant, les nanofeuillets du graphène ont une forte tendance à s'agglomérer en

raison de leurs surfaces hydrophobiques et les fortes interactions de Van der Waals [4], et il est très difficile de les ré-exfolier en des nanofeuillets individuels pendant le mélange avec un polymère ; ce qui peut limiter l'amélioration des propriétés des nanocomposites.

Bouhelal et al. [5] ont développé une méthode afin d'avoir de nouvelles structures et d'élargir par conséquent le domaine d'application des polyoléfines et en particulier le polypropylène isotactique. Elle consiste à ajouter des agents de réticulation lors du mélange à l'état fondu permettant d'atteindre la réticulation réversible, d'imposer une nouvelle structure et à améliorer la dispersion des nanocharges au sein des polymères.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Le polypropylène utilisé dans cette étude est le Polypropylène isotactique (iPP) SABIC-RAFFIA 510P homopolymère ; fournis par SABIC ARABIE SAOUDITE. Graphene fourni par Sigma-Aldrich

#### 2.2. Préparations

Les nanocomposites ont été préparés dans un mélangeur interne à 180°C avec une vitesse de 30 tour/min pendant 10 min.

Le polypropylène a été mélangé avec les agents de réticulation et différentes fractions de graphène.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Figure 1 : courbes d'analyse thermogravimétrique de l'iPP, XiPP et XiPP/GO.

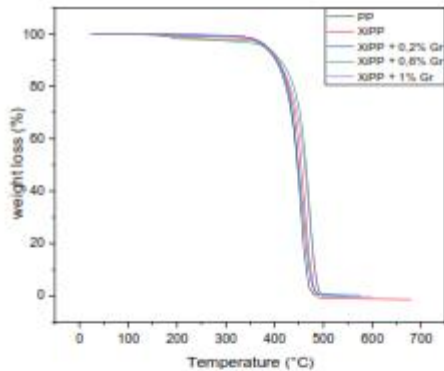


Figure 2 : spectres DRX de l'iPP, XiPP et XiPP/GO.

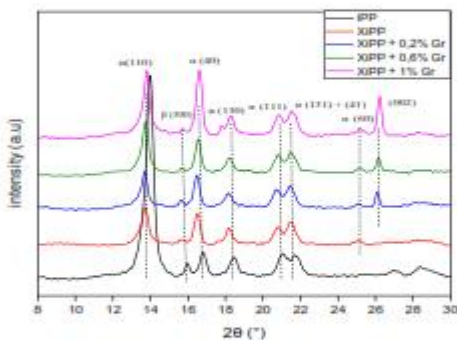
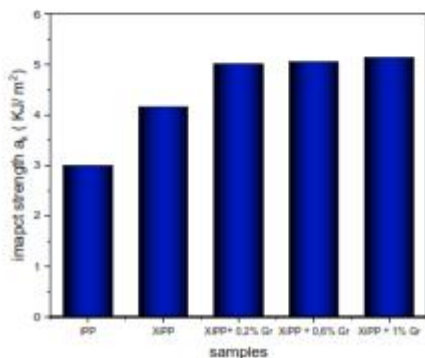


Figure 3 : résistance au choc de l'iPP, XiPP et XiPP/GO.



### 4. Conclusion

L'incorporation des nanofeuillets au sein du polypropylène par la méthode d'extrusion réactive de type réticulation réversible a permis d'améliorer de manière significative la stabilité thermique et la résistance au choc de ce dernier

### Références

[1] : T. Domenech « Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu », Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2012.

[2] : X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen et al. « Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly (vinyl alcohol) », *Macromolecules* 2010, 43, 2357–2363

[3]: H. Kim, « Processing, Morphology and properties of graphène reinforced polymer nanocomposites », Thèse de Doctorat, Université du Minnesota, 2009.

[4]: S.Stankovitch, D.Dikina, R-D. Piner, K.Kohlhaas, « Synthèse de nanofeuillets à base de graphène par réduction chimique d'oxyde de graphite exfolié », *Carbon* 2007, Volume 45, Issue 7,1558-1565.

[5] :S. Bouhelal, « Structure Modification of Isotactic Polypropylene through Chemical Crosslinking: Toughening Mechanism », *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103, 2968–2976.

## FERTILIZER CONTROLLED RELEASE OF GRAFTED HYDROGEL BASED ON CROTONIC ACID

**DAOUD Loubna**<sup>\*1</sup>, BENNOUR Sadjia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. Laboratory of Polymer Materials, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumedienne (USTHB), BP 32, El Alia, Algiers 16111, Algeria

\*Email : loubna\_daoud@yahoo.com

**Abstract** – Environmental contamination arising from abusive usage of harmful substances, in modern industries and human activities, is getting increasingly severe. This phenomenon poses an incredible challenge for scientist to find effective solution to save the human live in the earth. Hydrogels are the subject of the most intensive research because of their prominent characteristics. Fertilizer controlled release systems based on hydrogels provide an ideal alternative to enhance the absorption of nutrients by plants and reduce environmental danger due to disproportional usage of chemical fertilizers. Grafting polysaccharides, such as carboxymethylcellulose, into polymeric matrix improve the biodegradability of the obtained hydrogels.

The present work was undertaken to the elaboration of a biodegradable hydrogels to be used as fertilizer controlled release systems. The loaded hydrogels were prepared by performing graft copolymerization of acrylamide (AAM)/ crotonic acid (CA) onto carboxymethyl cellulose (CMC), in the presence of potassium persulfate as initiator and N,N'-methylenebisacrylamide as cross-linking agent. Fertilizer was loaded with a one-step in situ copolymerization method. The synthesized hydrogels were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in order to confirm the trapping of fertilizer within hydrogel matrix. The effect of monomer acid content on the release potential of the incorporated fertilizer was investigated. Kinetic parameters, such as release exponent and diffusion coefficient, were also calculated. The results indicate that the described hydrogels are good candidates to be used as controlled release systems in different fields of application.

**Keywords:** Hydrogel, carboxymethyl cellulose, fertilizer, release, polymerization.

### 1. INTRODUCTION

Fast demographic growth and the rapid development of industries have contributed to a significant increase of various forms of environment pollution. The unreasonable utilization of fertilizer by agriculturist, in order to enhance the relative yield of agricultural crops, have generated a serious health concerns and large economic and resource losses. [1] Currently, there is a continuous demand for the development of new technologies to be employed as fertilizer controlled systems. Among these materials, hydrogels in particularly the ones based on natural polysaccharide have been the object of specific attention, due to their good water adsorption performance, attractive responsiveness to external stimuli and also interesting biodegradability characteristic. [2,3] Carboxymethyl cellulose (CMC) is an important biopolymer that play a crucial role in many applications, thanks to their molecular structure containing reactive carboxylate and hydroxyl groups that confers a strong hydrophilicity. The aim of the present work is to elaborate an eco- friendly controlled release systems based hydrogels, by performing graft copolymerization of acrylamide, and

crotonic acid, onto carboxymethyl cellulose in the presence of the crosslinker MBAA. The fertilizer was loaded by free radical polymerization in solution. The release mechanism and diffusion coefficients were evaluated by studying the release dynamics.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. Materials

Carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC Mw~250000 Da and DS~0.9, Fluka, Germany ). Acrylamide (AAM) and crotonic acid (CA) were purchased from Fluka (Germany) and employed as monomers. N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA; Fluka, Germany ), as a cross-linking agent, potassium persulfate (KPS; Merck, Germany), as an initiator, and ammonium nitrate (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; Merck, Germany), as a fertilizer was used as received.

#### 2.2. Synthesis of fertilizer loaded hydrogels

Loaded hydrogels were prepared via free-radical polymerization process. 0.2g of carboxymethyl-cellulose was dissolved in distilled water and the obtained solution was thermostat at 60°C under

nitrogen atmosphere. After 30 minute, initiator solution (0.004g of KPS) was added to the reaction medium. Calculated amount of AAm (36.9 and 28.7 mmol) and CA (12.3 and 4.1 mmol) monomers, 0.02g of MBA and 0.4 g of ammonium nitrate were added to the mixture.

The The grafting copolymerization reaction continues for 3 h and the obtained samples were dried in a vacuum oven at 60 °C until constant weight without washing them.

### 2.3. Characterization

**FTIR** spectra of the prepared hydrogels were recorded on Perkin Elmer spectrophotometer at room temperature with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. The dried samples were crushed to a powder, mixed with potassium bromide and pressed to a pellet.

### 2.4. Release of ammonium nitrate

The release of fertilizer from loaded hydrogels was measured by immersing an accurate weight of loaded hydrogels in 100 mL bidistilled water under stirring. The fertilizer release quantity at various intervals was measured by conductivity meter and calculated from the NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> calibration curve.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. FTIR spectral analysis

In order to confirm the incorporation of the fertilizer within the synthesized hydrogels, the infrared spectrum of the fertilizer-loaded hydrogel, containing 30mol% of crotonic acid and 0.4 g of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, is compared with its unloaded analogue. The infrared spectra of unloaded and loaded hydrogels recorded at room temperature in the 1800-900 cm<sup>-1</sup> region are given in Figure 1. With the incorporation of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, the characteristic band of carboxyl-carbonyl amide interactions shifts from 1646 cm<sup>-1</sup> to 1653 cm<sup>-1</sup>. This is probably due to the formation of hydrogen bonding between functional groups present in the matrix and the unpaired electrons on oxygen atoms of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. In addition, the peak observed at 1384 cm<sup>-1</sup> corresponds to the nitrate ion. This is a confirmation that NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> has been loaded into the hydrogel matrix.

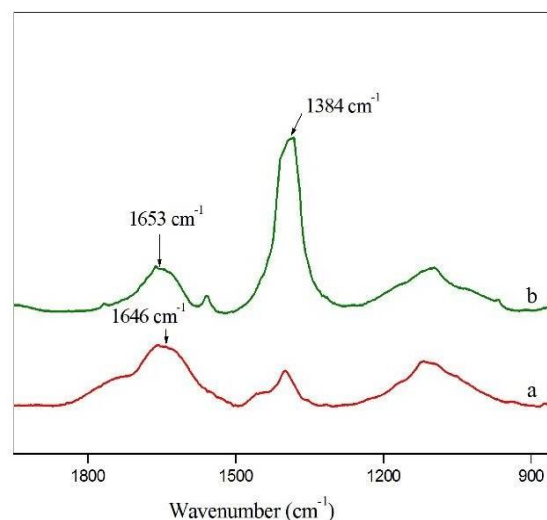


Figure 1: Scale-expanded infrared spectra of (a) unloaded and (b) loaded CMC-g-P AAm/CA hydrogels in the carbonyl region. [CMC] = 0.2g [CA] = 30 mol% and [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 0.4g.

### 3.2. Effect of monomer acid content on the release potential

The effect of crotonic acid composition on the release behavior of loaded CMC-g-P AAm/CA hydrogels, containing different amounts of monomer acid (10 and 30 mol%), was investigated. As described in Figure 2, the release rate of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> increases with increasing the percentage of acidic monomer in loaded hydrogels. This result can be explained by the fact that increasing the number of hydrophilic groups within the hydrogel matrix increases the affinity for water, resulting in a greater released amount of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

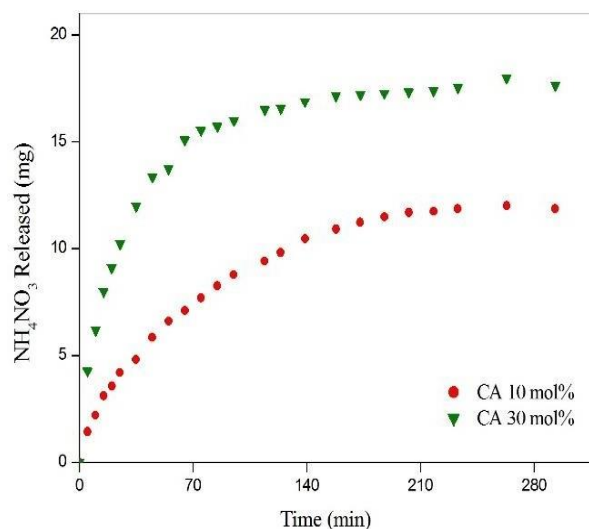


Figure 2: Effect of CA content on the release dynamics of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> from the loaded CMCg-P (AAm-CA) hydrogels at 25 °C, [CMC] = 0.2 g and [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 0.4g .

**3.3. Effect of CA ratio on the releasedynamics of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**

With a view to determine the mechanism of fertilizer release from loaded hydrogels, the release data were analyzed with Korsmeyer–Peppas model, using equation (1).

$$M_t / M_\infty = kt^n \tag{1}$$

Where  $M_t / M_\infty$  is the fractional release of fertilizer at time  $t$ ;  $n$ , characteristic exponent of the fertilizer release mechanism  $k$ , kinetic constant characteristic of the fertilizer/polymer system.

Figure 3 represents the plots of  $\ln (M_t / M_\infty)$  versus  $\ln t$  for NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> released from loaded hydrogels with different CA contents (10 and 30 mol%). After fitting the  $\ln (M_t / M_\infty)$  curves to  $\ln t$ , the values of  $n$  obtained for NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> released from loaded hydrogel samples with 10 and 30 mol% of CA are 0.57 and 0.46, respectively. This suggests that the releasemechanism tends to shift from a non-Fickian to a Fickian nature.

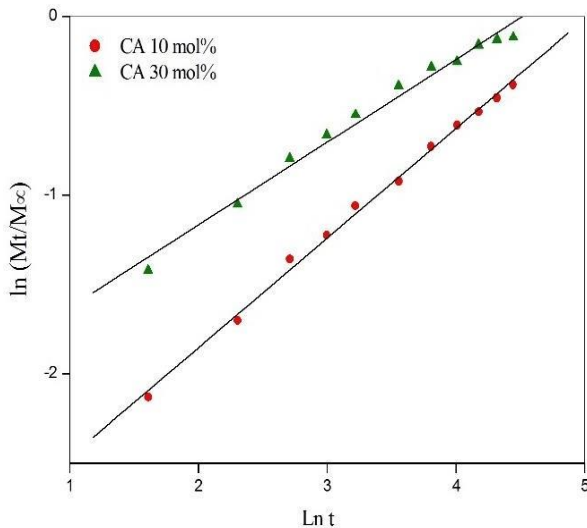


Figure 3: Plots of  $\ln (M_t / M_\infty)$  vs.  $\ln t$  for the release dynamics of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> from the loaded CMCg-P (AAm-CA) hydrogels, [CMC] =0.2 g and [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 0.4g.

The diffusion coefficient ( $D$ ) of fertilizer release from hydrogels can be calculated from the following equation (2).

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{0.5} \dots\dots\dots(2)$$

Where  $M_t$  and  $M_\infty$  represent the amount of fertilizer released at time  $t$  and at equilibrium, respectively,  $D$  is the diffusion coefficient,  $t$  is the time and  $l$  is the thickness of the sample.

The values of diffusion coefficient, estimated from

the slope of linear plot between  $(M_t / M_\infty)$  and  $t^{1/2}$ , for ammonium nitrate release from hydrogels with 10 and 30 mol% of CA are  $7.62 \times 10^{-3}$  and  $12.55 \times 10^{-3}$  mm<sup>2</sup>/min, respectively. This means that with increasing CA content the gel, release of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> from the hydrogel becomes faster.

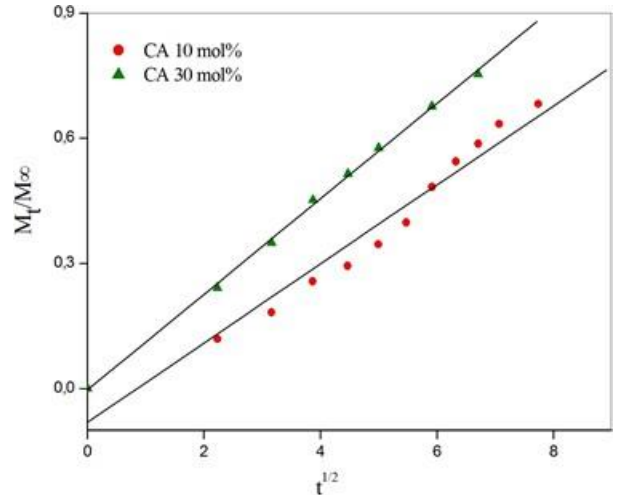


Figure 4: Plots of  $M_t / M_\infty$  versus  $t^{1/2}$  for the release dynamics of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> from the loaded CMCg-P (AAm-CA) hydrogels, [CMC] = 0.2 g and [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 0.4g.

**4. Conclusion**

In this present, grafted hydrogels ,with different crotonic acid content, were prepared by free radical polymerization in the presence of MBAA as cross-linking agent. The evaluation of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> controlled release potential of hydrogels showed that the acid content affects the release rate of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. The release mechanism shifts from a non-Fickian to a Fickian nature when the amount of CA in the hydrogels increases. As a result, these hydrogels can be used as controlled release systems for agricultural applications.

**5. Références**

[1] Huang J, Xu C, Ridoutt B.G, Wang X, Ren P. (2017) Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Clean. Prod.*159:171-179.

[2] Kenawy E, Azaam M.M, El-nshar E.M. (2018) Preparation of carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylamide)/ montmorillonite superabsorbent composite as a slow-releaseurea fertilizer. *polymers for advanced technologies.* 29: 2072-2079. *Polym. Adv. Technol*

[3] Louzri, F.; Bennour, S. (2020) Swelling dynamics of Poly (N, N- Dimethylacrylamide -co- Crotonic acid) hydrogel and evaluation of its potential for controlled release of fertilizers. *J. Polym. Mater.*, 37: 5-76.

## ELABORATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON CELLULOSE EXTRACTED FROM FRUITS AND LEAVES OF PLANE TREE

N. Chiboub<sup>1</sup>, S.Oumeriche<sup>2</sup>, H. Ferfara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Polymeric material laboratory . USTHB.*

<sup>2</sup>*Laboratories of Exploration and Valorization of Steppic Ecosystems*

*University Ziane Achour of Djelfa.*

Email :nchiboub80@gmail.com

**Abstract**— This study was aimed at developing biopolymer-based composite. Therefore, organic–inorganic materials of cellulose/zinc oxide (ZnO) were prepared in this work. The cellulose was extracted from the fruits and leaves of a plane tree. Methods, such as FT-IR, SEM and XRD, were used to characterize the extracted cellulose and ZnO/cel synthesized nanocomposites. The XRD analysis showed that the cellulose has a high crystallinity, whereas the SEM images showed that the extracted cellulose thus obtained had microfibril (MFC) and nanosphere morphologies. The infrared spectra showed the presence of specific bands attributed to the cellulose. Elsewhere, the XRD analysis of ZnO showed that it had the hexagonal würtzite structure. Finally, the nanocomposites substances were successfully obtained by precipitation method. The SEM images showed that the well dispersion of ZnO was observed at the surface of MFC. The XRD analysis and FT-IR confirmed the impregnation of ZnO into cellulose and a good intercalation due to the diminution of interfoliar distance. The composites thus synthesized had significant antimicrobial activity against the *Staphylococcus aureus* and *Serratia*.

### 1. INTRODUCTION

Currently, the intensive use of petroleum-derived plastics causes many serious environmental problems that concern society as a whole. In order to reduce their use and gradually replace them with sustainable materials, much research is focused on the development of biopolymer composites and biobased products from renewable resources. Polysaccharides offer such prospects due to their renewable natural origin, also making it possible to obtain biodegradable plastic materials, thus eliminating the problem of recycling which science faces today.

Cellulose is the most widespread natural biopolymer on earth, representing more than 50% of biomass. It is present mainly in the cell walls of plant such as cotton, flax and wood. The cellulosic fibers contained inside plants have the advantage of being inexpensive, not very dense, and have specific properties comparable to synthetic fibers, thus making it possible to use them in many sectors such as the automobile, the construction, food packaging, etc.. In 1980, Turbak et al [1] prepared a nanomaterial called nanocellulose. Depending on its pretreatment, two types of nanocellulose extracted from wood and other plant resources are available, namely nano/microfibrils cellulose (NFC/MFC), which are produced mainly by the mechanical disintegration of pretreated cellulose fibers: nanocrystals cellulose (NCC), which are produced

by acid hydrolysis and bacterial cellulose (BC) which is secreted from bacteria [2]. In addition, zinc oxide ZnO is a wide-gap (3.37eV) semiconductor, transparent, chemically very stable and has a very high exciton binding energy (60 meV) [3]. These characteristics provide it with interesting physicochemical properties at the nanometric scale such as biocompatibility, its extensive chemistry offers it many possibilities for wet chemical etching. It is a multifunctional material well known for its different properties (optical, electrical, piezoelectric and catalytic) [4,5,6]. The aim of this work is to extract cellulose from plane tree fruits and leaves and then develop nanocomposites in the presence of zinc oxide, which is an ecological and biocompatible material for an antibacterial application.

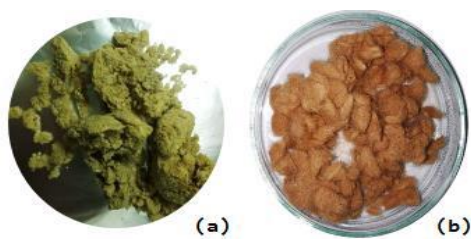
### 2. EXPERIMENTAL DETAILS

All the chemicals were of high analytical grade and were used as received from Sigma Aldrich, no further purification was done.

#### 2.1. Isolation of cellulose from fruits and leaves of plane tree.

##### 2.1.1. Pretreatment

The leaves are ground dry in an electric grinder to the finest possible grain size, the plane tree fruits are used as they are.



**Fig.1:** Samples of (a) Crushed plane tree leaves, (b) Plane tree fruits

### 2.1.2. Soxhlet extraction

The raw plant residue is first stripped of fats, resins and other extractable that make up the extracellular part of the biomass. This step was carried out in a Soxhlet apparatus with a mixture of toluene/ethanol or benzene/ethanol (1/2 by V) for 6 h. The previously pretreated samples are placed in two extraction cartridges. Each cartridge is held in an extractor, the latter is connected at the top of a condenser and at the bottom to a flask containing a mixture of 150 ml of toluene and 300 ml of ethanol; the assembly is maintained at a temperature of 80°C, the extraction is carried out in several cycles see 10. After discoloration of the sample, washing with distilled water and drying in the oven at a temperature of 50°C for 24 hours were carried out.

### 2.1.3. Sodium chloride treatment

This treatment is carried out to extract the lignin present on the surface of the sample, using a 5% NaCl solution and stirring at a temperature of 70°C for 3 hours. At the end; vacuum filtration and washing of the sample with distilled water are carried out.

### 2.1.4. Soda treatment

The main role of the soda lye treatment is the elimination of the majority of the hemicelluloses and the lignin stuck to the cellulose fibrils. Two solutions of sodium hydroxide (NaOH) with a concentration of 1M and 6M of volume 300 ml for each are prepared. The degreased sample is placed in a 500 ml beaker containing 300 ml of NaOH solution (1M) with stirring at a temperature of 25°C for 24 hours. Next; filtration under vacuum and washing the sample with distilled water several times until a neutral pH; this sample undergoes the same treatment with a solution of NaOH (6M) for 6 h.

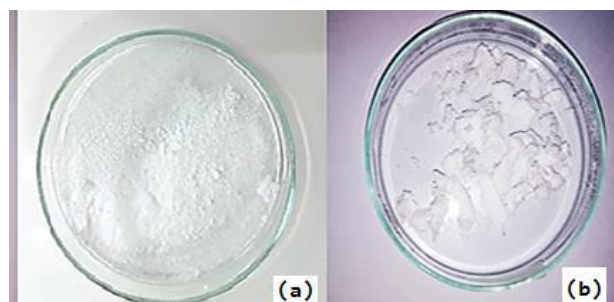
### 2.1.5. Bleaching with sodium hypochlorite and hydrogen peroxide

The sample obtained after using soda is yellowish, hence the need to bleach it using two chemical agents: sodium hypochlorite and hydrogen peroxide Bleaching with sodium hypochlorite (17° bleach) is

carried out with stirring in a 5% concentration solution for 10 g of the sample at a temperature of 60 to 70° C. for one hour. At the end; vacuum filtration and washing with distilled water were repeated several times [7]. This step is followed by a treatment with 2 ml hydrogen peroxide in a basic solution (pH between 9-10 adjusted using a 5% NaOH solution) with stirring at a temperature of 70°C for one hour at the end; vacuum filtration by performing repeated washing with distilled water of the sample until a neutral pH is achieved [7].

### 2.1.6. Drying and storage

The sample obtained from each residue after the bleaching operation is dried in an oven at a temperature of 50°C for 24 hours. After parboiling; the cellulosic pulp becomes whiter and in the form of cotton ready for characterization by the various analytical techniques (Fig.2). This paste is weighed to calculate the yield of the extraction operation according to the method explained above. Finally; it is stored in the desiccator away from humidity.



**Fig.2:** Samples after bleaching of (a) Crushed plane tree leaves (C1), (b) Plane tree fruits (C2)

The yield of cellulose obtained from different sources is summarized in the table below.

**Tab.1:** The cellulose yield

Cellulose	C1	C2
Yield	22.7 %	30 %

### 2.2. Elaboration of nanocomposites ZnO/Cellulose

First the cellulose was dispersed in solution containing distilled water, and the zinc acetate dihydrate with a ratio of 1/2 of Zn(AC)<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O /cellulose. After dissolution; a solution of 5M NaOH was added using a syringe drop by drop with stirring at a temperature of 80°C. The separation of the ZnO/cellulose nanocomposites from the suspension is carried out by centrifugation with washing of the solution after each separation. At the end; drying in an oven at a temperature of 100°C for 1 hour to complete the transformation of zinc hydroxide into zinc oxide is carried out.



The obtained samples were characterized by FT-IR, SEM and XRD analysis.

### 2.3. Antibacterial application of Cellulose/ZnO nanocomposites

#### 2.3.1. Principe

The antibacterial tests of the cellulose/ZnO nanocomposites were carried out by the diffusion method on a solid medium. In this study two bacterial strains were used. It is a gram positive *Staphylococcus Aureus* (S. Aureus) and *Serratia* bacteria.

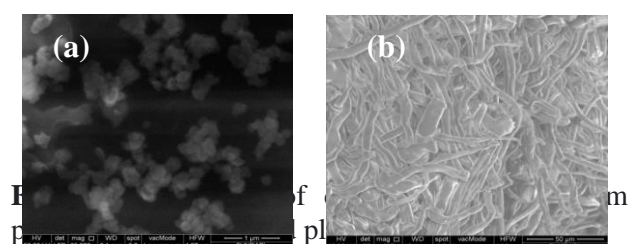
The antibacterial activity of ZnO/cellulose composites against *Serratia* and *S. Aureus* bacteria (Gram positive) was performed on samples that were exposed to bacteria in Mueller-Hinton (MH) agar medium; the agar plates were inoculated with a suspension of bacteria in petri dishes.

First, 0,01mg of Cel/ZnO nanocomposite was dissolved in 1ml of DMSO. Then sterile filter paper discs of 9 mm in diameter were soaked in the previously prepared solution. Afterwards, the sample discs were placed on the surface of the inoculated agar using sterile forceps. The Petri dishes were then incubated at 37°C for 24 hours. The incubation and the evolution of the cultures were recorded by means of a digital device. Zones of inhibition were assessed by measuring their diameter.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

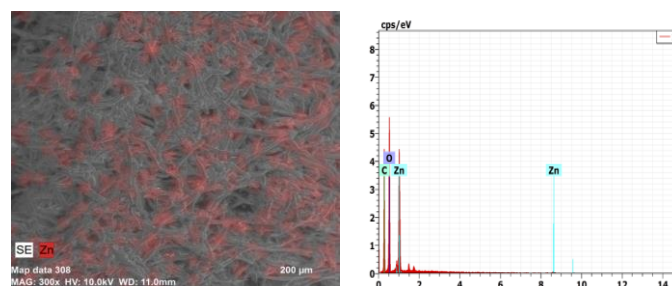
### 3.1. SEM Characterization

Fig.3a shows a spherical shape with a diameter of 100 nm with the presence of cellulose aggregates obtained from plane tree leaves. Fig.3b presents the SEM photo of extracted cellulose from plane tree fruits whose microfibril morphology is observed.



The SEM photo of cel/ZnO nanocomposite are given in fig.4. It shows a good dispersion of zinc on the surface of cellulose fibers; the SEM image and

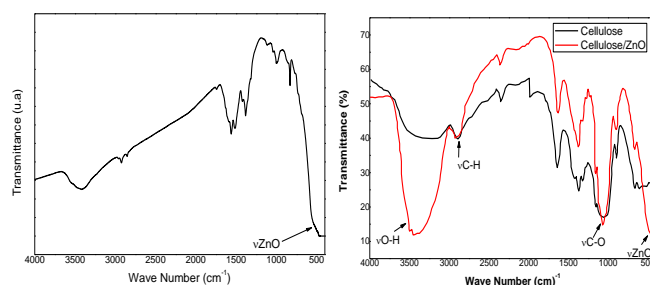
the EDX results confirm the presence of ZnO nanoparticles on the surface of the cellulosic fibers



**Fig.4 :** SEM photo (a) and EDX spectrum(b), cellulose /ZnO nanocomposite

### 3.2. FTIR Characterization

The FTIR spectra of cellulosic fibers obtained from plane tree fruits and nanocomposite cellulose/ZnO are given in fig.5.

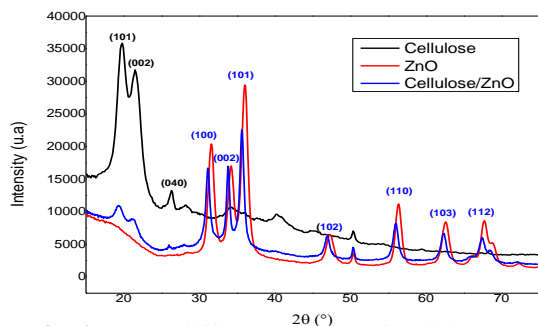


**Fig.5:** FTIR spectra of a) ZnO, b) Cellulose and Cellulose/ZnO

A broad peak is observed at region of 3750-2995  $\text{cm}^{-1}$  for each spectrum, which is due to the presence of hydroxyl (O-H) groups [8,9]. The spectrum of ZnO Fig.5(a) shows a characteristic absorption band at region 450-550  $\text{cm}^{-1}$  due to two transverse optical stretching modes of ZnO [10]. For the nanocomposite (b), the ZnO maximum is split at 475  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrum b and c display absorbance peaks at 2884 and 2892  $\text{cm}^{-1}$  respectively which are due to the stretching of the C-H group of the cellulose. The splitting of hydrogen bond is displayed at 1630 and 1438  $\text{cm}^{-1}$  while the OH stretching bonds are displayed at 1370 and 1315  $\text{cm}^{-1}$  for cellulose and the nanocomposite, respectively. An intense peak ascribed to the stretching of C-O is displayed at 1057  $\text{cm}^{-1}$  for both: composite and cellulose.

### 3.3. DRX Characterization

The XRD diffractographs of cellulose, ZnO and ZnO/Cel powders are shown in Fig. 6.



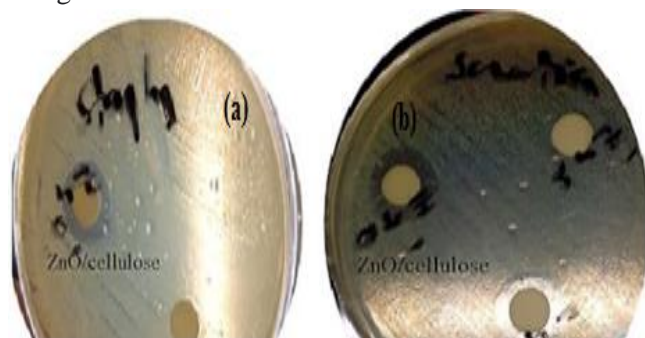
**Fig.6:** XRD diffractographs of cellulose, ZnO and ZnO/Cel

From XRD analysis, cellulose exhibited a monoclinic structure. The observed peaks at  $2\theta = 19.8, 21.6$  and  $26.2$  were attributed to the (101), (002) and (040) planes respectively. Increased C.I increases surface roughness making it easy for the ZnO to adhere well onto the cellulose matrix. From XRD analysis, the percentage crystalline index of cellulose was calculated using the amorphous subtraction method described by Segal, Creely, Martin and Conrad [11]. The calculated % C.I was 88.10%.

Elsewhere, we observe in the ZnO XRD spectrum seven pronounced peaks at  $2\theta = 31.83^\circ, 34.38^\circ, 36.34^\circ, 47.56^\circ, 56.52^\circ, 63.20^\circ$  and  $67.88^\circ$  for ZnO. They are allocated respectively to planes (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112). These results are in good agreement with the literature [12] which makes it possible to affirm that the structure of ZnO is hexagonal Würtzite. The diffraction peak (101) is finer and also more intense than the peaks (002) and (100). The ZnO/Cel XRD profiles displays two phase structures corresponding to cellulose and ZnO as indicated in Fig. 6. It can be deduced from these profiles that the presence of ZnO has not altered the crystal structure of the cellulose matrix, and that ZnO nanostructures have crystallised well in the cellulose polymeric matrix as no new peaks but a peak shifts were observed to the lower theta angles comparing the ZnO XRD and the ZnO/Cel XRD diffractographs.

### 3.3. Evaluation of antibacterial activity

The results of the antibacterial activity are presented in figure 7.



**Fig. 7:** Cellulose/ZnO, *S. aureus* (a) and *Serratia* (b) inhibition zones.

By comparing the samples of nanocomposites (Cellulose/ZnO) with those of cellulose (Ref), a zone of inhibition is observed around each sample and has been measured and summarized in table 2 as being the antibacterial effect of the nanocomposites cellulose/ZnO [13].

	ZnO / Cel
<i>S. aureus</i>	12mm
<i>Serratia</i>	13mm

According to the results of the table, the tests of the antibacterial activity of ZnO show different zones of inhibition on the agar plates, we conclude that the cellulose/ZnO nanocomposites have an activity against *Staphylococcus. Aureus* (Gram positive) and *Serratia*.

## 4. CONCLUSION

The extraction of cellulose from the leaves and fruits of the plane tree was carried out by the alkaline process (Kraft process), this is confirmed by the various analyzes (SEM, FTIR, DRX) carried out on the cellulose obtained. The XRD analyzes show that the extracted cellulose is ordered, the level of crystallinity is high, it mainly contains crystalline zones than amorphous zones. The elaboration of ZnO/cellulose nanocomposites was carried out by a precipitation process, X-ray diffraction analysis shows that ZnO has a hexagonal wurtzite structure, this structure is observed in the ZnO/cellulose nanocomposite. Furthermore, the FTIR, DRX, SEM

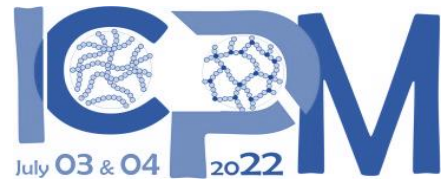
and EDX analyzes confirm the presence of the two constituents in the nanocomposite.

## 5. REFERENCES

- [1] A. F. Turbak, F. W. Snyder, et K. R. Sandberg, « Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential », in *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.:(United States)*, vol. 37, 1983.
- [2] F. V. Ferreira, I. F. Pinheiro, R. F. Gouveia, G. P. Thim, et L. M. F. Lona, « Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites », *Polym. Compos.*, vol. 39, p. E9–E29, 2018.
- [3] S.C.Singh, R. Copal, *Journal of Physics and chemistry C*, vol. 112, p 2812, 2008 .
- [4] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, et K. Sohail, « Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no 9, p. 2981–2989, 1995.
- [5] G. Gordillo et C. Calderon, « Effect of gas chemisorption on the properties of amorphous Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>B<sub>20</sub> ultrafine powder », *Adv Mat Sci Tech*, vol. 70, p. 223, 1997.
- [6] F. Wang *et al.*, « The optical properties of ZnO sheets electrodeposited on ITO glass », *Mater. Lett.*, vol. 61, no 10, p. 2000-2003, avr. 2007.
- [7] Y. F. A. H. Salameh, « Methods of Extracting Cellulosic Material from Olive Pulp », PhD Thesis, 2009.
- [8] Dharupaneedi, S.P., Anjanapura, V. R., Han J M., & Aminabhavi, T.M. Functionalized graphene sheets embedded in chitosan nanocomposite membranes for ethanol and isopropanol dehydration via pervaporation. *Industrial & Engineering Chemical Research* vol.53, p.14474–14484. 2014.
- [9] Suhas, D., Aminabhavi, T., & Raghu, A. para-Toluene sulfonic acid treated clay loaded sodium alginate membranes for enhanced pervaporative dehydration of isopropanol. *Applied Clay Science*. vol 101, p419-429. 2014.
- [10] Hayashi, S., Nakamori, N., & Kanamori, H. Generalized theory of average dielectric constant and its application to infrared absorption by ZnO small particles. *Journal of the physical society of Japan* 46 (1), p176-183. 1979.
- [11] Segal, L., Creely, J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile research journal*. (29)(10), p786-794. 1959.
- [12] H.-U. Ko, A. John, S. Mun, J. Im, et J. Kim, « Preparation and characterization of Cellulose-ZnO

nanolayer film by blending method », *Macromolecular Research*, vol. 23, n° 9, p. 814–818, 2015.

- [13] L. Zhong et K. Yun, « Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and antibacterial properties », *International journal of nanomedicine*, vol. 10, n° Spec Iss, p. 79, 2015.



*International Conference on Polymer Materials, (ICPM 2022)*

## Topic 2

# Functional, intelligent polymers and polymeric membranes

## HYDROGELS DU POLYACRYLAMIDE : RELATION STRUCTURE-RHEOLOGIE-ADHESION ET APPLICATION A L'ELABORATION D'UN SYSTEME DE RELARGAGE TRANSDERMIQUE

**N. Baït<sup>1,2</sup>**, C. Derail<sup>3,4</sup>, A. Benaboura<sup>2</sup>, B. Grassl<sup>3</sup>

1- Unité de Recherche en Analyses et Développement Technologique en Environnement (UR-ADTE)/Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), BP 384, Bou-Ismaïl, 42004 Tipasa, Algérie.

2 - Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire, Faculté de Chimie, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab-Ezzouar 16111, Algérie.

3 - Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S-UPPA, UMR IPREM CNRS/UPPA 5254, Equipe de Physique et Chimie des Polymères, Technopole HélioParc, 2 Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9, France.

4- Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S-UPPA, UMR IPREM CNRS/UPPA 5254, LERAM, Technopole HélioParc, 2 Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9, France.

wisali2003@yahoo.fr

**Résumé** — La présente contribution décrit la relation structure-rhéologie et propriétés d'adhésion de l'hydrogel polyacrylamide PAM, destiné à l'élaboration d'un système de relargage transdermique à tack intrinsèque sans résine tackifiante. La structure de cet hydrogel a été modulée en faisant varier sa densité de réticulation et sa fraction en polymère. La mesure des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ , a mis en évidence la structure inhomogène des hydrogels obtenus. Les valeurs des paramètres structuraux prédites par la théorie de l'élasticité caoutchoutique ont montré que les différents réseaux PAM sont constitués de régions polymères denses interconnectées par des régions plus diluées, résultats des réactions de réticulation multiples. Par ailleurs, nos résultats ont démontré que l'augmentation de la densité de réticulation et de la fraction en polymère engendre des réseaux plus élastiques mais dont le degré d'inhomogénéité devient plus élevé.

En utilisant le test de probe tack, nous avons évalué les propriétés d'adhésion des hydrogels PAM sur deux substrats : le métal et un substitut de peau que nous avons synthétisé et caractérisé. Nos résultats ont montré que l'adhérence de l'hydrogel PAM est fortement dépendante de sa composition chimique, de ses propriétés rhéologiques, de la nature lisse ou rugueuse du substrat et des paramètres du test de probe tack.

**Mots-clés** : Hydrogel, rhéologie, microstructure, inhomogénéité, adhésion.

### 1. INTRODUCTION

Les hydrogels polymères trouvent leurs applications dans divers domaines technologiques tels que la libération (contrôlée, ciblée) de principes actifs, les sondes, les matériaux superabsorbants et l'ingénierie tissulaire [1-3]. Dans des travaux antérieurs, nous avons clairement montré que les hydrogels peuvent agir comme des adhésifs sensibles à la pression PSA en raison des similitudes qui existent entre ces deux classes de matériaux [4,5]. Pour l'application des hydrogels du polyacrylamide que nous visons, des informations précises sur la constitution moléculaire de ces réseaux ainsi que sur leurs propriétés élastiques sont nécessaires. Parce que les hydrogels présentent un comportement rhéologique similaire au caoutchouc, leurs cinétiques de gélification in situ et leurs propriétés rhéologiques peuvent facilement être étudiées via la mesure des modules élastiques  $G'$  et

visqueux  $G''$  dans le domaine de la viscoélasticité linéaire [3, 6, 7]. Basée sur cette approche, notre contribution traite : (i) de la cinétique de gélification et de certaines propriétés rhéologiques des hydrogels du polyacrylamide, (ii) de la dépendance des propriétés rhéologiques et de la microstructure de ces réseaux de leur composition chimique et (iii) de l'effet de leurs structures et de leurs propriétés rhéologiques sur leur tack intrinsèque.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

- L'hydrogel polyacrylamide PAM a été synthétisé par voie radicalaire, en faisant varier la composition du mélange réactionnel en réticulant et en monomères.
- Le substitut de peau, utilisé dans le test probe tack, a été synthétisé principalement à partir de la gélatine. Il a été caractérisé du point de vue tension de surface, module de Young et topographie.

- La cinétique de gélification, les propriétés rhéologiques et la microstructure des hydrogels du PAM ont été examinées via la mesure des modules élastique et visqueux dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.
- Les propriétés d'adhésion de ces hydrogels ont été évaluées via le test probe tack

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Le substitut de peau

La figure 1 montre le cliché obtenu par microscopie optique par transmission du substitut de peau comparé à celui de la peau humaine. Il apparaît clairement que le micro-relief de la peau humaine est bien reproduit dans la peau synthétique.

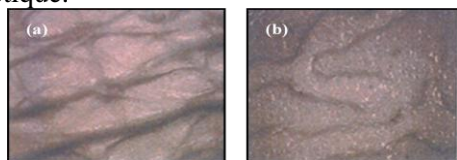


Figure 1 : Clichés obtenus par microscopie optique à transmission ; (a) de l'avant bras d'un individu mâle de 26 ans, b) du substitut de peau.

#### 3.2. Paramètres structuraux et inhomogénéités des réseaux PAM

Le tableau 1 regroupe les paramètres structuraux (masse de la sub-chaine, la densité de réticulation) des réseaux du PAM.

Tableau 1 : Paramètres structuraux des réseaux PAM.

%M	%Bis	$n_e (mol.m^{-3})$	$M_e (Kg.m^{-3})$	$(n_e / n_e theo) (\%) = (M_e theo / M_e) (\%)$
7	5	1.0	70	4
7	0.46	0.5	140	11
14	0.46	3.1	45	33
28	0.46	12.3	22	67

Ce tableau met en évidence l'inhomogénéité structurale du réseau PAM et son évolution avec l'augmentation de la densité de réticulation et de la fraction en polymère.

#### 3.3. Propriétés d'adhésion des réseaux PAM

La figure 2 regroupe les courbes de tack obtenues pour certains hydrogels PAM. Son encart confronte

les valeurs du travail d'adhésion et du module élastique de ces gels. Elle montre que : (i) l'élasticité n'est pas le seul facteur qui gouverne l'adhérence des hydrogels du PAM, et (ii) l'inhomogénéité structurale agirait contre les propriétés d'adhésion de ces réseaux.

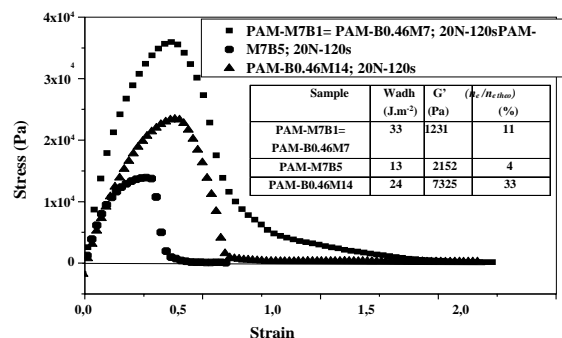


Figure 2 : Courbes de tack, travail d'adhésion et module élastique des hydrogels PAM.

### 4. Conclusion

A l'issue de cette étude qui a visé l'élaboration d'un système de relargage transdermique uniquement constitué de l'hydrogel PAM, nous avons montré que :

- Les propriétés rhéologiques de l'hydrogel PAM sont fortement dépendantes de son architecture.
- Les spécifications de cette architecture sont imposées par les inhomogénéités générées par la différence de réactivité des monomères mis en jeu lors de la synthèse.
- Les hydrogels du PAM possèdent une bonne balance des caractères solide et liquide, ce qui leur confère les propriétés des adhésifs sensibles à la pression.
- Combinées à l'élasticité, les inhomogénéités des réseaux PAM, seraient des facteurs gouvernants du tack intrinsèque des hydrogels PAM.

### Références

[1] Chang Y, Xiao L, Tang Q. Science 2009; 113:400-0  
 [2] Tan H, Marra K.G. Injectable, Biodegradable 2010; 3:1746-67.  
 [3] Ahmed E.M. Hydrogel: 2015; 6 :105-21  
 [4] Baït N, Grassl B, Derail C, Benaboura A, Soft Matter 2011; 7:2025-32.  
 [5] Baït N, Grassl B, Benaboura A, Derail C. Journal of Adhesion Science and Technology 2013; 7:1032-47  
 [6] Nita LE, Chiria AP, Bercea M, Neamtu I. Rheologica Acta 2007; 46:595-00.  
 [7] Sandolo C, Matricardi P, Alhaique F, Coviello T. Food Hydrocollids 2009; 23:210-20.

## NOUVEAU EMBALLAGE BIODEGRADABLE FONCTIONNEL ET INTELLIGENT EN INCORPORANT DE LA CURCUMINE ET DU NANO-SiO<sub>2</sub> DANS UN FILM D'AMIDON/ALCOOL POLYVINYLIQUE

**Hichem BAKOURI**, Asma ZIANE, Kaddour GUEMRA.

*Université Djillali Liabes- Sidi Bel Abbès- Algérie. Faculté des Sciences Exactes. Département de Chimie*  
Email : hichem.bakouri@univ-mosta.dz

**Résumé :** Des emballages fonctionnels et intelligents avec des propriétés sensibles au pH ont été développés en ajoutant de la curcumine (Cur) et/ou de la nano-silice (nano-SiO<sub>2</sub>) dans un film à base d'amidon/alcool polyvinyle (Am/PVA). Les microstructures, les propriétés physiques et fonctionnelles des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> ont été comparées. Les résultats ont montré que l'ajout simultané de Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> dans le film Am/PVA produisait une microstructure interne compacte et de fortes interactions de liaison hydrogène intermoléculaire. En comparant différents films, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> a présenté la plus faible teneur en humidité, perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, tandis que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture les plus élevés. De plus, les films Am/PVA-Cur et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> possédaient une activité de piégeage des radicaux libres plus forte que les films Am/PVA et Am/PVA-SiO<sub>2</sub>. Les films Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> ont montré une activité antimicrobienne plus élevée que les films Am/PVA et Am/PVA-Cur. Notamment, les emballages en film Am/PVA-Cur et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> ont effectivement indiqué le potentiel de Cur comme indicateur de pH lorsqu'ils sont exposés à différentes conditions de pH. Nos résultats suggèrent que le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> peut être utilisé comme nouveau matériau d'emballage capable de surveiller la fraîcheur des aliments, de prolonger leur durée de conservation et d'inhiber la croissance microbienne indésirable.

**Mots-clés :** Emballage fonctionnel ; Emballage intelligent ; Amidon ; Nano-SiO<sub>2</sub> ; Curcumine.

### 1. INTRODUCTION

L'amidon (Am) est l'un des polymères naturels les plus abondants dans la nature. En raison de son moindre coût, de son abondance, de sa biodégradabilité et de sa comestibilité. De nos jours, les films à base d'amidon fonctionnels et intelligents utilisés comme matériau d'emballage de produits alimentaires attirent de plus en plus l'attention. L'ajout d'agents antibactériens, d'antioxydants et de composants hydrophobes actifs aux films à base d'amidon peut leur conférer des propriétés antibactériennes, antioxydantes et barrières. De plus, l'ajout d'un indicateur de pH aux films à base d'amidon peut les rendre sensibles au pH.

Les nanoparticules (ex. : TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, argile, etc.) sont largement utilisées comme agents bactériostatiques en raison de la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) qui conduit finalement à la mort des cellules bactériennes [1]. La recherche a montré que les films d'amidon eux-mêmes ne présentent aucune activité antibactérienne [2]. Cependant, l'ajout de nanoparticules aux films d'amidon peut améliorer leurs propriétés antibactériennes, ce qui peut prolonger efficacement la durée de conservation des aliments emballés et réduire l'apparition de infections bactériennes [3]. Parmi les différents types de nanoparticules, la nano-silice (nano-SiO<sub>2</sub>) présente le plus grand potentiel en raison de ses propriétés supérieures, notamment une structure extrêmement poreuse et une activité de surface élevée. De plus, le nano-SiO<sub>2</sub> est chimiquement inerte et biocompatible, ce qui peut empêcher les bactéries de proliférer in vitro et in vivo [4]. D'ailleurs, le nano-SiO<sub>2</sub> possède une nature hydrophile due aux nombreux groupes silanol situés à la surface [5]. Néanmoins, l'incorporation de nano-SiO<sub>2</sub> dans les films à base d'amidon a rarement été rapportée [6].

L'activité antioxydante est également une fonction importante des films à base d'amidon pour prolonger la durée de conservation des aliments emballés. Les huiles essentielles, les polyphénols, les caroténoïdes et l'acide ascorbique peuvent également être utilisés comme antioxydants dans les films à base d'amidon. En raison bienfaits des polyphénols sur la santé, notamment des effets antioxydants, anti-inflammatoires et anti-athérosclérotiques, il existe un intérêt croissant pour les ajouter aux films à base d'amidon.

La Curcumine (Cur) est un polyphénol naturel majeur présent dans la plante de Curcuma et peut

piéger les radicaux libres en raison de sa forte capacité antioxydante [7].

Par rapport aux films plastiques traditionnels, les films d'amidon ont de mauvaises propriétés hydrophobes, gonflent facilement dans l'eau et sont très sensibles à l'humidité. Par conséquent, il est très important de développer des films à base d'amidon avec une bonne résistance à l'humidité. L'amidon peut également être mélangé à d'autres polymères hydrophobes pour améliorer l'hydrophobicité des films à base d'amidon, tels que l'alcool polyvinylique (PVA) [8] et l'acide polylactique (PLA) [9].

Ces dernières années, la recherche sur les matériaux d'emballage intelligents s'est progressivement développée. Les films d'amidon intelligents sensibles au pH en tant que matériaux d'emballage peuvent surveiller l'état des aliments périssables et rappeler aux consommateurs de faire attention à la contamination par des agents pathogènes. Dans les matériaux d'emballage alimentaire intelligents, les capteurs visuels sont principalement des indicateurs de pH. À mesure que le pH des aliments change, les films d'amidon intelligents sensibles au pH affichent différentes couleurs pour indiquer la détérioration des aliments. Actuellement, la recherche sur les films d'emballage intelligents à base d'amidon sensibles au pH en est encore à ses débuts, utilisant principalement les propriétés sensibles au pH des anthocyanes [10], de la Curcumine [11] ou en ajoutant des indicateurs acide-base [12] aux films à base d'amidon pour obtenir une réponse au pH.

Compte tenu de la réactivité au pH et de la propriété antioxydante du Cur, ainsi que de l'activité antimicrobienne du nano-SiO<sub>2</sub>, de nouveaux films d'emballage actifs et intelligents ont été fabriqués dans cette étude en incorporant Cur et/ou nano-SiO<sub>2</sub> dans la matrice Am/PVA. Nous avons comparé pour la première fois les microstructures, les propriétés physiques, antioxydantes et antimicrobiennes des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>. Pendant ce temps, nous avons évalué la réactivité au pH du film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

Tous les matériaux, y compris les solvants, les produits chimiques et les réactifs, ont été obtenus

auprès de Sigma-Aldrich, Merck Chemical Company. Amidon de maïs (Am, teneur en humidité : 6,98 %, teneur en amylose : 25 %), alcool polyvinylique (PVA, degré de polymérisation : 1600), nano-SiO<sub>2</sub> (taille moyenne des particules de 15 nm), 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et glycérol de qualité analytique. Les rhizomes de Curcuma ont été achetés sur le marché local situé à Mostaganem, en Algérie.

Trois souches de bactéries pathogènes d'origine alimentaire (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Salmonella*) pour l'estimation de l'activité antimicrobienne des films ont été obtenues auprès du Laboratoire microbien de l'Université UDL (Sidi Bel Abbès, Algérie).

### 2.2. Préparation du Curcuma et extraction de la Curcumine

Les rhizomes de Curcuma ont été coupés en petits morceaux, séchés pendant 3 h à 105 °C et broyés en poudre. La poudre de Curcuma a été stockée et conservée à l'abri de la lumière et de l'humidité pour une caractérisation ultérieure et une utilisation ultérieure pendant le processus d'extraction. La Curcumine a été extraite du Curcuma en utilisant un solvant organique polaire comme décrit par Bajpai et al. [13] avec une légère modification. Environ 15 g de poudre fine de Curcuma ont été dissous dans 150 mL d'acétone et modérément agités pendant 24 h à 37 °C. Ensuite, le mélange a été filtré et le solvant a été évaporé sous vide pour obtenir une masse huileuse demi-sèche.

### 2.3. Préparation des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

Le film d'emballage actif Am/PVA avec Cur, nano-SiO<sub>2</sub> et les deux ont été préparés par coulée de solvant. Une dispersion aqueuse d'amidon de maïs et le PVA a d'abord été préparée en mélangeant 7 g de Am et 3,5 g de PVA dans 120 ml d'eau distillée à 90 °C pendant 90 min. Pendant ce temps, 5% (p/p basé sur Am séché) de TiO<sub>2</sub> a été homogénéisé dans 20 ml d'eau distillée à 20 °C pendant 1 h. Tandis que 0,03 g de Cur a été dissous dans 20 ml de solution de DMSO à température ambiante pendant 30 min. Par la suite, des solutions de Cur et/ou de nano-SiO<sub>2</sub> ont été ajoutées à la dispersion de Am/PVA, qui a été suivie par l'ajout de 40 % (p/p basé sur Am séché) de glycérol. Après avoir été dégazée, la solution filmogène obtenue a été coulée dans une boîte de Pétri et séchée à 30 °C pendant



2 jours. Le film Am avec Cur, nano-SiO<sub>2</sub> et les deux, a été détaché manuellement de la boîte de Pétri et stocké dans un récipient étanche jusqu'au test.

## 2.4. Caractérisation Structurale des films

Le film a été recouvert d'or et sa morphologie a été enregistrée sous GeminiSEM 300 (Carl Zeiss, France) avec une tension d'accélération de 5 kV. Le film a été échantillonné sur un accessoire à réflectance totale atténuée et son spectre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été obtenu par balayage sur un spectromètre Varian 670 (Agilent Technologies, France) de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5. Propriétés physiques des films

#### 2.5.1. Épaisseur

Un micromètre numérique (Tester Sangyo Co., France) a été utilisé pour mesurer l'épaisseur du film (précision de 0,001 mm).

#### 2.5.2. Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

La méthode de coupelle gravimétrique modifiée a été utilisée pour déterminer la PVE du film [14]. Le film a été scellé sur une coupelle de centrifugation (diamètre interne de 2,7 cm) contenant 50 g de gel de silice anhydre (0 % HR sous le film). La coupelle d'essai a été stockée dans un dessiccateur avec de l'eau distillée (100 % HR au-dessus du film) à 20 °C et a été pesée quotidiennement pendant 7 jours. Le PVE du film a été calculé comme suit :

$$PVE = \frac{X \times x}{t \times A \times \Delta P}$$

Où X était le gain de poids de la coupelle (g), x était l'épaisseur du film (m), t était le temps (s), A était la surface de perméation du film (m<sup>2</sup>) et ΔP était la pression de vapeur saturante.

#### 2.5.3. Perméabilité à l'oxygène (PO)

Le testeur de perméabilité au gaz Basic 201 (Labthink Instruments Co., Ltd., France) a été utilisé pour déterminer le PO du film à 20 °C et 50% HR. Brièvement, le film a été placé entre deux chambres. L'air dans les deux chambres a été évacué en continu, puis de l'oxygène gazeux a été introduit dans la chambre supérieure. Les changements de pression de la chambre inférieure ont été obtenus à différents intervalles de temps[15].

#### 2.5.4. Transmission lumineuse

La transmission lumineuse du film a été mesurée par un spectrophotomètre Lambda 35 UV-vis (PerkinElmer Ltd., Algérie).

#### 2.5.5. Propriétés mécaniques

La résistance à la traction (RT) et l'allongement à la rupture (AR) d'une bande de film (6 cm × 6 mm) ont été testés à 20 °C avec l'analyseur de texture TMS-Pro (Food Technology Co., France) selon la méthode ASTM D882-10. La vitesse de traverse de l'analyseur de texture a été appliquée à 6 cm/min.

### 2.6. Propriétés fonctionnelles des films

#### 2.6.1. Propriété antioxydante

L'activité antioxydante a été mesurée en faisant réagir le film avec 4 mL d'une solution de méthanol DPPH 0,1 mmol/L à 20 °C pendant 60 min. L'absorbance du produit de réaction a été mesurée à 517 nm [16].

#### 2.6.2. Activité antimicrobienne

La méthode de diffusion sur plaque de gélose a été utilisée pour analyser l'activité antimicrobienne [17]. Les souches bactériennes ont été cultivées dans un bouillon nutritif pendant 24 h. Ensuite, 0,2 mL de culture bactérienne de 10<sup>6</sup> UFC/ML a été uniformément étalé sur une plaque de gélose de bouillon de lysogénie (LB). Ensuite, un échantillon de film (6 mm de diamètre) a été placé sur la plaque de gélose LB. Après incubation à 37 °C pendant 12 h, la zone d'inhibition formée a été mesurée.

#### 2.6.3. Réactivité au pH

Afin de prouver la sensibilité au pH et la capacité d'indication de la fraîcheur des aliments riches en protéines, la sensibilité du film a été déterminée en immergeant l'échantillon de film dans différentes solutions tampons (pH 3 à 10) sous agitation pendant 5 min à température ambiante. Les couleurs du film sous différentes conditions de pH ont été capturées par un appareil photo numérique.

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Caractérisation Structurale des films

#### 3.1.1. Microstructures des films

Les microstructures des différents films ont été analysées au MEB. Les micrographies des surfaces et des coupes transversales de différents films sont présentées à la figure 1. Le film Am/PVA plastifié

au glycérol présentait une surface rugueuse et une section transversale lisses. Pour le film Am/PVA-Cur, sa surface était aussi rugueuse que le film Am/PVA ; cependant, sa section transversale était

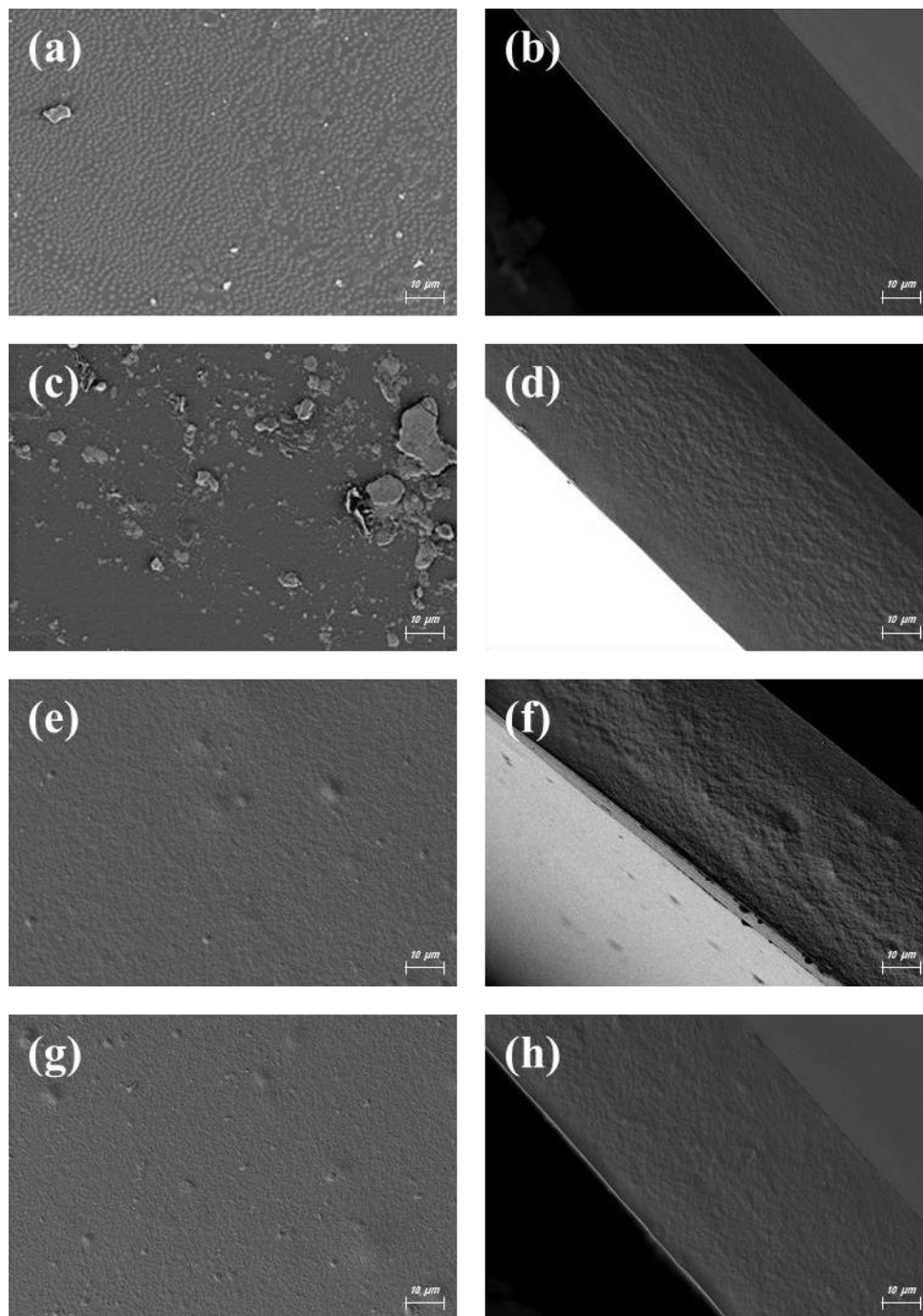


Figure 1 : Micrographies MEB des surfaces (à gauche) et des coupes transversales (à droite) de Am/PVA (a et b), Am/PVA-Cur (c et d), Am/PVA-SiO<sub>2</sub> (e et f) et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> (g et h) films

plus grossière que le film Am/PVA en raison de la formation de micelles Cur. Pour le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub>, sa surface et sa section transversale étaient

relativement rugueuses et hétérogènes. Pendant ce temps, les particules apparaissant sur le film ont été attribuées au nano-SiO<sub>2</sub> auto-agrégé [18]. Quant au

film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>, sa surface était rugueuse en raison de la formation simultanée de micelles Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> auto-agrégé. Néanmoins, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> présentait une section transversale lisse, qui pourrait être causée par les fortes interactions intermoléculaires entre Cur et nano-SiO<sub>2</sub>. Les résultats ci-dessus ont indiqué que l'ajout simultané de Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> a produit une microstructure interne compacte.

### 3.1.2. Interaction moléculaire

Les spectres FTIR des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> sont présentés à la figure 2.

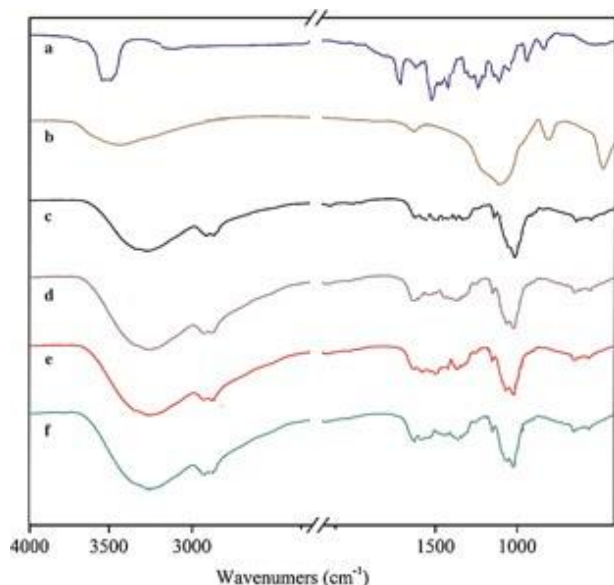


Figure 2 : Spectres FT-IR des films Cur (a), nano-SiO<sub>2</sub> (b), Am/PVA (c), Am/PVA-Cur (d), Am/PVA-SiO<sub>2</sub> (e) et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> (f)

Cur avait plusieurs bandes à 963, 810 et 711 cm<sup>-1</sup> (flexion C-H de l'alcène), 1275 cm<sup>-1</sup> (étirement C-O de l'éther), de 1500 à 1430 cm<sup>-1</sup> (élongation -C-O du groupe O-H), 1630 et 1509 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O et C=C, respectivement) et 3510 cm<sup>-1</sup> (étirement O-H du groupe phénolique présent dans la Curcumine). Pour le nano-SiO<sub>2</sub>, les bandes à 805 et 1104 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées respectivement à l'étirement Si-O symétrique et asymétrique. Les bandes à 1639 et 3450 cm<sup>-1</sup> correspondaient à O-H s'étendant de l'eau liée et des groupes hydroxyles de surface du nano-SiO<sub>2</sub>, respectivement. Le film Am/PVA a montré des bandes à 1020 cm<sup>-1</sup>

(étirement C-O de C-O-C groupes de l'unité glucose dans l'amidon), et à 3500-3100 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à l'étirement O-H. Pour les films Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>, les bandes d'étirement O-H ont intensifié et se sont déplacées vers des nombres d'onde inférieurs, en raison des interactions intermoléculaires des liaisons hydrogène entre Cur-nano-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA. Par rapport aux films Am/PVA-Cur et Am/PVA-SiO<sub>2</sub>, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> a montré une bande d'étirement O-H intensifiée. Cela suggère que l'ajout simultané de Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> a entraîné de fortes interactions intermoléculaires. Comme le montre la figure 2, les groupes hydroxyle dans nano-SiO<sub>2</sub>/Cur peuvent établir des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle dans Am/PVA, produisant ainsi un réseau dense.

## 3.2. Propriétés physiques des films

### 3.2.1. Épaisseurs

Les épaisseurs des différents films sont présentées dans le tableau 1. En général, l'ajout de Cur et/ou de nano-SiO<sub>2</sub> a légèrement réduit l'épaisseur des films. Cependant, les films Am/PVA-Cur et Am/PVA-SiO<sub>2</sub> n'ont montré aucune différence significative d'épaisseur en raison du même contenu solide ajouté dans les films. Notamment, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> présentait la plus faible épaisseur. La raison derrière cela pourrait être liée à de fortes liaisons hydrogène formées entre Am/PVA, Cur et nano-SiO<sub>2</sub> dispersés dans la matrice. La formation de liaisons hydrogène a réduit l'espace intermoléculaire [18]. Ce résultat a confirmé la microstructure compacte du film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>, comme le montre la figure 1.

### 3.2.2. PVE des films

PVE du film est particulièrement important dans les emballages alimentaires. Le tableau 1 montre le PVE de différents films. Le PVE relativement plus élevé du film Am/PVA a été causé par des groupes hydrophiles abondants dans le film. Le film Am/PVA-Cur présentait une valeur PVE inférieure à celle du film Am/PVA. La diminution du PVE du film Am/PVA-Cur pourrait également être liée à la cristallinité accrue du film, car le film à cristallinité ordonnée est généralement moins perméable à la

vapeur d'eau. Le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub> a montré une valeur PVE inférieure à celle des films Am/PVA et Am/PVA-Cur. En effet, l'inclusion de nano-SiO<sub>2</sub> a allongé le trajet de la vapeur d'eau dans la matrice du film, réduisant ainsi la diffusivité de la vapeur

Tableau 1 : Épaisseurs, PVE et PO des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

Films	Épaisseur (mm)	PVE ( $10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )	PO ( $\text{cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ )
Am/PVA	0.060 ± 0.003	2.40 ± 0.05	0.29 ± 0.01
Am/PVA-Cur	0.057 ± 0.002	2.10 ± 0.02	0.24 ± 0.01
Am/PVA-SiO <sub>2</sub>	0.057 ± 0.002	1.85 ± 0.06	0.12 ± 0.01
Am/PVA-Cur-SiO <sub>2</sub>	0.056 ± 0.001	1.75 ± 0.09	0.10 ± 0.01

caractère partiellement hydrophobe de la curcumine, à la cristallinité accrue du film et au trajet allongé de la vapeur d'eau par le nano-SiO<sub>2</sub>. De plus, le Cur, le nano-SiO<sub>2</sub> et le Am/PVA pourraient interagir les uns avec les autres, produisant un réseau de film dense et compact pour empêcher la diffusivité de la vapeur d'eau. Ce résultat a confirmé la microstructure compacte du film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>, comme le montre la figure 1.

### 3.2.3. PO des films

La restriction du transfert d'oxygène joue un rôle capital en retardant le taux d'oxydation et de rancissement des aliments. Le développement de films d'emballage à faibles valeurs PO est une alternative pour inhiber l'oxydation des aliments [19]. Les valeurs PO de différents films sont présentées dans le tableau 1. Le film Am/PVA avait le PO le plus élevé. L'ajout de Cur et/ou de nano-SiO<sub>2</sub> a considérablement réduit le PO des films, car les additifs ont réduit les vides libres dans les films. Ainsi, la réduction du PO du film Am/PVA-Cur a été partiellement causée par la capacité de piégeage de l'oxygène du Cur. Le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub> avait un PO inférieur à celui du film Am/PVA, car le nano-SiO<sub>2</sub> dispersé réduisait les vides libres dans la matrice et augmentait le chemin tortueux de l'oxygène. Le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> avait le PO le plus bas en raison de l'action combinée du Cur et du nano-SiO<sub>2</sub> comme mentionné ci-dessus.

### 3.2.4. Transmission lumineuse des films

La transmission lumineuse de différents films est illustrée à la figure 3, l'incorporation de Cur et/ou de nano-SiO<sub>2</sub> a réduit la transmission de la lumière

d'eau. Notamment, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> a montré la valeur PVE la plus faible. La réduction de PVE dans le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> pourrait être associée au

UV-vis des films, indiquant que les films composites avaient une capacité de barrière à la lumière plus élevée. En effet, les additifs empêchaient la transmission de la lumière UV-vis à travers les films.

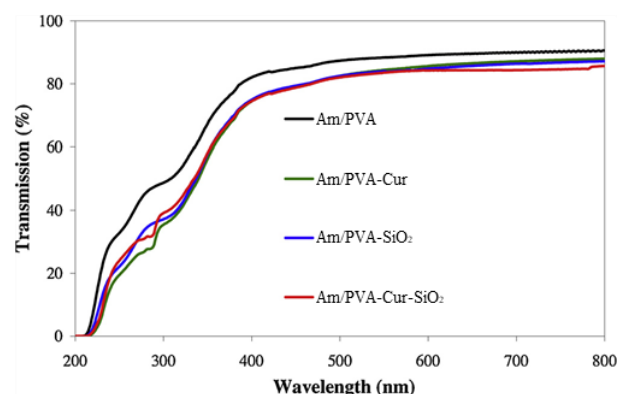


Figure 3 : Transmission de la lumière UV-visible des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

### 3.2.5. Propriétés mécaniques des films

Les propriétés mécaniques sont des facteurs très importants pour maintenir l'intégrité du film, offrant ainsi une protection physique aux aliments emballés [20]. Les RT et AR des différents films sont illustrés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés mécaniques des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

Films	RT (MPa)	AR (%)
Am/PVA	26.29 ± 1.39	19.60 ± 0.94
Am/PVA-Cur	24.55 ± 1.51	31.21 ± 1.66
Am/PVA-SiO <sub>2</sub>	29.78 ± 1.46	33.85 ± 1.54
Am/PVA-Cur-SiO <sub>2</sub>	31.00 ± 0.92	39.54 ± 0.98

L'incorporation de Cur a entraîné une réduction du RT du film (24.55 MPa), ce qui était dû au fait que le Cur avait un effet plastifiant. Le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub> avait un RT plus élevé que le film Am/PVA, car le nano-SiO<sub>2</sub> dispersé agissait comme des charges de renforcement qui renforçaient le film [5]. Une amélioration similaire du RT a été constatée après l'ajout de nano-SiO<sub>2</sub> dans des films de polypropylène [21]. Le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> possédait une valeur RT plus élevée (31.00 MPa). Bien que le Cur ait un effet plastifiant sur le film, l'ajout simultané de Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> a amélioré le RT du film. Cela indiquait que l'augmentation du RT était principalement influencée par l'effet de renforcement du nano-SiO<sub>2</sub>. Notamment, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> a montré un RT plus élevé que le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub>, qui était associé à la formation d'un réseau de film compact et dense en raison des interactions entre les différents composants du film.

### 3.3. Activité antioxydante des films

Les films d'emballage antioxydants ont reçu une attention particulière car ils peuvent réduire l'oxydation des aliments [22]. Les activités antioxydantes de différents films sont présentées sur la figure 4.

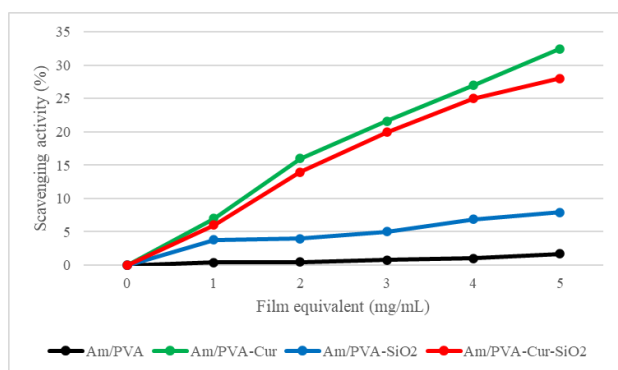


Figure 4 : Activité de piégeage des radicaux DPPH des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

Le film Am/PVA a montré la plus faible activité de piégeage des radicaux DPPH à 5 mg/mL (1,71 %). Le film Am/PVA-Cur a montré 32,45 % d'activité de piégeage des radicaux DPPH à 5 mg/mL d'équivalent de film, puisque le Cur libéré de la

matrice a mis fin aux réactions en chaîne des radicaux libres [23]. Le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub> présentait une activité de piégeage inférieure à celle du film Am/PVA-Cur, tandis que le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub> présentait une activité de piégeage similaire au film Am/PVA. De plus, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> ne présentait pas de piégeage radicalaire DPPH significativement différent du film Am/PVA-Cur, confirmant en outre que le nano-SiO<sub>2</sub> ne possédait pas d'activité antioxydante.

### 3.4. Activité antimicrobienne des films

Les activités antimicrobiennes de différents films contre trois agents pathogènes d'origine alimentaire sont illustrées à la figure 5.

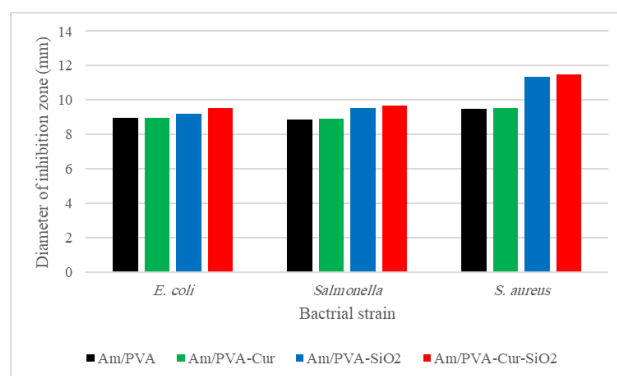


Figure 5 : Activité antimicrobienne des films Am/PVA, Am/PVA-Cur, Am/PVA-SiO<sub>2</sub> et Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

Les films Am/PVA et Am/PVA-Cur ont montré l'activité antimicrobienne la plus faible parmi les films testés. L'incorporation de Cur n'a pas modifié de manière remarquable l'activité antimicrobienne du film. En revanche, l'ajout de nano-SiO<sub>2</sub> pourrait remarquablement améliorer l'activité antimicrobienne du film. L'activité antimicrobienne du nano-SiO<sub>2</sub> était liée à l'augmentation de la surface à l'échelle nanométrique, qui pourrait être adsorbée sur les parois cellulaires des bactéries et détruire la Structure des membranes cellulaires [24]. Notamment, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> a montré une activité antimicrobienne plus élevée que le film Am/PVA-SiO<sub>2</sub>, indiquant qu'il y avait des effets de synergie sur l'activité antimicrobienne de nano-SiO<sub>2</sub> et Cur.

### 3.5. Réactivité au pH des films

Il est très important que les films changent de

couleur dans un milieu basique car la plupart des bactéries pathogènes se développent dans les aliments de pH neutre à alcalin. Par exemple, lors du stockage des produits carnés, les enzymes endogènes et microbiennes dégradent les protéines et produisent de l'ammoniac et des amines, qui augmentent le pH. Dans notre cas, le comportement de l'indicateur de pH est attribué à la teneur en curcumine (figure 6).

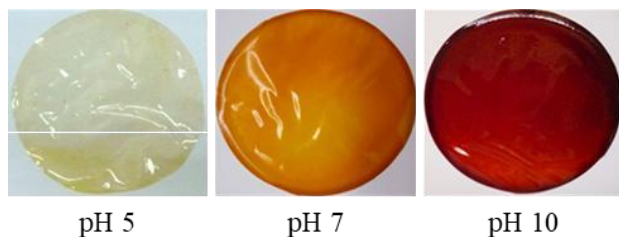


Figure 6 : La réponse au pH du film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub> en contact avec des conditions acides, neutres et alcalines

Il est évident qu'à mesure que le pH augmentait, la couleur des films tendait vers le rouge, révélant que l'emballage intelligent développé peut être utilisé pour détecter le changement de pH survenu à la suite d'une détérioration basique. En milieu alcalin, certains des groupements hydroxyles phénoliques de la curcumine se déprotonent et rendent ainsi la molécule plus polaire. Cela entraîne une modification de la couleur de la curcumine.

#### 4. Conclusion

Des films d'emballage alimentaire actifs ont été fabriqués en mélangeant du Cur et/ou du nano-SiO<sub>2</sub> avec du Am/PVA. Les propriétés physiques des films, y compris la capacité à la vapeur d'eau, la capacité de barrière à l'oxygène et les propriétés mécaniques, ont été considérablement améliorées par l'ajout de Cur et/ou de nano-SiO<sub>2</sub>. Les interactions intermoléculaires des liaisons hydrogène entre les différents composants du film ont contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques et de barrière des films. L'activité antioxydante et antimicrobienne des films a été remarquablement améliorée par l'ajout de Cur et de nano-SiO<sub>2</sub> respectivement. De plus, l'ajout de Cur pourrait conférer aux films des propriétés sensibles au pH. Notamment, le film Am/PVA-Cur-SiO<sub>2</sub>

avait des propriétés physiques et fonctionnelles supérieures, ce qui en fait un matériau d'emballage fonctionnel et intelligent approprié pouvant être utilisé dans l'industrie alimentaire.

#### Références

- [1] Bi F, Zhang X, Liu J, Yong H, Gao L, Liu J (2020) Development of antioxidant and antimicrobial packaging films based on chitosan, D- $\alpha$ -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate and silicon dioxide nanoparticles. *Food Packag. Shelf Life* 24:100503.
- [2] Feng M et al. (2018) Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol. *Carbohydr. Polym* 196:162–167.
- [3] Arezoo E, Mohammadreza E, Maryam M, Abdorreza MN (2020) The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO<sub>2</sub> on antimicrobial and functional properties of sago starch films. *Int. J. Biol. Macromol* 157:743–751.
- [4] Zhang R, Wang X, Cheng M (2018) Preparation and characterization of potato starch film with various size of nano-SiO<sub>2</sub>. *Polymers (Basel)* 10:1172.
- [5] Venkatesan R, Rajeswari N (2019) Preparation, mechanical and antimicrobial properties of SiO<sub>2</sub>/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films for active food packaging. *Silicon* 11:2233–2239.
- [6] Tian F et al. (2019) Preservation of Ginkgo biloba seeds by coating with chitosan/nano-TiO<sub>2</sub> and chitosan/nano-SiO<sub>2</sub> films. *Int. J. Biol. Macromol* 126:917–925.
- [7] Said NS, Sarbon NM (2020) Response surface methodology (RSM) of chicken skin gelatin based composite films with rice starch and curcumin incorporation. *Polym. Test* 81:106161.
- [8] Wang W et al. (2018) High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/clay nanocomposite films. *Food Hydrocoll* 79:534–543.
- [9] Sethy PK, Prusty K, Mohapatra P, Swain SK (2019) Nanoclay decorated polyacrylic acid/starch hybrid nanocomposite thin films as packaging materials. *Polym. Compos* 40:229–239.
- [10] Zhang C, Sun G, Cao L, Wang L (2020) Accurately intelligent film made from sodium carboxymethyl starch/ $\kappa$ -carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator. *Food Hydrocoll* 108:106012.
- [11] Chen H, Zhang M, Bhandari B, Yang C (2020) Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness. *Food Hydrocoll* 100:105438.
- [12] Pirsá S, Karimi Sani I, Khodayvandi S (2018) Design and fabrication of starch- nano clay composite films loaded with methyl orange and bromocresol green for determination of spoilage in

- milk package. *Polym. Adv. Technol* 29:2750–2758.
- [13] Bajpai SK, Chand N, Ahuja S, Roy MK (2015) Curcumin/cellulose micro crystals/chitosan films: Water absorption behavior and in vitro cytotoxicity. *Int. J. Biol. Macromol* 75:239–247.
- [14] Liu X, Chen X, Ren J, Chang M, He B, Zhang C (2019) Effects of nano-ZnO and nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of PVA/xylan composite films. *Int. J. Biol. Macromol* 132:978–986.
- [15] Ren PG, Liu XH, Ren F, Zhong GJ, Ji X, Xu L (2017) Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. *Polym. Test* 58:173–180.
- [16] Wang X, Yong H, Gao L, Li L, Jin M, Liu J (2019) Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract. *Food Hydrocoll* 89:56–66.
- [17] Kamdem DP, Shen Z, Nabinejad O, Shu Z (2019) Development of biodegradable composite chitosan-based films incorporated with xylan and carvacrol for food packaging application. *Food Packag. Shelf Life* 21:100344.
- [18] Hou X et al. (2019) Effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticle on the physical and chemical properties of eco-friendly agar/sodium alginate nanocomposite film. *Int. J. Biol. Macromol* 125:1289–1298.
- [19] Yu Z, Li B, Chu J, Zhang P (2018) Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages. *Carbohydr. Polym* 184:214–220.
- [20] Azadbakht E, Maghsoudlou Y, Khomiri M, Kashiri M (2018) Development and structural characterization of chitosan films containing Eucalyptus globulus essential oil: Potential as an antimicrobial carrier for packaging of sliced sausage. *Food Packag. shelf life* 17:65–72.
- [21] Li D, Zhang J, Xu W, Fu Y (2016) Effect of SiO<sub>2</sub>/EVA on the mechanical properties, permeability, and residual solvent of polypropylene packaging films. *Polym. Compos* 37:101–107.
- [22] Ramos M, Beltrán A, Peltzer M, Valente AJM, del Carmen Garrigós M (2014) Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films. *LWT-Food Sci. Technol* 58:470–477.
- [23] Tátraaljai D, Kirschweg B, Kovács J, Földes E, Pukánszky B (2013) Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin. *Eur. Polym. J* 49:1196–1203.
- [24] Hoseinnejad M, Jafari SM, Katouzian I (2018) Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications. *Crit. Rev. Microbiol* 44:161–181.

## MEMBRANES POLYMERES: CARACTERISATION ET APPLICATION A LA SEPARATION DES TERRES RARES.

**Sofiane BENSAAADI;** Zine Elabidine HAMMACHE; Yassine BERBAR; Omar AROUS; Mourad AMARA.

Laboratory of Hydrometallurgy and Inorganic Molecular Chemistry, Faculty of Chemistry, USTHB, P.O. Box 32 El Alia, Bab Ezzouar, 16111, Algiers, Algeria

Email : [bensaadi.sofiane@gmail.com](mailto:bensaadi.sofiane@gmail.com)

**Résumé** — L'influence de la nature des additifs sur la séparation de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{B}^{3+}$  en utilisant une membrane à base de CTA+PEI a été étudiée dans ce travail. Quatre membranes à base de triacétate de cellulose et polyéthylène-imine (CTA + PEI) ont été élaborées. Du di-2-éthylhexyl phosphate (D2EHP), du tridodécylamine (TDDA), du tri-octylamine (TOA), du tri-octyl phosphine oxyde (TOPO) ayant la même concentration ont été ajoutés à la solution de CTA + PEI + chloroforme. Le mélange de polymères et d'additifs dissous dans le chloroforme est versé sur une plaque de verre. Le film obtenu après évaporation du solvant a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et des propriétés physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que toutes les valeurs maximales extraites des spectres de référence de CTA, PEI et des additifs sont présentes dans les spectres membranaires modifiés, nous avons aussi trouvé les mêmes radicaux. Nous avons également constaté que toutes les membranes sont denses. La membrane a été placée entre deux compartiments de la cellule de dialyse. Le premier compartiment, appelé compartiment d'alimentation, contient des solutions de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{B}^{3+}$  de concentration différente ; le second compartiment, noté compartiment de réception, contient de l'eau distillée. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour la séparation des ions  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{B}^{3+}$  tels que le temps et la concentration. Les résultats montrent que la présence de TOA dans la membrane favorise le transfert de  $\text{B}^{3+}$ . Ce dernier était de l'ordre de 15%.

Mots clés: Membrane, CTA, PEI, Dialyse, Séparation.

### 1. INTRODUCTION

La demande mondiale d'éléments de terres rares (ETR) continue d'augmenter en raison de leurs nombreuses applications dans le secteur de la haute technologie [1]. Les minerais conventionnels ne peuvent satisfaire la demande fulgurante de ces éléments stratégiques. À cet effet, plusieurs études se sont concentrées sur la récupération des ETR des déchets [7]. Plusieurs techniques de récupération des ETR ont été utilisées, telles que la flottation, séparation magnétique, complexation ou extraction par solvant [12,14]. Dans ce contexte, les procédés membranaires ont également été envisagés ces dernières années. Certaines études portant sur l'extraction et la séparation des ETR ont utilisé des membranes liquides, polymériques ou encore les membranes à fibres creuses [19,21].

Il a été démontré que les membranes polymériques de dialyse synthétisées à partir de mélanges de triacétate de cellulose (CTA) et de polyéthylèneimine (PEI) peuvent être des matériaux peu coûteux avec de bonnes performances de séparation [28]. L'ajout de PEI a été largement utilisé car il permet de former

une couche à la surface de la membrane [29]. De plus, le PEI peut former des complexes avec des métaux lourds [30]. L'ajout de supports, tels que l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), la tridodécylamine (TDDA), la trioctylamine (TOA) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), dans les membranes liquide et les membranes polymères à inclusion ont été appliquées avec succès à l'extraction sélective des ions métalliques [32]. Il convient de mentionner que le D2EHPA et le TOPO se sont également révélés efficaces pour extraire les ETR par extraction liquide/liquide [35].

Dans cette étude, nous avons étudié la possibilité de récupérer les ETR (Nd et Pr) à partir de déchets électroniques (aimants permanents Nd-Fe-B) en utilisant la dialyse par diffusion comme procédé alternatif propre à l'extraction liquide/liquide. Quatre membranes de dialyse contenant le mélange CTA/PEI et du D2EHPA, du TDDA, du TOA ou du TOPO comme additif ont d'abord été synthétisées. Les membranes ont ensuite été caractérisées par la détermination du taux de gonflement, l'angle de



contact avec l'eau, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Finalement, les quatre membranes ont été mises en œuvre dans des expériences de dialyse et leur capacité à séparer le bore des ETR a été évaluée.

## MATERIALS AND METHODS

### 1.1. Chemicals

Le Triacetate Cellulose (CTA), le polyéthylèneimine (PEI) (50%), le di-(2-ethylhexyl) phosphorique acide (D2EHPA) (97%), le tridodecylamine (TDDA) (97%), le trioctylamine (TOA) (98%), le trioctylphosphine oxide (TOPO) (98.5%), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (65%), l'acide hydrochlorique (HCl) (37%), l'hydroxide de potassium et le chloroforme (99.8%) ont été obtenus chez Sigma Aldrich.

### 2.3. Préparation des membranes

Pour élaborer les membranes, la méthode d'évaporation du solvant a été employée [41]. Une quantité de CTA et de PEI est dissoute dans du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>). Les extractants-plastifiants sont introduits dans les solutions (CTA+PEI+CHCl<sub>3</sub>) après dissolution totale des polymères. Les solutions obtenues sont versées dans des supports et laissées à évaporation lente. Les membranes sont récupérées sous forme de films homogènes.

Les différentes compositions des membranes sont regroupées dans le **tableau 1**.

**Tableau.1** : Les différentes compositions des membranes

M	CHCl <sub>3</sub> (ml)	CTA (%)	PEI (%)	D2EHP (%)	TDDA (%)	TOA (%)	TOPO (%)
M1	20	33,34	22,22	44,44	/	/	/
M2	20	33,34	22,22	/	44,44	/	/
M3	20	33,34	22,22	/	/	44,44	/
M4	20	33,34	22,22	/	/	/	44,44

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.2. Caractérisation des membranes

Le taux de gonflement et l'angle de contact des membranes sont rapportés dans le **tableau 2**.

**Tableau 2.** Résultats des caractéristiques physico-chimiques des membranes

M	Taux de gonflement %	angle de contact (°)
M1	9.1	67.8
M2	20.3	67.6
M3	23.1	59.7
M4	6.4	75.5

## 2.4. Caractérisation des membranes

### 2.4.1. Taux de gonflement

Le taux de gonflement (T%) est déterminé en imprégnant 4 cm<sup>2</sup> de membrane sèche déjà pesée (m<sub>s</sub>) dans de l'eau distillée et laissé sous agitation pendant 24 heures. La membrane est ensuite séchée par un papier absorbant et pesée à nouveau (m<sub>h</sub>) [28]. Le taux de gonflement (T%) est déterminé par l'équation suivante :  $T\% = (m_h - m_s / m_s) * 100$

Angle de contact

Les angles de contact ont été déterminés à l'aide d'un appareil DIGIDROP GBX-DS. Les angles de contact rapportés sont la moyenne de 10 mesures effectuées à différents endroits sur la surface de la membrane.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier-Réflectance totale atténuée (ATR- FTIR)

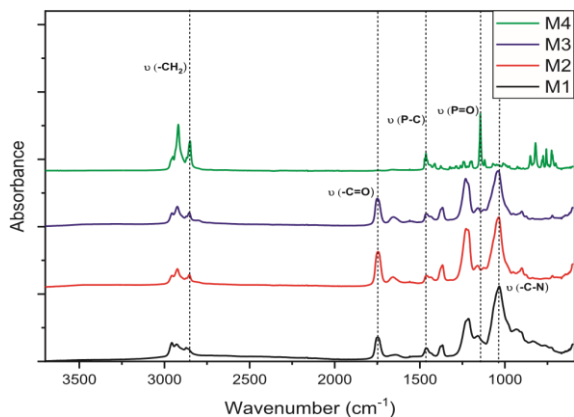
Les spectres ATR-FTIR des membranes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Spectrum™ 100 FTIR. Chaque spectre a été moyenné à partir de 20 balayages dans la plage 600–3700 cm<sup>-1</sup> à une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface des membranes ont été caractérisées par MEB à l'aide d'un microscope JEOL (JSM-7100 FEG EDS EBSD Oxford). Les échantillons de membrane ont été recouverts d'un alliage Au/Pd avant l'analyse.

Les membranes incorporant des additifs à base de phosphore (M1 et M4) présentaient un taux de gonflement beaucoup plus faible que leurs homologues avec des additifs aminés (M2 et M3). Les angles de contact montrent que les membranes M3 et M4 se sont avérés être respectivement la membrane la plus et la moins hydrophile.

La **figure 1** montre les spectres ATR-FTIR des différentes membranes.

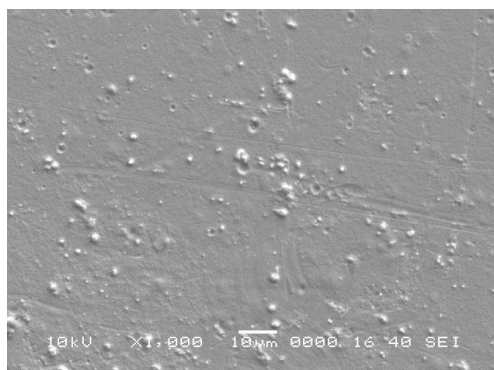


**Fig.1.** Spectres ATR-FTIR des membranes.

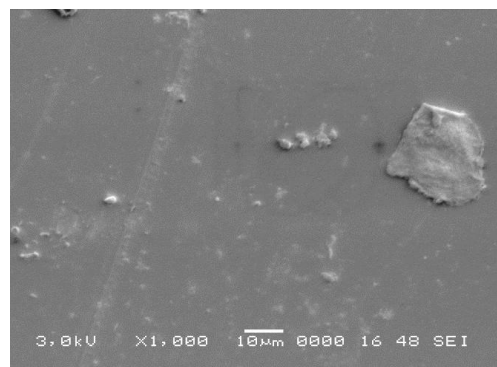
Les membranes M1, M2 et M3 présentent les bandes caractéristiques des membranes mixtes CTA/PEI. La bande à 1747  $\text{cm}^{-1}$  est associée à l'étirement de la liaison C=O des groupements ester CTA [50]. Les bandes caractéristiques du PEI se situent autour de 1635  $\text{cm}^{-1}$  (NH<sub>2</sub>) et 1035  $\text{cm}^{-1}$  (C-N). La bande autour de 1240  $\text{cm}^{-1}$  résulte des contributions d'étirement des liaisons simples C-O (CTA) et C-N des amines tertiaires (PEI) [50].

Le spectre de la membrane M4 montrait les bandes caractéristiques de TOPO. En effet, les bandes à 1154  $\text{cm}^{-1}$  et 1476  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'étirement des liaisons P=O et P-C de TOPO et absence des bandes caractéristiques de CTA et PEI. Ces résultats indiquent que TOPO est situé à la surface de la membrane, formant une couche plus épaisse que la profondeur de pénétration du faisceau IR, qui est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

Les figures 2 et 3 suivantes représentent les morphologies des différentes membranes observées en surface (10  $\mu\text{m}$ ).



**Fig.2.** Image MEB de la membrane M2.



**Fig.3.** Image MEB de la membrane M3.

La surface de toutes les membranes s'est avérée dense sans pores.

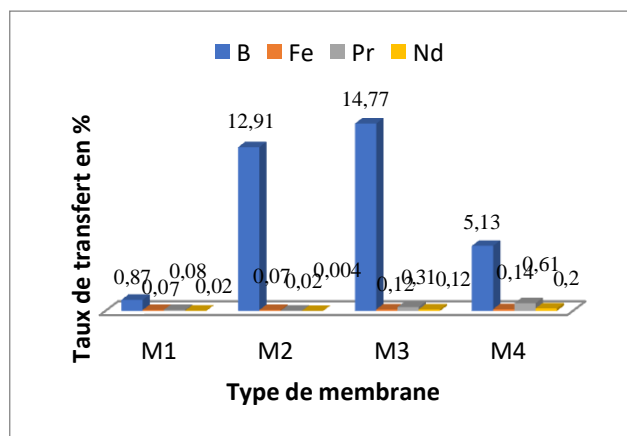
### 3.3. Performances de séparation membranaire

Des membranes M1-M4 ont été utilisées dans des expériences de dialyse pour évaluer leur capacité à séparer le bore des terres rares (Nd et Pr). La composition des lixiviats dilués est donnée dans le tableau 3 (les solutions résultant de la lixiviation des disques durs d'ordinateurs portables sont désignées par S<sub>i</sub>).

**Tableau 3.** Concentrations initial en mg/L de B, Fe, Pr et de Nd contenues dans la solution S.

	B	Fe	Pr	Nd
S	12,63	129,476	48,142	944,721

La figure 4 montre les taux de transfert des éléments contenus dans la solution S à travers les membranes.



**Fig.4.** Taux de transfert des éléments contenus dans la solution S à travers les membranes.

Des conclusions qualitatives ont pu être tirées. Notamment, toutes les membranes ont montré un transport préférentiel du bore par rapport aux ETR

et au fer résiduel. Les membranes incorporant des composés à base de phosphore, M1 (CTA/PEI/D2EHPA) et M4 (CTA/PEI/TOPO), sont celles qui rejettent le plus fortement le bore. Fait intéressant, il s'agissait également des membranes les moins hydratées avec une absorption d'eau dans la plage d'environ 6 à 9 % en poids (voir tableau 2). Les membranes M2 (CTA/PEI/TDDA) et M3 (CTA/PEI/TOA), qui étaient les membranes les plus hydratées avec une absorption d'eau de 20,3 et 23,1 % en poids, respectivement (voir tableau 4), présentaient les rendements de transport les plus élevés pour le bore. Ce dernier atteint près de 15% avec la membrane M3 après 6 heures dialyse. Il convient de rappeler qu'une configuration de cellule discontinue a été utilisée dans ce travail, ainsi les performances rapportées pourraient être facilement surpassées en optimisant la cellule de dialyse. Ces résultats mettent en évidence le grand intérêt de la dialyse par diffusion pour la récupération des ETR car il s'agit d'un processus propre et il fonctionne sans l'application énergivore de différence de pression hydraulique ou de champ électrique à travers la membrane mais uniquement par diffusion spontanée, donc ce qui le rend très attractif en termes d'économies d'énergie.

## 2. Conclusion

Diverses membranes à base de polymères ont été synthétisées à partir de triacétate de cellulose (CTA) et de polyéthylèneimine (PEI) par la méthode d'évaporation de solvant. Des additifs à base d'amino, la tridodécylamine (TDDA) et la trioctylamine (TOA), et des additifs à base de phosphore, l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), ont été ajoutés aux mélanges CTA/PEI afin d'obtenir des membranes denses aux propriétés mécaniques appropriées. L'absorption d'eau, l'angle de contact, les techniques ATR-FTIR, SEM, ont été utilisées pour caractériser les membranes.

Des lixiviats dilués ont ensuite été utilisés comme solutions d'alimentation dans des expériences de dialyse par diffusion et la capacité des différentes membranes à séparer le bore des ETR a été évalué. En raison de la charge membranaire positive, le transfert des ETR (présents sous forme de cations  $Nd^{3+}$  et  $Pr^{3+}$ ) s'est avéré très faible à travers toutes les membranes. Le bore, qui était présent sous forme de molécules neutres d'acide borique dans les conditions opératoires, a été transféré de manière plus importante, notamment à travers des membranes à forte reprise en eau (c'est-à-dire des membranes contenant un additif aminé, TDDA ou TOA). La membrane CTA/PEI/TOA a pu extraire ~15 % du bore après 6 heures de dialyse. Il convient

de souligner que cette performance pourrait être facilement améliorée car les expériences de la dialyse ont été réalisées en mode discontinu avec une cellule à l'échelle du laboratoire. Ce travail a démontré qu'un procédé propre et économe en énergie comme la dialyse de diffusion est une méthode alternative attrayante par ex. extraction liquide/liquide pour la récupération des ETR des déchets électroniques.

## Références

- [1] Humphries M (2011) Rare earth elements: The global supply chain, *Rare Earth Miner. Policies Issues* 1–20.
- [2] Balaram V (2019) Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 10 1285–1303.
- [3] Tang J, et al. (2010) Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (23) 6690–6705.
- [4] Xia Y, et al. (2015) Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction, *J. Rare Earths* 33 (12) 1348–1354.
- [5] López J, et al. (2019) Integration of nanofiltration membranes in recovery options of rare earth elements from acidic mine waters, *J. Clean. Prod.* 210 1249–1260.
- [6] Chen Z, et al. (2018) Efficient extraction and stripping of Nd(III), Eu(III) and Er(III) by membrane dispersion micro-extractors, *J. Rare Earths* 36 (8) 851–856.
- [7] Bensaadi S, et al. (2016) Evaluating molecular weight of PVP on characteristics of CTA membrane dialysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2) 1545–1554.
- [8] Bagheri M, et al. (2020) Preparation of a positively charged NF membrane by evaporation deposition and the reaction of PEI on the surface of the C-PES/PES blend UF membrane, *Prog. Org. Coatings* 141 (10)55–70.
- [9] Amara M, et al. (2003) Modification of cation-exchange membrane properties by electro-adsorption of polyethyleneimine, *Desalination* 155 (1) 79–87.
- [10] Bayou N, et al. (2010) Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, *Comptes Rendus Chim.* 13 (11) 1370–1376.
- [11] Jha MK, et al. (2016) Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy* 165 2–26.
- [12] Sugiura M (1990) Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.* 25 (11–12) 1189–1199.
- [13] Dias CR, et al. (1998) Structure of water in asymmetric cellulose ester membranes - An ATR-FTIR study, *J. Memb. Sci.* 138 (2) 259–267.

## MODIFICATION DE MEMBRANES DE POLYETHERSUFONE SULPHONE (SPES) : APPLICATION A L'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

Yassine BERBAR, Mourad AMARA

*Laboratoire d'hydrometallurgie et de chimie inorganique moléculaire LHCIM  
Faculté de chimie, USTHB  
Email : yassine\_berbar@yahoo.fr*

### Résumé :

Le polyéthersulfone (PES) a été sulfoné avec succès par l'acide sulfurique, et utilisé pour la synthèse des membranes échangeuses d'ions. Des nanoparticules de silice ont été fonctionnalisées par des groupements amine  $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$  et thiol  $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$ , puis introduites dans la matrice de membrane à base de polyéthersulfone sulfoné (SPES). L'effet de l'incorporation des particules de silice et de silice fonctionnalisées sur l'échange d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  a été étudié. L'analyse par spectroscopie Infrarouge (ATR-FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB-EDAX) ont été utilisées pour confirmer la fonctionnalisation réussie des particules de silice et l'incorporation efficace de la silice et des particules de silice fonctionnalisées dans les matrices membranaires. Une application des membranes élaborées a été effectuée par la suite. Un taux d'élimination significatif des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  a été observé lors de l'utilisation de la membrane SPES- $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$ , un taux d'élimination de 43,2 % et 31,6 % pour  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivement, a été noté après 8 h de dialyse.

**Mots-clés :** polyéthersulfone sulfoné SPES, ion exchange membrane, séparation des ions  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ .

## 1. INTRODUCTION

Le polyéthersulfone (PES) est un polymère très utilisé pour la préparation des membranes, en raison de sa stabilité mécanique, thermique et chimique, ainsi que de sa capacité d'être chimiquement modifié [1]. Il a été largement utilisé pour l'élimination des métaux lourds [2]. La sulfonation est la voie la plus courante pour produire une membrane échangeuse de cations à base de PES [3], afin d'effectuer une séparation ionique.

L'élimination des ions métalliques en milieu aqueux est améliorée en incorporant des particules de silice fonctionnalisées dans la matrice membranaire [4]. La fonctionnalisation de la silice est possible en utilisant des groupes fonctionnels appropriés, tels que des groupes amine et thiol, ces deux types de silice fonctionnalisées sont largement introduits dans les matrices membranaires.

L'association de l'exposition du corps humain au plomb et au cadmium entraîne un grand risque,

provoquant plusieurs maladies chroniques, fragilité et même le décès [5]. Ces métaux sont largement utilisés dans les industries lourdes ainsi dans la fabrication des bijoux, batteries, production de boucliers et de balles, et existent de manière significative dans leurs rejets. L'élimination du plomb et du cadmium de l'eau en particulier a été largement étudiée .

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à améliorer l'élimination et la séparation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  par une membrane de SPES modifiée, par l'incorporation des nanoparticules de silice fonctionnalisées par les groupements amine et thiol dans la matrice membranaire de SPES.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

Le type de polyéthersulfone (PES) utilisé dans le présent travail est Radel 3100p, avec un poids moléculaire moyen de 35000 g/mol ; il a été fourni par Solvay (Belgique). L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , 98 %) a été procuré de Rectapur. Le N,N-diméthylformamide (DMF, 99 %) utilisé comme solvant a été acquis de VWR International TM. L'acide nitrique, la silice Ludox HS-40 ( $SiO_2$ , 40 % dans l'eau), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES, 98 %) et le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTMS, 95 %) ont été procurés de Sigma-Aldrich Chemicals. Les sels métalliques  $Pb(NO_3)_2$  et  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ont été fournis par Biochem et Fluka (Belgium), respectivement.

## 2.2. Methods

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) a été utilisé comme agent de sulfonation pour le PES : La réaction est réalisée sous agitation vigoureuse à 50°C pendant 20 h, conduisant à une sulfonation partielle. Le SPES résultant a été progressivement précipité dans de l'eau déminéralisée glacée. Ensuite, le SPES a été lavé plusieurs fois avec par l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre (pH = 7) afin d'éliminer l'excès d'acide sulfurique.

Ludox HS-40 est la silice utilisée qui est en forme de nanoparticules. La fonctionnalisation de la silice avec des groupements amine a été réalisée par modification de surface de la silice avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). La fonctionnalisation de la silice avec les groupements thiol a été réalisée de la même façon par le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane

Le SPES préparé a été dissous dans le solvant DMF à 18 % pour la préparation de la membrane de SPES seule, et à 17,5 % avec 0,5 % en poids de  $SiO_2$ ,  $SiO_2-(CH_3)_3-NH_2$  ou  $SiO_2-(CH_3)_3-SH$  pour la préparation des membranes modifiées. Les membranes préparées ainsi que leurs compositions sont indiquées dans le tableau 1.

L'élimination des ions  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en solution aqueuse a été réalisée par la méthode de dialyse de Donnan en utilisant les membranes élaborées.

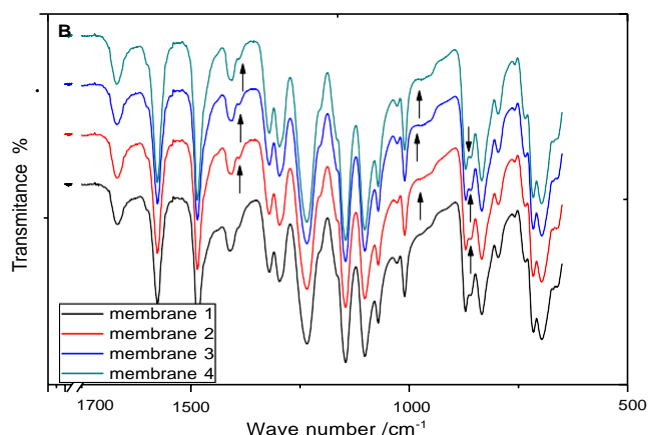
**Table 1.** Composition de la solution de casting

	SPES wt%	Additif wt%	DMF wt%
M1	18	0	82
M2	17.5	$SiO_2$ at 0.5wt%	82
M3	17.5	$SiO_2-(CH_2)_3-NH_2$ .5%	82
M4	17.5	$SiO_2-(CH_2)_3-SH$ 0.5%	82

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Caractérisation

Les groupements chimiques existant dans la structure des membranes ont été identifiés par analyse FTIR-ATR, les spectres FTIR-ATR des membranes SPES sont présentés dans la figure 1.



**Figure 1 :** spectres FTIR-ATR des membranes élaborées

L'incorporation de nanoparticules de silice a été détectée par l'apparition de nouvelles bandes à 850 et à 960  $cm^{-1}$ , qui sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation symétrique des groupements Si-O-Si et celles des groupements Si-OH. Une autre bande détectée vers 1390  $cm^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de O-H, probablement associée aux particules de silice.

L'analyse MEB-EDAX a été également effectuée afin de dévoiler l'état et la composition de surface des membranes. La figure 2 et le tableau 2 représentent respectivement l'image MEB et la composition chimique des différentes membranes.

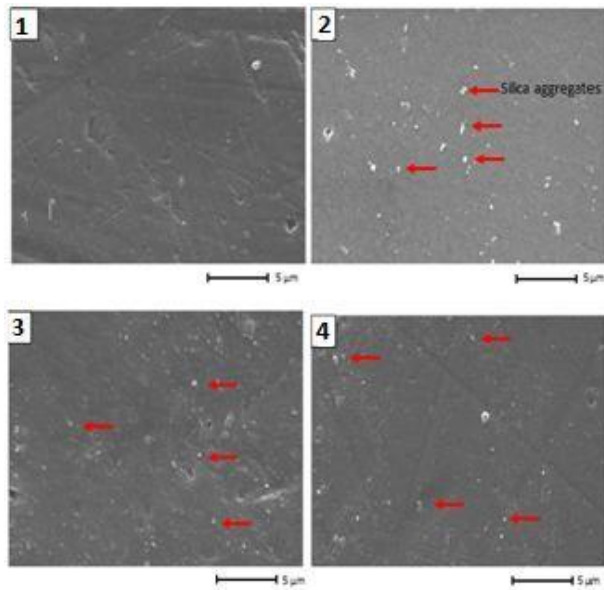


Figure 2 : image MEB des membranes élaborées

A partir de la fig.2, on note des agrégations de particules de silice dans la membrane 2, 3 et 4, qui est plus importante dans la membrane 1, modifiée par la silice non fonctionnalisée. Ceci est due aux liaisons hydrogène des groupements hydroxyles des particules de silice.

Tableau 2 : composition chimique des membranes

	C (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	Si (wt.%)	N (wt.%)
SiO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	3.2	-	50.6	44.4	0.1
SiO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SH	2.8	0.1	49.2	44.6	-
Membrane 1	60.9	14.5	22.3	0	-
Membrane 2	60.2	15.2	21.6	0.45	-
Membrane 3	61.1	14.9	21.3	0.46	0.08
Membrane 4	60.2	15.1	22.1	0.44	-

Le tableau 2 regroupe les éléments présents dans la silice fonctionnalisée ainsi que dans les différentes membranes, ce qui confirme d'une part que la fonctionnalisation de silice a été effectuée avec succès, de l'autre part, l'incorporation des particules de la silice et la silice fonctionnalisée a été réalisée dans la matrice membranaire.

### 3.2. Elimination des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>

L'étude de l'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> a été réalisée. Premièrement, les cations ont été traités séparément, utilisant des solutions d'alimentation de concentration de 50 ppm. Par la suite, le mélange des deux cations (Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>) a été étudié.

Le taux d'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> est représenté respectivement dans les figures 3 et 4.

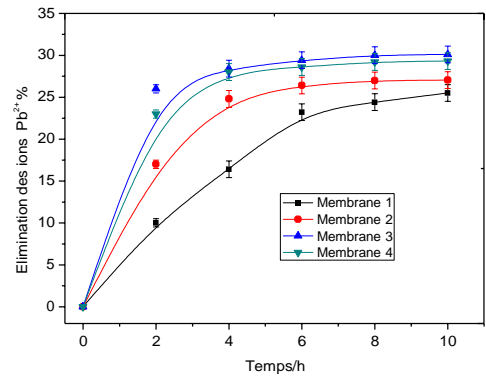


Figure 3 : taux d'élimination de Pb<sup>2+</sup>

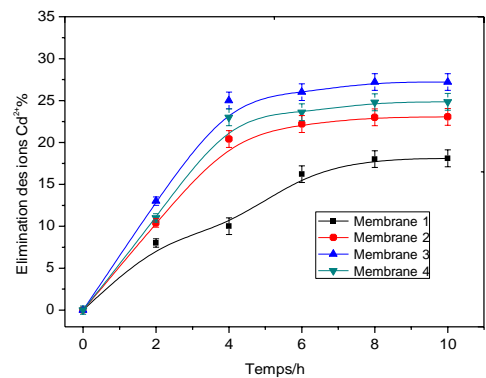


Figure 3 : taux d'élimination de Cd<sup>2+</sup>

De la fig.2, on note que le rendement de l'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> suit l'ordre : SPES < SPES-SiO<sub>2</sub> < SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH < SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>. L'élimination du Pb<sup>2+</sup> a été optimisée avec l'introduction des particules de silice, ceci est dû au caractère hydrophile des particules de silice. Utilisant la silice fonctionnalisée, le groupement -NH<sub>2</sub> est plus efficace que le groupement -SH

De la fig.3, on constate que l'élimination des ions Cd<sup>2+</sup> suit le même ordre que pour le Pb<sup>2+</sup>.

SPES-SiO<sub>2</sub> < SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH < SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>

L'étude de l'élimination des deux ions présents dans un mélange équimolaire, de concentration 50 ppm pour chacun, est ensuite effectuée, la figure 4 représente le taux d'élimination des ions (Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>) de pendant 8h de dialyse.

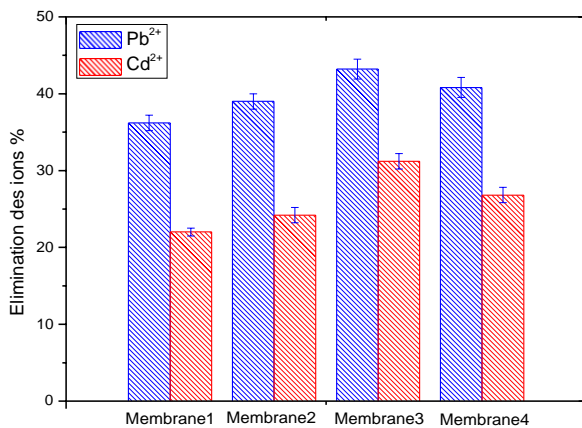


Figure 5 : taux d'élimination des ions (Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>) durant 8h

On note de la Fig.5, que la membrane 3 (SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>) représente un taux d'élimination de Pb<sup>2+</sup> et de Cd<sup>2+</sup> plus important que les autres cas, ceci a été déjà constaté dans l'étude de l'élimination des ions séparés.

#### 4. Conclusion

Des membranes échangeuses d'ions SPES ont été préparées avec succès par sulfonation de polyéthersulfone avec d'acide sulfurique. Les particules de la silice et de la silice fonctionnalisées ont été introduites dans la matrice membranaire SPES afin de favoriser l'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> présents dans des solutions aqueuses. L'élimination des deux cations métalliques a été optimisée en utilisant des membranes hybrides de silice, dans l'ordre suivant : SPES<SPES-SiO<sub>2</sub><SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH<SPES-SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>. Le taux d'élimination du mélange Pb<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup> a atteint 43,2 % et 31,6 % pour Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> respectivement.

#### Références

- [1] M. Garmsiri, H.R. Mortaheb, Enhancing performance of hybrid liquid membrane process supported by porous anionic exchange membranes for removal of cadmium from wastewater, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 241–250. doi:10.1016/j.cej.2014.11.061.
- [2] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*. 356 (2015) 226–254. doi:10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [3] C. Klayson, B.P. Ladewig, G.Q.M. Lu, L. Wang, Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 368 (2011) 48–53. doi:10.1016/j.memsci.2010.11.006.
- [4] E. Da'na, Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 247 (2017) 145–157. doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.050.
- [5] E. García-esquinas, A. Navas-acien, B. Pérez-gómez, Association of lead and cadmium exposure with frailty in US older adults, *Environ. Res.* 137 (2015) 424–431. doi:10.1016/j.envres.2015.01.013.

## DIELECTRIC AND ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF ACRYLIC/LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

**Yazid Derouiche<sup>a\*</sup>**, Mohamed Bouchakour<sup>a</sup>, Isaad Mohamed<sup>a</sup>, Moussa Rabah<sup>a</sup>, Mahi Nabil<sup>a</sup>,  
Ulrich Maschke<sup>b</sup>

<sup>b)</sup>Laboratoire Physico-chimie des Matériaux et Enivrement(LPCE), FSEI, Université ZIANE Achour de  
Djelfa 17000, Algérie.

<sup>b)</sup>Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207–CNRS, Bâtiment C6, Université Lille -  
Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France  
yazidderouiche@gmail.com

### **Abstract:**

Polymer dispersed liquid cristal (PDLC) films were elaborated by photo-polymerization using UV radiation of a mixture made up of the nematic LC E7, an acrylic monomer, and a photoinitiator. Three propyleneglycolacrylate monomers possessing the same chemical structures were studied; differing only by their chain lengths in terms of their molecular weights (300, 540 and 900 g/mol), allowing to tune the final polymer network density without changing polymer/LC interactions. As a consequence, the obtained PDLC films can be obtained with desired morphologies presenting controlled LC domain sizes, which were observed by using polarized optical and scanning electron microscopies. These results were correlated with the electro-optical responses of these systems. A detailed characterization by linear dielectric spectroscopy of the monomers and polymers was carried out as a function of temperature in the frequency range from 0.1Hz to 1MHz.

**Keywords:** PDLC, Thin films, Transparence, Morphology, Conductivity, Relaxation.



## PREPARATION ET CARACTERISATION DE MEMBRANE POLYMERIQUE A INCLUSION

**Meriem houda HAMMADI**<sup>1</sup>, Abderrahmane HABI <sup>1</sup>, Said BEY<sup>2</sup>, Ferhat SELLAMI<sup>2</sup>, Boubkeur Seddik BOUAKAZ<sup>1</sup>, Badiaa BOUIDER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Matériaux Organiques, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, Algérie.*

<sup>2</sup> *Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, Algérie.*

\*Corresponding author: Email: [meriemhouda.hammadi@univ-bejaia.dz](mailto:meriemhouda.hammadi@univ-bejaia.dz)

### Résumé :

Parmi les différentes technologies membranaires, les membranes liquides ont acquis un rôle prépondérant pour leurs utilisations dans la séparation. Il existe plusieurs types principaux de membranes liquides comme les membranes à inclusion polymère (PIMS) dont l'élaboration, la caractérisation et l'application est l'objectif de notre travail.

Des membranes polymériques à inclusion chargées avec l'oxyde de Graphène et la Cloisite C30B, contenant l'Aliquat 336 comme extractant ont été préparées par la méthode d'évaporation de solvant. L'oxyde de graphène a été synthétisé par la méthode de HUMMER modifiée afin qu'il soit utilisé comme charge pour notre membrane.

Des membranes de différentes compositions, denses, homogènes, de surface non huileuse ont été obtenues par cette technique. Après avoir fixé la composition optimale de notre membrane, cette dernière a été caractérisée par DRX, FTIR, et MEB et aussi par la mesure d'angle de contact.

Afin d'évaluer la stabilité des membranes élaborées, des tests de stabilité ont été effectués. Pour cela, nous avons varié le temps d'exposition de la membrane (24H, 48H et 72H) et le milieu de la phase réceptrice (phase de régénération) en utilisant des solutions NaOH (0.1M et 0.05M), NaCl (1M,2M) et NaNO<sub>3</sub> (1M).

Les résultats d'extraction ont montré que les membranes à 30 % en poids en Aliquat336 donnent de meilleurs résultats pour l'extraction du chrome hexavalent d'un milieu acide (HCL 0.1 M, PH=1).

**Mots-clés :** Membranes polymères à inclusion, , polymères biodégradables, extraction, chrome hexavalent Cr(VI),

## OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS ANTI-OXYDANTS DE L'INULINE

**TERKMANE Naila<sup>1</sup>, KREA Mohamed<sup>1</sup>.**

*Laboratoire Matériaux et Environnement (LME), Université de Médéa, Pole Urbain, Médéa, Algérie*

Email : terkmanenaila@yahoo.fr

### Résumé :

La modification des polymères naturels est une voie prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux avec des applications potentielles. Il existe de nombreux rapports dans la littérature sur la modification des polysaccharides qui emploient diverses stratégies, tels que le greffage, la réticulation, etc.

La possibilité de greffer des molécules anti-oxydantes dans une structure de polysaccharide, par une procédure radicale, représente une innovation intéressante qui pourrait améliorer considérablement les performances des macromolécules biologiques, ouvrant de nouvelles applications dans les domaines biomédical et pharmaceutique.

Dans la présente étude, le conjugué Inuline-Acide férulique (AF) est obtenu en adoptant une procédure de greffage induite par les radicaux libres. La modification est réalisée en phase aqueuse et en utilisant le couple d'oxydo-réduction acide ascorbique/péroxyde d'hydrogène comme initiateur de réaction d'estérification. Cette modification est optimisée en variant les paramètres suivants : rapport molaire inuline/acide férulique (AF), nombre de mole de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nombre de mole de l'acide ascorbique, le temps de réaction afin d'obtenir l'optimum de l'activité anti-oxydante des conjugués synthétisés. Une activité anti-oxydante de 91.61% est obtenue pour un rapport molaire inuline/AF de 2.5, un nombre de mole de 5.55×10<sup>-3</sup> mol en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), un nombre de mole de 8.35×10<sup>-3</sup> mol en acide ascorbique, un temps de réaction de 6h à la température de 25°C. Ces valeurs ont été considérées comme optimales. Les propriétés physico-chimiques des dérivés obtenus ont été évaluées par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, et par mesure de la propriété antioxydante.

**Mots-clés : anti-oxydant, acide férulique, dérivé, greffage, inuline.**

### 1. INTRODUCTION

Les polysaccharides sont des polymères naturels qui ont connu, pendant les dernières années un regain d'intérêt, du fait de leur biocompatibilité et leur biodégradabilité. Ils adoptent une immense diversité structurale du fait des unités monomériques qui les composent, et de nombreuses variétés de connexions possibles entre elles. Même une infime variation de structure procure des propriétés radicalement différentes à ces biopolymères.

Le greffage est un procédé de modification qui permet d'améliorer les propriétés des polymères, et d'obtenir de nouveaux matériaux fonctionnalisés caractérisés par la présence des propriétés à la fois de la molécule greffée et du polymère de base.

L'inuline est un polysaccharide produit par de nombreux types de plantes, elle représente la réserve glucidique des végétaux qui n'accumule pas l'amidon, il est également possible qu'elle joue un rôle de cryo-protecteur et osmo-régulateur pour

permettre à la plante de survivre en cas de sécheresse.

L'inuline est constituée chimiquement d'un mélange d'oligo et/ou de polysaccharides composés d'unités de fructose liées entre elles par des liaisons β (2→1)-D fructosyl-fructose. Les chaînes de fructose de différentes tailles se terminent, normalement et pas nécessairement, par une seule unité de glucose (liaison α (2→1)-D glucopyranosyl). Le nombre des unités de fructose (degré de polymérisation DP) diffère de 2 à plus de 70 [2].

L'acide férulique est un composé phénolique largement présent dans les plantes. Il est souvent réticulé avec la lignine et des polysaccharides pour faire partie de la paroi cellulaire des plantes, mais son état libre est rare. L'acide férulique est une substance antioxydante doué d'une forte activité cytoprotectrice due à la fois à sa capacité de piéger les radicaux libres et d'activer la réponse des cellules au stress [3].

Cette étude a pour objectif de greffer l'acide férulique (AF) sur l'inuline, par le biais d'une réaction d'estérification en milieu homogène, afin d'avoir des dérivés d'Inuline doués d'un fort pouvoir antioxydant.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

L'inuline a été achetée à partir du Laboratoire Zeyu Guangzhou Biotechnology Co., Ltd (Tianhe Guangzhou, China). Les autres réactifs chimiques sont obtenus à partir du Sigma-Aldrich (Buchs, Switzerland), et ils sont utilisés sans aucune purification.

### 2.2. Estérification de l'Inuline

La synthèse des dérivés inuline-acide férulique est réalisée en utilisant le couple redox acide ascorbique/peroxyde d'hydrogène selon la procédure proposée par Spizzirri et al [4] avec quelques modifications.

Dans une fiole de 250 mL, une quantité d'inuline est dissoute dans l'eau distillée, Le mélange est maintenu sous agitation et sous azote durant 3h. Après 15 minutes 2.93g d'acide ascorbique et 1.54mL d'eau oxygénée sont ajoutées. Le mélange est porté sous agitation pendant une période précise, c'est le temps nécessaire pour l'activation des groupements hydroxyles de l'inuline, puis 3.23 g d'acide férulique sont insérés dans la solution.

Après 24h, la réaction s'est arrêtée par l'ajout de l'acétone. Le précipité obtenu est centrifugé puis lavé deux fois avec l'acétone. Le dérivé purifié inuline-acide férulique est récupéré et séché à l'air libre.

### 2.3. Optimisation de l'estérification de l'inuline

La réaction de l'estérification de l'inuline avec l'acide férulique (AF) en phase aqueuse est influencée par plusieurs paramètres notamment la concentration des différents réactifs et le temps de réaction. Dans ce qui suit, on va étudier l'influence de chaque paramètre afin de déterminer les conditions optimales de cette réaction.

#### 2.3.1 Effet du rapport molaire inuline/AF

La quantité de l'AF est introduite avec un rapport molaire inuline/AF varié entre 0.5 et 3 (Tableau 1)

Tableau 1 : Variation du rapport molaire inuline/AF

Expérience	1	2	3	4	5	6
RM	0.5	1	1.5	2	2.5	3

RM : rapport molaire

#### 2.3.2 Influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le nombre de mole de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisé lors de cette étude est compris entre 2.77 et 16.65mmol. Les volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisés sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Variation du nombre de mole de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Exp	7	8	9	10	11	12
$n_{H_2O_2}$ (mol)	2.77	5.55	8.32	11.1	13.87	16.65

#### 2.3.3 Influence de l'acide ascorbique

Après la fixation du rapport molaire inuline/AF et le volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisé, le 3<sup>ème</sup> paramètre à étudier est la quantité (nombre de mole) de l'acide ascorbique. Cette dernière variée entre 2.78 et 16.65 mmol.

#### 2.3.4 Effet du temps de la réaction

La réaction d'estérification de l'inuline avec l'acide férulique est réalisée à sept intervalles de temps différent, à savoir 1, 2, 3, 4, 6, 24 et 48h

## 2.4. Caractérisation des dérivés Inuline-AF

### 2.4.1 Analyse par spectroscopie FTIR

L'inuline, l'acide férulique ainsi que le dérivé optimisé sont déposés directement sur une plaque de base d'un spectrophotomètre IR (Bruker Tensor II). Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm<sup>-1</sup>, avec une résolution de 4cm<sup>-1</sup> et un nombre de scans égale à 10.

### 2.4.2 Détermination de l'activité antioxydante

L'évaluation de l'activité anti-oxydante du dérivé obtenu est obtenue en mesurant le taux d'inhibition des radicaux libres par la méthode de DPPH.

A 0.5mL d'une solution de dérivé d'inuline de concentration 2mg/mL, on ajoute 0.5mL d'une solution de DPPH (200µM) et 2mL de l'éthanol. Le mélange est incubé à l'obscurité et à la température ambiante pendant 30min. les

absorbances sont mesurées à une longueur d'onde de 517nm contre le blanc correspondant. Le pouvoir d'inhibition est exprimé en % et il est déterminé en appliquant la formule suivante [4, 5]:

$$(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0}$$

Où I (%) est le taux d'inhibition,  $A_0$  est l'absorbance du blanc,  $A_1$  est l'absorbance de l'échantillon.

Une courbe d'étalonnage à base de l'acide férulique est réalisée en utilisant des concentrations en acide férulique variant entre 0.0005 et 0.02mg/mL.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La stratégie de synthèse du conjugué inuline/AF s'est déroulée en deux étapes : la première a permis d'activer les chaînes polysaccharidiques par formation d'un macro-radical et la seconde consiste à lier de manière covalente la molécule antioxydante et le macro-radical préformé [4].

Les travaux ultérieurs montrent que l'activation de l'inuline via l'abstraction des atomes hydrogène des groupes hydroxyles par les radicaux hydroxyles produits par le système initiateur (AAs/ $H_2O_2$ ) peut toucher aussi bien les hydroxyles en position C3, C4 et C6 de l'inuline [6].

Le mécanisme proposé pour notre réaction (Figure 1) suppose qu'il y a une abstraction des atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles du polysaccharide par les radicaux hydroxyles produits par le système initiateur ce qui permet l'activation du polysaccharide (étape 1), avec la formation consécutive des sites de radicaux libres où l'insertion de la molécule antioxydante peut se produire (étape 2)

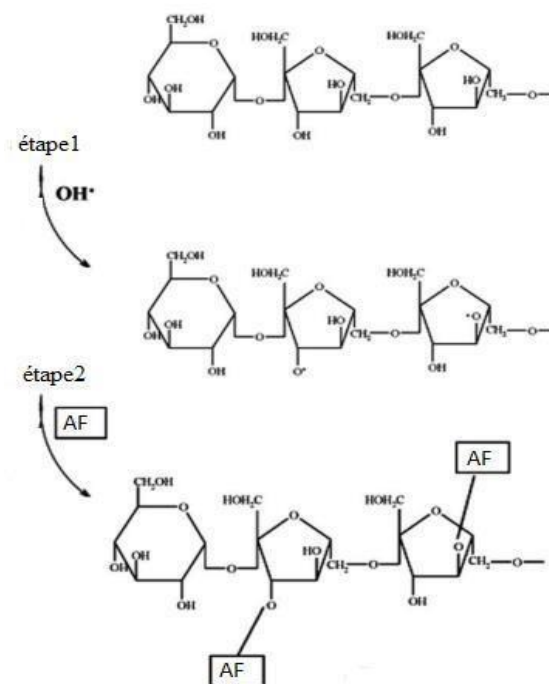


Figure 1 : Mécanisme d'insertion de l'acide férulique (AF) sur la chaîne d'Inuline.

Plusieurs travaux ultérieurs affirment que le pouvoir antioxydant de l'inuline est très faible, La figure 2 présente une relation proportionnelle entre l'activité antioxydante du dérivé obtenu et la concentration de l'acide férulique dans le milieu réactionnel jusqu'à arriver à un taux d'inhibition maximal de 93,72% enregistré pour le RM (inuline/acide férulique) de 2,5.

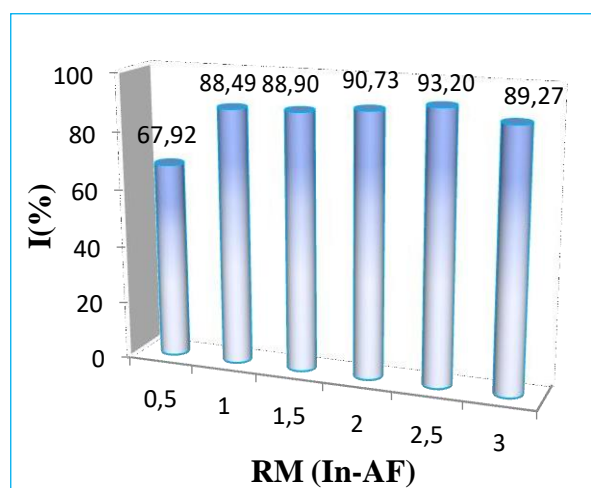


Figure 2 : Variation du taux d'inhibition en fonction du rapport molaire inuline/AF

La diminution du taux d'inhibition des radicaux libres à un RM de 3 est peut être due à

l'encombrement stérique de l'inuline qui empêche la fixation d'autres molécules d'AF. Le RM de 2.5 est pris en considération dans la suite de notre étude.

Les résultats schématisés sur la figure 3 présentent une relation inversement proportionnelle entre le taux d'inhibition et la concentration du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) quand le nombre de mole de ce dernier dépasse 5,55 mmol, cela peut être dû à l'excès des groupements hydroxyles, résultant de la scission homolytique du  $H_2O_2$  ( $H_2O_2 \rightarrow 2 HO\cdot$ ), qui occupent les sites libres sur l'inuline empêchant ainsi l'insertion de la molécule anti-oxydante.

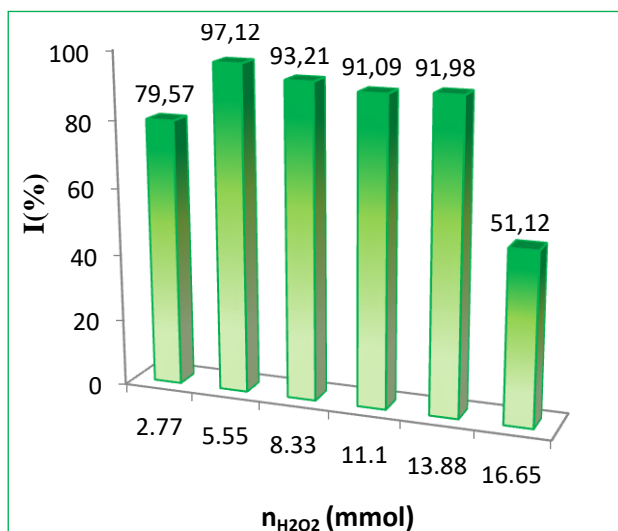


Figure 3 : Variation de taux d'inhibition en fonction de nombre de mole de  $H_2O_2$

L'acide ascorbique (AAs) est l'activateur de la réaction, il permet une meilleure décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante :

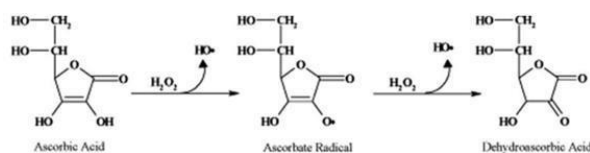


Figure 4 : Réaction entre l'acide ascorbique et le peroxyde d'hydrogène

Un nombre de mole de 8,35 mmol en acide ascorbique donne le meilleur pourcentage de piégeage des radicaux libres (Figure 5), ce dernier a diminué avec l'augmentation de la concentration en AAs, cela peut être dû à une forte présence de l'acide dehydroascorbate dans le milieu

réactionnel engendré par l'oxydation de l'acide ascorbique par le peroxyde d'hydrogène (Figure 4).

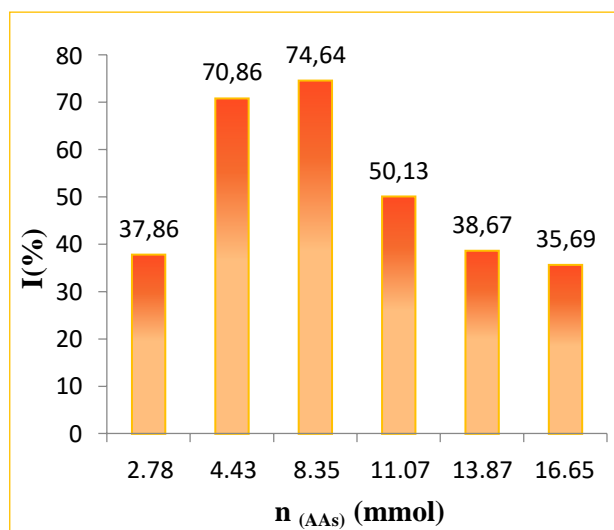


Figure 5 : Variation de taux d'inhibition en fonction de nombre de mole de l'AAs

Lors de notre étude, l'ajout de l'AF se fait après 30 min de l'insertion de l'inuline durant lesquelles cette dernière est sensée activée. Selon la figure 6, le temps optimal qui nous donne la meilleure activité antioxydante est de 6h.

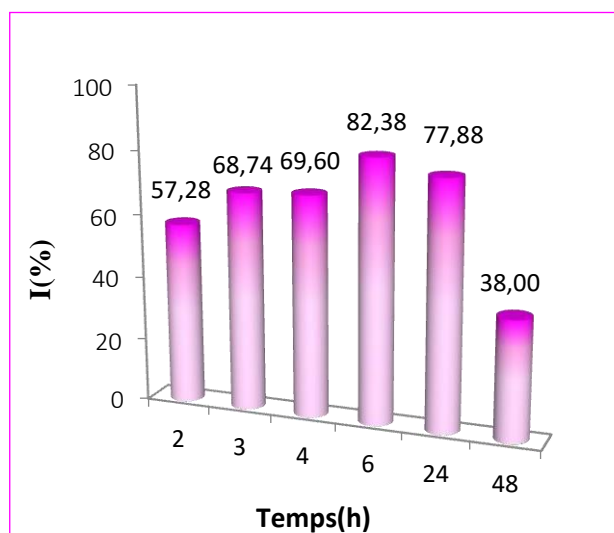


Figure 6 : Variation de taux d'inhibition en fonction du temps de la réaction

L'optimisation de la modification chimique d'inuline conduit aux conditions optimales suivantes:

- un rapport molaire inuline/AF de 2,5;

- un nombre de mole de  $5,55 \times 10^{-3}$  mol en  $H_2O_2$  ;
- un nombre de mole de  $8,35 \times 10^{-3}$  mol en acide ascorbique ;
- un temps de réaction de 6h.

Le dérivé obtenu est caractérisé par spectroscopie Infrarouge.

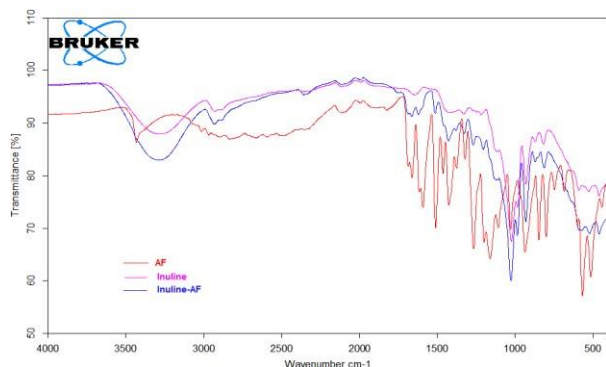


Figure 7 : Spectres FTIR de l'inuline, AF et le dérivé Inuline-AF

Les spectres IR, qui apparaissent sur la figure 7, dévoilent clairement et confirment l'insertion de la molécule d'acide férulique sur le squelette de l'inuline par le biais d'une liaison ester (apparition d'un pic d'adsorption à  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspond à la formation d'une liaison ester).

#### 4. Conclusion

A travers ce travail, nous avons essayé de synthétiser un polymère antioxydant à base d'inuline comme macromolécule et l'Acide férulique comme molécule anti-oxydante par le biais de greffage induite par les radicaux libres en utilisant le couple d'oxydoréduction acide ascorbique/ $H_2O_2$  comme initiateur de la réaction. Les conditions optimales trouvées sont de 2,5;  $5,55 \times 10^{-3}$  mol;  $8,35 \times 10^{-3}$  mol et 6h pour le rapport molaire inuline/AF, la quantité de  $H_2O_2$ , le nombre de mole en AAs et le temps de réaction respectivement.

#### Références

- [1] López-Molina D, Navarro-Martínez MD, Melgarejo FR, Hiner ANP, Chazarra S, Rodríguez-López JN (2005) Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara Scolymus L.*). *Phytochemistry* 66:1476-1484.
- [2] Roberfroid MB (2000) Chicory fructo oligosaccharides and the gastrointestinal tract. *Nutrition*, 16: 677-679.
- [3] Li D, Rui YX, Guo SD, Luan F, Liu R\*, Zeng N\* (2021) Ferulic acid: A review of its pharmacology, pharmacokinetics and derivatives. *Life Sci* 284 :119921
- [4] Spizzirri UG, Parisi OI, Iemma F, Cirillo G, Puoci F, Curcio M, Picci N (2010) Antioxidant-polysaccharide conjugates for food application by eco-friendly grafting procedure. *Carbohydr Polym* 79:333-340.
- [5] Benhammou N, Atik bekkara F, Kadifkova panovska T (2007) Antiradical capacity of the phenolic compounds of *Pistacia lentiscus L.* and *Pistacia atlantica Desf.* *Adv Food Sci* 29 :155-161
- [6] Liu J, Lu JF, Kan J, Wen XY, Jin CH (2014) Synthesis, characterization and in vitro anti-diabetic activity of catechin grafted inulin. *Int J Biol Macromol* 64:76-83

## ELABORATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UN MATERIAU HYBRIDE A MATRICE ORGANIQUE PP/HDL

**Belkham NH, Chaoui S, Benachour D.**

*Department of Chemical processes. LMPMP Laboratory. Ferhat Abbas Sétif I University Sétif, Algeria*

Émail : anisbelkham2002@yahoo.fr

**Résumé** — Ce travail de recherche consiste en l'étude et la valorisation d'un matériau hybride constitué d'une matrice polypropylène au sein de laquelle est incorporée une charge double hydroxyde lamellaire LiAl- HDL. Des études préalables de synthèse des suspensions de HDL par coprécipitation ont été effectuées, différentes formulations ont été élaborées afin d'envisager l'influence de la composition du nanocomposites sur la dispersion de la charge lamellaire. L'objectif de cette étude est d'améliorer les propriétés thermiques du PP afin de le substituer aux polymères techniques plus coûteux. Les compositions des formulations PP renforcé (choix des renforts minéraux et taux d'incorporation à la matrice PP) sont issues des travaux de recherche menés par plusieurs études. Leur mise en œuvre est réalisée par extrusion en incorporant les charges minérales lamellaire au polymère fondu. Nous y présenterons de manière générale la nature et les principales propriétés des matériaux entrant dans la composition des diverses formulations étudiées. Les propriétés thermiques des mélanges mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG) seront associées à leur microstructure caractérisée par diffraction des rayons X. L'évolution de la Tg du PP sera reliée à l'observation des morphologies des matériaux par microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots-clés :** Alumine, Gibbsite, Double hydroxyde lamellaire, hybride organique-inorganique, Sel de lithium.

### 1. INTRODUCTION

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille de quelque microns (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charges. L'introduction de ces charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré. Depuis une trentaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicronique, les nanocomposites [1]. Les activités sur les nanocomposites polymères se concentrent sur les méthodes de synthèse et de caractérisation pour distinguer les différents facteurs influant sur l'effet renforçant. Les méthodes de synthèse les plus souvent explorées vont du mélange direct à des techniques plus élaborées (polymérisation in situ [2], mélange à l'état fondu [3], technique de modification de la surface de la charge [4-6]).

Les aspects souvent explorés pour l'étude des matériaux nanocomposites sont : la morphologie, l'état de dispersion, les caractéristiques de surface de la charge qui déterminent l'interaction particule- matrice. Ces facteurs conditionnent le comportement des matériaux (mécanique, électrique, optique, thermique). De plus, les feuillets inorganiques dans les parois du polymère agissent sur la morphologie des pores et jouent sur les propriétés d'isolation. Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude est focalisée sur les nanocomposites à base de polypropylène, renforcé par des charges lamellaires, de type hydroxydes doubles lamellaires HDLs, ce sont des minéraux constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres  $M(OH)_6$  incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés.

L'intérêt de la présente étude a été de pouvoir concilier entre la recherche appliquée et la recherche fondamentale. En effet, le but initial fixé, c'est la synthèse et l'élaboration d'un matériau hybride, qui nous a permis d'aboutir à une charge lamellaire (double hydroxyde lamellaire

(HDL)) par intercalation de différents sels de lithium dans une matrice d'alumine trihydratée (gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou ATH). En deuxième partie consiste en l'incorporation de la charge inorganique au sein de la matrice polymérique, cette combinaison présente des intérêts multiples et variés. D'un point de vue chimique, elle permet l'obtention de matériaux bifonctionnels, alliant les propriétés chimiques des deux partenaires. La mise en œuvre d'un tel matériau sera réalisée au moyen d'un mélangeur interne. Par la suite, on passe à la caractérisation physico-chimique tout en essayant de proposer un modèle théorique susceptible de rendre compte des phénomènes pouvant être observés lors de l'investigation expérimentale.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

L'étude a porté sur la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de provenance industrielle, commercialisée par la société algérienne (Diprochim). Cette poudre contient : 61.31%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.64%  $\text{SiO}_2$ , 02.42%  $\text{CaO}$ , 00.30%  $\text{MgO}$ , 00.16%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et plus de 34% de l'eau de structure. La taille moyenne de cette poudre est égale 15  $\mu\text{m}$ , et sa densité volumique est de l'ordre de 3,106  $\text{g}/\text{cm}^3$ . La matrice polypropylène (PP) utilisée dans cette étude est un produit commercialisé sous HF700SA est un homopolymère destiné au moulage d'injection. Ce matériel a d'excellentes propriétés mécaniques équilibrées et il est facile à traiter.

### 2.2. Préparation des mélanges

Dans tous les essais réalisés avec le mélangeur interne, la première étape du mixage à impliquer est de préchauffer la matrice PP à 190 °C pendant un temps de 4 min dans la chambre de malaxage de Brabender. Après le temps de préchauffage, la vitesse du rotor a été maintenue à 60 tr/min pendant 8 minutes de temps de traitement afin d'assurer une distribution uniforme de la chaleur dans les matériaux. La poudre de LiAl- HDL est ensuite ajoutée pour un temps de traitement de 10 minutes. Le couple de mélange a été enregistré pour indiquer l'uniformité du processus de composition entre la charge et la matrice PP. Les deux rotors ont été arrêtés à 10 min de temps de malaxage. Une fois l'essai terminé, la chambre du mélangeur est tout de suite refroidie par un système d'injection d'air à la température

régulée de 120°C, ce qui permet de figer le polymère en contact avec la surface de la chambre. Le refroidissement de la chambre à la température de 120°C prend environ 2-3 min. La chambre est ensuite enlevée et l'échantillon est laissé à refroidir à l'air libre jusqu'à être totalement solide (environ 15 min), avant d'être extrait des rotors, puis découpé [6].

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes aux rayons X des mélanges PP/HDLs à différents taux de charge (Figure 1) à des grands angles du PP purs et ses nanocomposites. Ces spectres mettent en évidence la présence des principales réflexions de la diffraction RX du PP (plans hkl) à des distances interfoliaires  $d$  ( $\text{Å}$ ) = 7.7 ; 6.2 ; 5.2 ; 4.8 et 4.7 typiques d'une structure  $\alpha$ -cristalline. En particulier, l'intensité de diffraction des pics pp sont légèrement augmentés après l'incorporation des particules HDLs, bien que le pic à  $2\theta=11.49^\circ$  semble avoir changé sans aucune preuve de la dépendance à la teneur de remplissage.

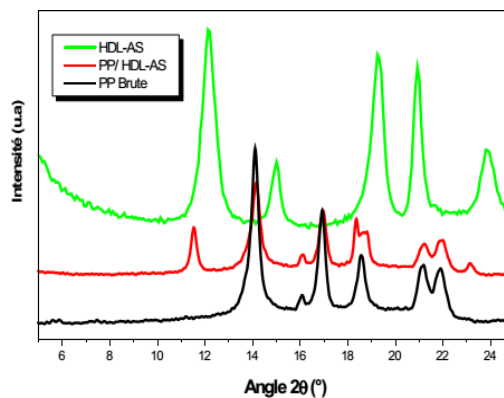


Figure 1: Diffractogrammes de rayon X comparatifs entre le PP brute, composite PP/5% HDL LiAl - Acide stéarique et la charge synthétisé LiAl-AS (HDL).

### 3.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée pour identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présentes dans les composés. Les spectres infrarouges des différentes phases hybrides obtenues sont représentés sur la Figure 2. Parmi les groupes typiques de la charge lamellaire étudié dans la première partie pour la synthèse de



Li-Al LDH [7, 8], on récapitule les différentes bandes d'absorptions de la charge lamellaire synthétisée: une large bande aux environs  $3400\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration du groupe OH, lié aux hydroxydes [7], ont été dominés en raison de la réaction complète des matières premières pour former la phase LDH et de la forte liaison H des compositions de l'eau dans la structure du LDH [9]. Les groupes typiques de l'absorption infrarouge de PP vierge apparaissent à  $2955\text{ cm}^{-1}$ , présentent élongation asymétrique de CH<sub>3</sub>. Une bande située à  $2916\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation des groupements CH<sub>2</sub> asymétrique, un pic localisé à  $2840\text{ cm}^{-1}$  caractérise élongation symétrique de groupement CH<sub>3</sub>. Un cisaillement de CH<sub>2</sub> apparaît à  $1465\text{ cm}^{-1}$  et un pic à  $1375\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation symétrique de CH<sub>3</sub>. La position des bandes de vibration sont en accord avec les données de la littérature. Les mêmes bandes d'absorptions ont été constaté pour tous les mélanges PP/HDL à différents taux de la charge, avec élargissement des bandes d'absorptions caractéristiques de la charge HDL synthétisé à  $590\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations Al-O. Les vibreurs C=O et O-H sont localisées à  $1720\text{ cm}^{-1}$  et  $3436\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est remarquable pour des taux élevés de HDL.

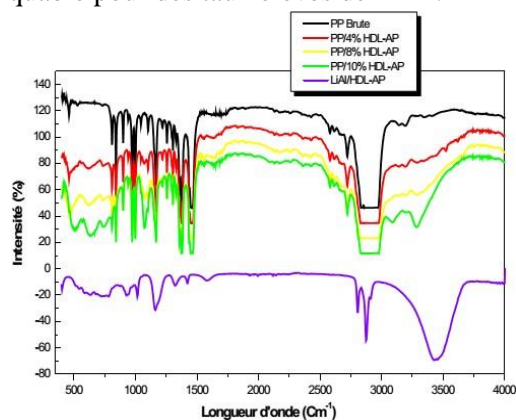


Figure 2 : Spectroscopies infrarouge (FTIR) pour différents composites PP/HDL-AS

### 3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La Figure 3, présente les courbes ATG (A) et DTG (B) du mélange PP/HDL-AS. Ces courbes montrent globalement des allures similaires, ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées en les comparant avec la matrice PP vierge.

montrent peu de différences concernant la

La dégradation thermo oxydante se déroule en une seule étape entre  $330\text{ °C}$  et  $485\text{ °C}$  pour un taux de charge la plus faible. La vitesse de dégradation de cette étape est maximale à  $460\text{ °C}$ . Le résidu de cette première étape de dégradation représente 95% de la masse initiale du matériau. Par contre pour un taux de charge plus élevée (10%), la dégradation thermooxydante a lieu entre  $260$  et  $500\text{ °C}$ . Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation est maximale à  $462\text{ °C}$ . Les courbes DTG indiquent un ralentissement de la dégradation de la matrice PP, en particulier au sein du mélange PP/HDL-AS pour lequel la T<sub>max</sub> se décale de  $+15\text{ °C}$ . Le mélange PP/4% HDL-AS se différencie des autres échantillons par un ralentissement de la dégradation de  $+20\text{ °C}$  par rapport la matrice PP brute. Cela témoigne d'une modification des mécanismes de dégradation du PP au sein de ce matériau.

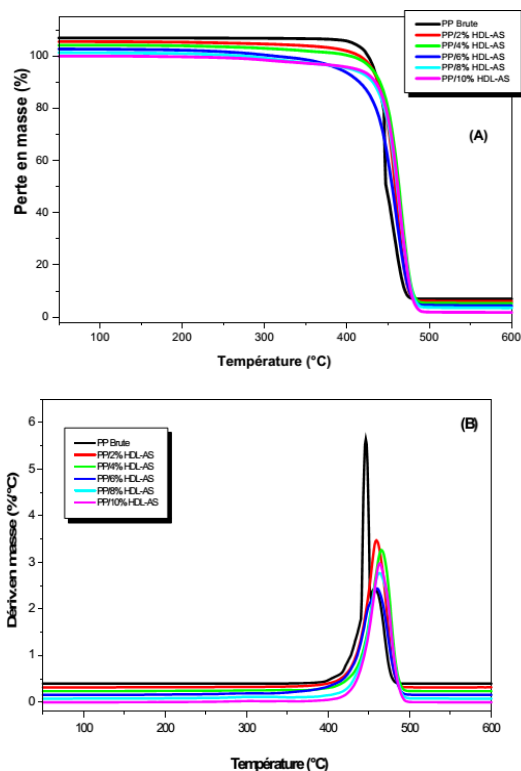


Figure3: Courbe d'analyse thermogravimétrique des composites PP/différents (%) de la charge lamellaire HDL-AS: (A) ATG et (B) DTG.

### 3.4. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les figures 4a et 4b présentent les thermogrammes de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée sur les nanocomposites PP/HDLs avec différents taux de la charge lamellaire. Les courbes de DSC représentées dans cette Figure, température de fusion T<sub>f</sub> et de cristallisation T<sub>c</sub> entre le PP et les composites PP/HDLs. La cristallinité de

la matrice polymère évolue lorsque l'HDL est ajouté. Au sein du mélange PP/HDL, le degré de cristallinité  $\chi_i$  de la matrice PP augmente, passant de 43,75% pour le PP vierge à 50,20% pour le composite PP/ 10% HDL-AS. La température caractéristique de cristallisation  $T_c$  (température de cristallisation) varie légèrement de 5°C maximum par rapport PP brute.

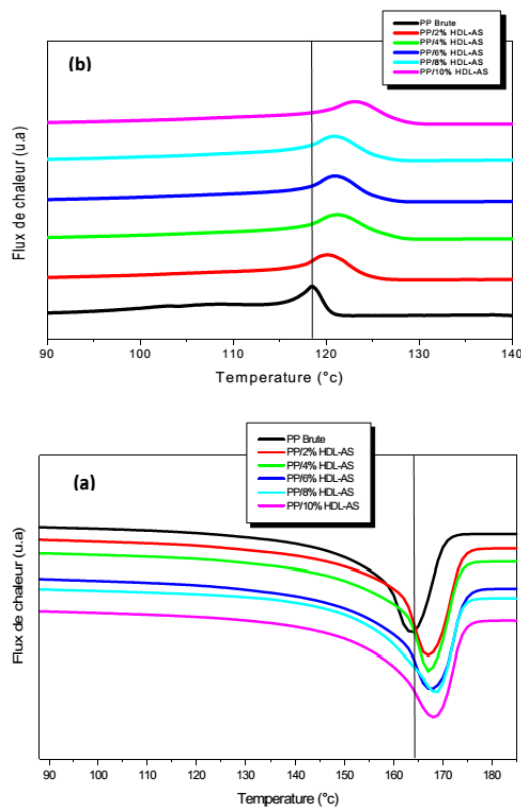


Figure 4: Thermogrammes de fusion (a) et de cristallisation (b): effet du taux de la charge.

#### 4. Conclusion

Des nanocomposites de polypropylène contenant 2 à 10% en poids des particules HDLs ont été préparés dans cette étude à l'aide d'un mélangeur interne Haake. Un protocole expérimental a été adapté dans le but d'avoir une bonne dispersion de la charge dans la matrice PP, et afin de minimiser les agrégats pour avoir une bonne tenue thermique. L'addition du HDL à la matrice PP améliore sensiblement leurs propriétés thermiques. Précisément, la relaxation  $\alpha$  d'un polymère à taux de cristallinité élevé est moins marquée que

celle d'un polymère à taux de cristallinité plus faible. La DSC montre une augmentation importante du  $\phi_i$  du PP au sein des mélanges PP/HDL par rapport au  $\phi_i$  du PP pur. Surtout, les valeurs des températures caractéristiques  $T_o$  et  $T_c$  augmentent, ce qui signifie que le PP/HDL initie le phénomène de cristallisation à des températures plus élevées. Le PP/HDL agit donc comme agent nucléant du PP au sein du mélange.

#### Références

- [1] Prasanna SV., Kamat, PV.(2009), Anionexchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and H-Bonding interaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 6315-6320.
- [2] Qu J. et al.(2019), Synthesis of Li-Al layered double hydroxides via a mechanochemical route, *Applied Clay Science*, 120: 24–27.
- [3] Malki A., Mekhalif Z., Detriche S., Fonder G., Boumaza A. and Djelloul A.(2014), Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR, *J. Solid State Chem.*, 215: 8–15.
- [4] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar LS. and Murugan R (2017), Lithium garnets: Synthesis, structure, Li+ conductivity, Li+ dynamics and applications, *Prog. Mater. Sci.*, 88: 325–411.
- [5] Wang H., Zhong, Y., Du B., Zhao Y. And Wang M (2018), Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process. *Hydrometallurgy*, 175: 102–108.
- [6] Lee G., Kang JY., Yan N., Suh YW. and Jung JC. (2016), Simple preparation method for Mg-Al hydroxaltes as base catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 423: 347–355.
- [7] Guo XY., Hu SF., Wang CX., Duan HH. and Xiang X.(2018), Highly efficient separation of magnesium and lithium and high-valued utilization of magnesium from salt lake brine by a reaction-coupled separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57: 6618–6626.
- [8] Pössel B. and Mülhaupt R (2020), Lysine- Functionalized Gibbsite Nanoplatelet Dispersions for Nonisocyanate Polyhydroxyurethane Nanocomposites and Translucent Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 305: 200-217, 2020.
- [9] Sun Y., Guo XY., Hu SF., Xiang X (2019), Highly efficient extraction of lithium from salt lake brine by LiAl-layered double hydroxides as lithium- ion-selective capturing material. *J. Energy Chem.*, 34: 80–87.

## ELABORATION ET ETUDE PRELIMINAIRE DES COPOLYMERES ACRYLIQUES AYANT UNE MEMOIRE DE FORME

Djazia BENEDEDOUCHE<sup>1</sup>, Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER<sup>1</sup>, Ulrich MASCHKE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, 13000, Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité Matériaux et Transformations, Lille, France

Email : djazia.beneddouch@univ-tlemcen.dz

**Résumé** — Les Polymères à Mémoire de Forme (PMFs) ont récemment acquis une attention considérable dans la recherche scientifique. Ce sont des matériaux intelligents qui peuvent changer de forme lors de l'application d'un stimulus externe. C'est une propriété intrinsèque qui leur confère un intérêt pour des applications attrayantes dans divers secteurs, biomédical, automobile, robotique, textiles...etc. Cependant des centaines de ces matériaux présentent des problèmes sanitaires. Pour cela, notre intérêt s'est porté sur l'étude de l'effet de mémoire de forme en choisissant une série des polyacrylates biodégradables pour des applications biomédicales. Des systèmes copolymères contenant une quantité variée d'Isobornyl Acrylate (IBoA), ont été élaborés par une photopolymérisation qui élimine l'utilisation de solvants organiques. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale physico-chimique (FTIR-ATR) et thermomécanique dynamique (DMA) de nos systèmes PMFs.

**Mots-clés** : Polymères à Mémoire de Forme (PMFs), stimulus, polyacrylates, photopolymérisation, applications biomédicales.

### 1. INTRODUCTION

Les matériaux polymères ont servi dans le développement des civilisations et ont apporté de la modernité à notre société dans différents domaines (biomédicale, automobile, aéronautique, bâtiment, etc.). Mais la technologie ne cesse d'évoluer et exige de la haute performance ou de l'intelligence des matériaux. Ces polymères sont principalement fonctionnels et s'adaptent selon leur environnement, capables de changer spontanément leurs propriétés physiques selon le choix de l'application. Parmi eux, les polymères à mémoire de forme (PMFs), qui sont des matériaux capables de changer de forme sous l'effet de l'application d'un stimulus externe (température, lumière, magnétique, pH...) [1].

L'effet de mémoire de forme d'un PMF répondant à un stimulus thermique (le plus utilisé) se fait en deux étapes : programmation et récupération. La programmation consiste à déformer le polymère en le chauffant à une température supérieure de sa transition vitreuse ( $T > T_g$ ). Au cours de la récupération, le matériau est ensuite refroidi ( $T < T_g$ ). A ce stade, les contraintes sont relâchées et la forme souhaitée est conservée. Finalement, pour récupérer la forme initiale il suffit juste de chauffer le matériau

(Figure 1).

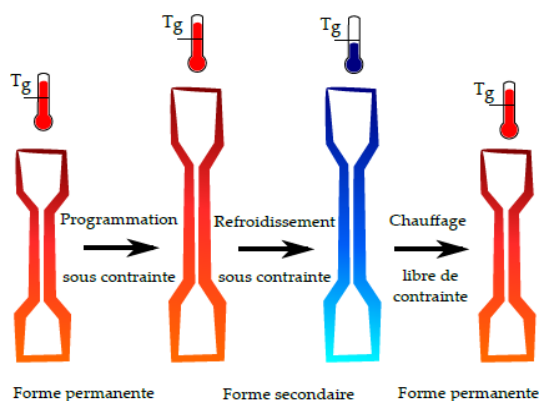


Figure 1 : Effet de mémoire de forme par stimulus thermique

Une importante activité scientifique s'est développée récemment sur les PMFs [2, 3, 4]. Il existe des polymères qui montrent l'effet de mémoire de forme. Mais la majorité d'entre eux présentent des problèmes sanitaires, tels que le polystyrène. En effet, il est toujours préférable de réduire l'impact environnemental de ces matériaux.

Notre travail consiste à étudier l'effet de mémoire de forme dans des matériaux à base des monomères acryliques principalement pour des applications biomédicales, nécessitant une bonne sélection. Ces PMFs sont faciles à mise en œuvre, biocompatibles et avec la possibilité de les préparer en masse (sans solvant) par photopolymérisation.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

L'Isobornyle acrylate (IBoA), 2-Ethylhexyl acrylate (EHA), Ethylene glycol phenyl ether acrylate (EGPEA), n-Butyle Acrylate (BuA) et Hydroxyethyl acrylate (HEA), sont considérés comme des monomères acryliques. 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one (désignation commerciale : Darocur 1173) a été utilisé comme photoamorceur. Ces produits sont fournis par Sigma-Aldrich.

### 2.2. Elaboration des copolymères

IBoA/EHA, IBoA/BuA, IBoA/EGPEA et IBoA/HEA sont les quatre systèmes copolymères élaborés à différents pourcentages massiques (wt%) : 70/30, 80/20 et 100/0. La quantité du Darocur 1173 est de 0.5 wt%. Ces échantillons ont été agités puis versés dans des moules en Téflon et irradiés par lumière UV-visible sous atmosphère d'azote.

### 2.3. Techniques de caractérisation

#### 2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (FTIR-ATR) :

L'analyse FTIR-ATR a été réalisée en mode absorbance sur un spectromètre de type Agilent Technology, Cary 640. Les échantillons ont été caractérisés avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  de 16 balayages au total et les spectres ont été enregistrés sur la gamme de fréquences allant de  $4000\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $500\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.3.2. Analyseur mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été réalisée à l'aide d'un DMA Q800 de TA Instruments pour vérifier la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des quatre systèmes PMFs. Tous les échantillons ont été de dimensions (30 mm, 7 mm, 1 mm). Les tests ont été effectués de la température ambiante jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et une fréquence de 1.0 Hz.

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Analyse structurale (FTIR-ATR) :

Figure 2 représente la superposition de deux spectres, mélange des monomères (IBoA : EHA) de pourcentage massique (70 : 30) et son copolymère. En effet, les acrylates sont suivis avant et après la polymérisation par deux bandes caractéristiques de la double liaison ( $\text{C}=\text{C}$ ), la première à  $810\text{ cm}^{-1}$ , et la deuxième à  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Une comparaison entre ces bandes nous a permis de savoir que la conversion est totale.

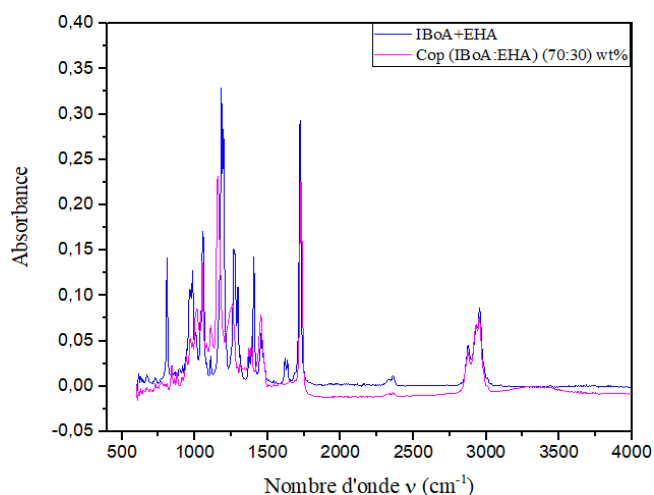


Figure 2 : Spectres infrarouges du mélange (IBoA : EHA) (70 : 30) wt% et son copolymère.

### 3.2. Analyse thermomécanique (DMA) :

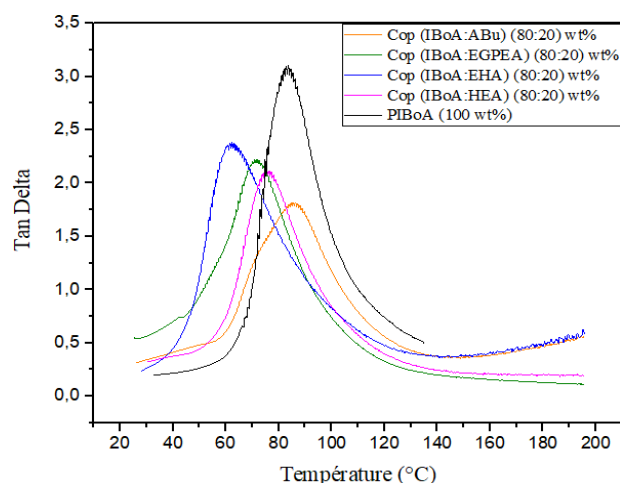


Figure 3 : Tan Delta du PIBoA et ses copolymères de (80 : 20) wt%.

La Figure 3 montre le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Le thermogramme (DMA)

représente la Tan Delta du Poly (Isobornyle Acrylate) PIBoA (100 wt%) et les systèmes copolymères (IBoA : EHA), (IBoA : BuA), (IBoA : EGPEA) et (IBoA : HEA) de composition massique (80 : 20) wt%. La température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) est définie par le sommet des thermogrammes.

#### 4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons élaboré des PMFs copolymères à base d'IBoA pour différentes fractions massiques par photopolymérisation. Les résultats préliminaires de l'analyse thermomécanique nous a permis de suivre leur fonctionnement par la Tan Delta. Alors que le FTIR-ATR nous a assuré que la conversion est totale, donc les PMFs sont bien formés.

Dans le futur, notre travail sera complété et finalisé par l'étude de l'effet de mémoire de forme et d'autres caractérisations approfondies.

#### Références

- [1] Hu J, Meng H, Li, G, Ibekwe S.I (2012) Review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications *Smart Mater. Struct.* 21, 053001
- [2] Zeggai N, Bouberka Z, Dubois F, Bedjaoui L, Bouchaour T, Gherdaoui C, Potier J, Supiot P, Maschke U (2022) Tuning of thermally- induced shape memory properties of low-cost biocompatible linear and chemically crosslinked isobornyl/ isobutylacrylate copolymers *Compos. Scie. and Tech* 219, 109213
- [3] Zhang C, Cai D, Liao P, Su J-W, Deng H, Vardhanabhuti B, Ulery B D, Chen S-Y, Lin J (2020) 4D Printing of Shape-memory Polymeric Scaffolds for Adaptive Biomedical Implantation *Acta Biomaterialia*.
- [4] Wang W, Shen R, Cui H, Cui Z, Liu Y (2020) Two-stage reactive shape memory thiol-epoxy-acrylate system and application in 3D structure design *Adv Compos Hybrid Mater*

## **Préparation Membranes Ultrafiltration Hybride à Base de Biopolymères PCL et des Nanoparticules de ZnO pour les Applications de Traitement des Eaux.**

TOUMI Daoud, **BENHACINE Fayçal**, HADJ HAMOU Assia SIHAM

*USTHB, Laboratoire des Matériaux Polymères, Département de chimie macromoléculaire, Faculté de Chimie, BP 32, El Alia, Alger, Algérie 16111.*

**Abstract** — Cet étude décrit l'élaboration de membranes nanocomposites PCL/ZnO en solution et en variant le de charge de 2 à 5% en poids la nanoparticule afin d'évaluer l'influence de ZnO sur les propriétés et les caractéristiques de la membrane.

Les membranes élaborées ont été caractérisés par des analyses Infra Rouge à Transformation de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la technique de l'angle de contacts.

Les études morphologiques ont démontré que les nanoparticules métalliques de ZnO ont été incorporées avec succès dans la matrice de la PCL et qui forme les membranes nanocomposites PCL/ZnO. PCL pur Comparé par rapport aux membranes modifiées par ZnO étaient plus hydrophiles, avec un angle de contact avec l'eau amélioré ( $\sim 72^\circ$ ) sur la matrice vierge à ( $56.6^\circ$ ) sur la membrane nanocomposites PCL/5% ZnO.

La performance de la membrane a été encore améliorée avec l'ajout du ZnO par rapport au paramètre de qualité comprenant les matières en suspension, la conductivité électrique (EC), les nitrates, les chlorures, les bicarbonates, les métaux lourds et autres éléments traces, ont été déterminés avant et après le traitement des eaux usées réelles. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'efficacité des procédés membranaires dans le domaine de traitement des eaux.

## FREE VIBRATION OF CNT-PMPV POLYMER COMPOSITE SANDWICH PLATES

**Tahir GHAZOU**, Mohamed Atif BENATTA, Mohamed BACHIR BOUIADJRA.

*Affiliation: Laboratory of Structures and Advanced Materials in Civil Engineering and Public Works, Djillali Liabes University, Sidi bel abbes, Algeria*

Email: taherghazoul@gmail.com

**Abstract:** The present study aims to investigate the free vibration of functionally graded single walled carbon nanotube reinforced PMPV polymeric matrix composite sandwich plates considering the first order shear deformation plate theory. Two types of simply supported composite sandwich plates with face sheet reinforced and homogeneous core and with homogeneous face sheet and reinforced core are considered. The face sheet layers or the core layers are reinforced by single walled uniaxially aligned carbon nanotubes in a polymeric matrix with two types of carbon nanotubes distribution across the plate thickness, namely, the uniform distribution and the functionally graded distribution. The material properties of PMPV polymer composite plates reinforced by carbon nanotubes are assumed by employing the rule of mixture. The mathematical model of the composite sandwich plate has been derived and the equations of the motion are obtained using Hamilton's principle. The closed form solution of simply supported rectangular sandwich plates has been obtained by using Navier's method. Then, the influence of various parameters of composite sandwich plate such as type of reinforcement, carbon nanotubes volume fraction, aspect ratio and length to thickness ratio on the free vibration analysis of carbon nanotube reinforced PMPV polymer composite sandwich plates are studied. Results suggest that the functionally graded face sheet reinforced composite sandwich plate has a high resistance compared to the other types of reinforcement.

**Keywords:** Free vibration, Carbon Nanotube, Polymer, Composite, Sandwich Plate.

### 1. INTRODUCTION

Composite material is constituted by the assemblage of two or more materials of different natures with complementary properties leading to a material which have better properties than the properties of the composite components considered separately. Generally, a composite material is constituted of discontinuous phases distributed in a continuous phase. The continuous phase is called the matrix. The discontinuous phase is called the reinforcing material [1]. Because of their low cross sections, the reinforcement cannot be used directly in mechanical application. Whence, the idea of incorporating them in a polymer matrix in order to make a composite material. The matrix then has various functions, to link the reinforcing material,

to transfer the mechanical loads to the reinforcement phase, to protect the reinforcement from the external environment. Thus, a new material is born that is adjustable and that has high specific mechanical characterization. . It is in this scientific context that this work was based. The Poly{(mphenylenevinylene)-co-[(2,5-dioctoxy-p-phenylene) vinylene]}, referred as PmPV, is selected as matrix phase to be employed throughout this work. And (10,10) armchair Single-Walled Carbon Nanotubes as the reinforcements. Carbon nanotubes have been accepted as an excellent candidate for the reinforcement of polymer composites due to their high elastic modulus, tensile strength and low density. The potential applications of polymer/CNTs are found in the field

of reinforcing composites, high performance structural and multifunctional composites [2]. The material properties of carbon nanotubes reinforced polymer composites are assumed by employing the rule of mixture. Governing equations and boundary conditions are obtained using the Hamilton principle. A closed form solution is obtained by using a double trigonometric series technique developed by Navier.

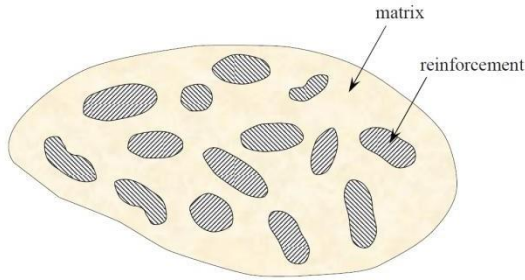


Figure 1 : Composite Material.

## 2. THEORY AND FORMULATION

Consider a rectangular simply supported sandwich plate of total thickness  $h$ , length  $a$  and width  $b$  composed of two face sheet layers and core with the coordinate system as shown in Figure 2.

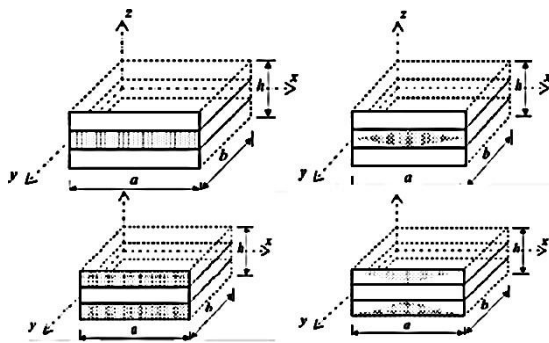


Figure 2: Geometries of the CNT-PmPV Polymer Composite Sandwich Plate.

The displacement field can be obtained as

$$\begin{cases} u(x, y, z, t) = u_0(x, y, t) - z\phi_x \\ v(x, y, z, t) = v_0(x, y, t) - z\phi_y \\ w(x, y, t) = w_0(x, y, t) \end{cases}$$

In which  $u_0$ ,  $v_0$  and  $w_0$  are the displacements along the  $x$ ,  $y$  and  $z$  directions in the mid plane of the plate,  $t$  is the time and  $\phi_x$ ,  $\phi_y$  are the total bending

rotation of the cross section at any point of the reference plane. The expression of the constitutive relations is written in the form

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix}$$

Where  $Q_{ij}$  are the transformed elastic constants. The Hamilton's principle is applied to produce the equation of motions:

$$\int_0^t \delta(U_p + K) dt = 0$$

Where  $U_p$  and  $K$  are the strain energy and the kinetic energy. Following the Navier solution procedure, the following solution form for the displacement functions expanded in double trigonometric series are assumed satisfies the boundary conditions

$$\begin{Bmatrix} u_0 \\ v_0 \\ w_0 \\ \phi_x \\ \phi_y \end{Bmatrix} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \begin{Bmatrix} U_{mn} e^{i\omega t} \cos(\alpha x) \sin(\beta y) \\ V_{mn} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\beta y) \\ W_{mn} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\beta y) \\ \phi_{xmn} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \sin(\beta y) \\ \phi_{ymn} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \sin(\beta y) \end{Bmatrix}$$

Where  $U_{mn}$ ,  $V_{mn}$ ,  $W_{mn}$ ,  $\phi_{xmn}$  and  $\phi_{ymn}$  are arbitrary parameters and  $\omega$  is the frequency of free vibration. The obtained closed form solutions are presented as

$$\begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} \end{Bmatrix} + \omega^2 \begin{Bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} & m_{15} \\ m_{12} & m_{22} & m_{23} & m_{24} & m_{25} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} & m_{34} & m_{35} \\ m_{14} & m_{24} & m_{34} & m_{44} & m_{45} \\ m_{15} & m_{25} & m_{35} & m_{45} & m_{55} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} U_{mn} \\ V_{mn} \\ W_{mn} \\ \phi_{xmn} \\ \phi_{ymn} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

The dimensionless frequency parameter is presented as

$$\Omega = \Omega_{mn} \frac{a^2}{h} \sqrt{\frac{\rho^m}{E^m}}$$

Where  $E^m$  and  $\rho^m$  are young's moduli and mass density of the polymer matrix.



### 3. RESULTS

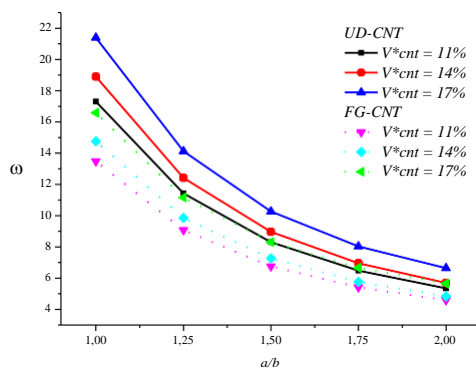


Figure 3: The effect of carbon nanotube volume fraction on the dimensionless frequencies of sandwich plate with reinforced core ( $a/h=20$ ).

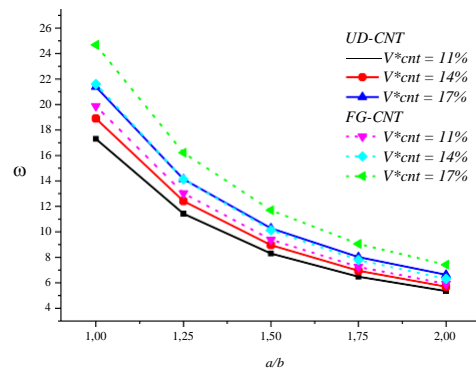


Figure 4: The effect of carbon nanotube volume fraction on the dimensionless frequencies of composite sandwich plate with reinforced face sheets ( $a/h=20$ ).

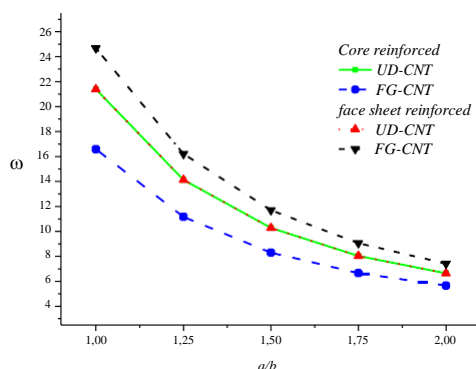


Figure 5: The effect of reinforcement type on the dimensionless frequencies of composite sandwich plate ( $a/h=20$ ,  $V^*_{cnt} = 17\%$ ).

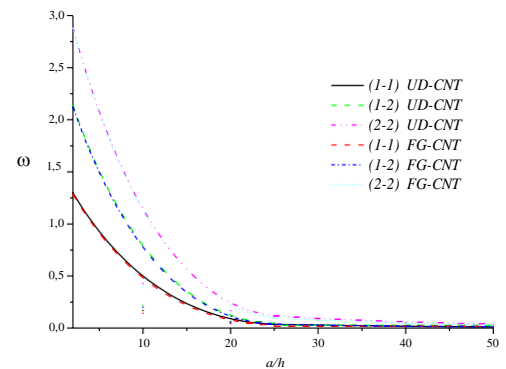


Figure 6: Three first dimensionless frequencies of square composite sandwich plate with reinforced core under free vibration ( $V^*_{cnt} = 17\%$ ).

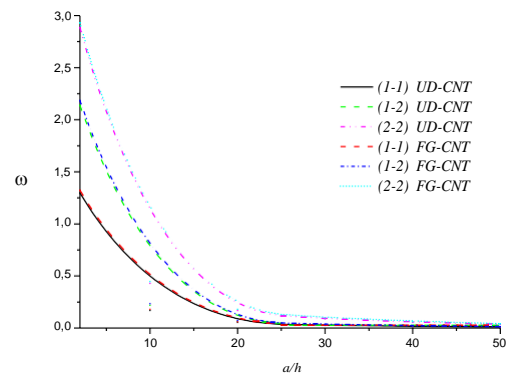


Figure 7: Three first dimensionless frequencies of square composite sandwich plate with reinforced face sheets under free vibration ( $V^*_{cnt} = 17\%$ ).

### 4. Conclusion

This paper studies the influence of different parameters on the free vibration behavior of carbon nanotubes reinforced PmPV polymer composite sandwich plate. The findings suggest that the increasing of the aspect ratio ( $a/b$ ) and width to thickness ratio ( $a/h$ ) leads to the smallest dimensionless natural frequencies. The dimensionless frequencies increase as the carbon nanotube volume fraction increases. Results revealed also that the functionally graded face sheet reinforced composite sandwich plate has a high resistance compared to the other types of reinforcement.

### References

- [1] Berthelot J M (2015) Mechanics of Composite Materials and Structures. 3<sup>rd</sup> edn. Vallouise, France (BOOK).
- [2] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W (2001) Compos Sci, Technol, pp 61.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PANI/AC/ CELLULOSE ACETATE

**Z. Ghebache**<sup>1</sup>, M. Triaki<sup>2</sup>, N. Boudieb<sup>3</sup>, F. Hamidouche<sup>3</sup>, A. Benzerafa<sup>4</sup>, M. Trari<sup>5</sup>, A. Benaboura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Macromolecular Synthesis and Thio-Organic Macromolecular Synthesis Laboratory, USTHB, Algeria.

<sup>2</sup>Central Directorate of Research and Development, Sonatrach, Avenue du 1er Novembre, Boumerdes, Algeria

<sup>3</sup>Processing and Formatting Fibrous Polymers Laboratory (LTMFPP), Faculty of Engineering, University M'hamed Bougara, Boumerdes, Algeria.

<sup>4</sup>Laboratoire de Technologies des Matériaux, Laboratory, U.S.T.H.B., Algiers, Algeria

<sup>5</sup>Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energy (L.S.V.E.R.) Faculty of Chemistry, (U.S.T.H.B), BP 32, 16111, Algiers, Algeria.

Email : zaghebache@gmail.com

### Abstract :

The objective of the present work is the synthesis, characterization and electrochemical applications of conductive polymer composites based on poly(aniline) doped by cinnamic acid grafted with 20% cellulose acetate. Conductive composites based on PANI were elaborated by in-situ polymerization doped by cinnamic acid with incorporation of 20% cellulose acetate. Several characterization methods were employed namely: FTIR, UV-Visible, SEM, and electrochemical properties. In view of the results obtained, the interaction between PANI, cellulose acetate and nanosize of PANI/AC/20% Acetate is confirmed.

**Key words :** PANI, Cellulose acetate, Cinnamic acid (CA), PANI/AC/20% cellulose acetate.

---

## REMOVAL OF THE MELAMINE FROM WATER USING A FUNCTIONALIZED POLY (VINYL CHLORIDE) RESIN

Hamoudi LAMRAOUI <sup>1</sup>, Fairouz ABERKANE <sup>1</sup> and Noura BENBELLAT <sup>2</sup>

<sup>1</sup> LCCE Laboratory, Faculty of Matter Sciences, Department of Chemistry, University of Batna 1, 05000, Algeria

<sup>2</sup> LCMVAR Laboratory, Faculty of Matter sciences, Department of Chemistry, University of Batna 1, 05000, Algeria

\*Corresponding author: Email: hamoudi.lamraoui@univ-batna.dz

The chemical modification of poly (vinyl chloride) by copolymerization allows the formation of multifunctional and active sites on the polymer chains by the creation of more active side groups at random positions along the polymer chain. Among the chemical functional groups, the epoxy group is one of the most important types to be inserted into the chains of the polymer. This functional group can be modified using various chemical reactions to introduce different functional properties to the polymer.

In this work, the chemical modification of PVC by dehydrochlorination has made it possible to synthesize a macro-initiator for the controlled radical polymerization by atom transfer (ATRP) due to the increase of the labile chlorine sites in the DHPVC [1].

In the second step, the dehydrochlorinated PVC (DHPVC) is modified by grafting glycidyl methacrylate with controlled atom transfer radical polymerization [2], the PVC-g-GMA has been functionalized by opening the cycle of the epoxy group of poly glycidyl methacrylate, using melamine in order to synthesize a resin absorbent [3].

As an application, the synthesized resin PVC-GMA-MEL was used for the removal of the melamine from water due to the hydrogen bonds between the synthetic resin and the melamine which led to the elimination of 60% of the melamine in a period of 30 min.

**Mots-clés :** melamine, PVC, DHPVC, Glycidyle methacrylate, ATRP.

### 1. INTRODUCTION

Due to the use of melamine in the production of amino resins, plastics, flame-resistant materials and many industrial products, its concentration in wastewater is becoming increasingly important and this can threaten the normal life of living beings. [4] In this work, the grafting of glycidyl methacrylate on polyvinyl chloride by controlled atom transfer radical polymerization is observed as a first step to create active sites on PVC.

In the second step, the PVC-g-GMA is modified by the grafting of melamine onto the epoxide function of the PGMA.

The hydrogen bonds between the melamine grafted on the polymeric chain and the melamine in the water (pollutant), allow the elimination of the latter in the waste water.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. Materials

Poly (vinyl chloride) (PVC), KOH, Glycidyl methacrylate (GMA), melamine (MEL), Potassium hydroxide (KOH), Copper bromide (CuBr), N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamide (DMF), Methyl ethyl ketone (MEK).

#### 2.2. Methods

##### 2.2.1. Dehydrochlorination of PVC

1.4 g of PVC was dispersed in a solution of 10 ml of 10% KOH in a mixture of isopropyl alcohol and water, the mixture was refluxed for 10 hours at 70°C, the DHPVC was washed and filtered with excess of water, ethanol, and diethyl ether respectively. Then, the product was dried under vacuum at room temperature [5].

### 2.2.2. Graft copolymerization of poly (GMA) onto DHPVC by ATRP

The grafting copolymerization of glycidyl methacrylate was carried out by allylic initiation sites on the DHPVC. A typical procedure is as follows: 0,0218g (0,152 mmol) of CuBr, 0,063 ml (0,302 mmol) of PMDETA, 1 ml (0,007mol) of glycidyl methacrylate (GMA), 3 ml of DMF in a three necked flask equipped with a reflux condenser and a nitrogen inlet, the solution become brown and homogenous.

DHPVC (0,3 g) dissolved in 3ml of DMF and was added to the flask, the reaction mixture was stirred under nitrogen at, at the end of the reaction time, the reaction content was dissolved in tetrahydrofuran and then filtered passed through a silica column to removal of the catalyst/ligand system and then the polymer was dried in an oven at 35°C for 24h [2].

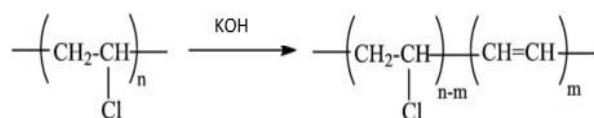
### 2.2.3 Modification of poly (GMA) graft copolymer by melamine

0.05 g of GMA-g-DHPVC dissolved in 3 ml of DMF and added to a solution of 5 g of melamine dissolved in DMF, the mixture was stirred at 100 °C for 48h [6]. The reaction content was washed in an excess of distilled water several times in order to remove the melamine traces, then the resin was filtered and dried at room temperature under vacuum for 24 hours.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and Characterization of DHPVC-g- GMA-MEL

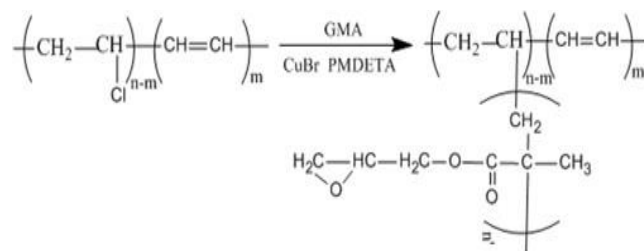
The GMA was grafted onto DHPVC using controlled atom transfer radical polymerization (ATRP) technic. The first step of this work consists to increase the allylic sites on the PVC by the dehydrochlorination reaction as shows (scheme 1).



Scheme 1. Dehydrochlorination of PVC.

In the second step of this work, the DHPVC was used as macroinitiator for ATRP of Glycidyl methacrylate, the dehydrochlorination reaction consist of the increase in the percentage of grafting due to the allylic chlorine atoms in the DHPVC. Scheme 2 shows the overall reaction of the ATRP

copolymerization. The complex [CuBr]/[PMDETA] and unreacted monomers were removed by purification on a silica gel column.

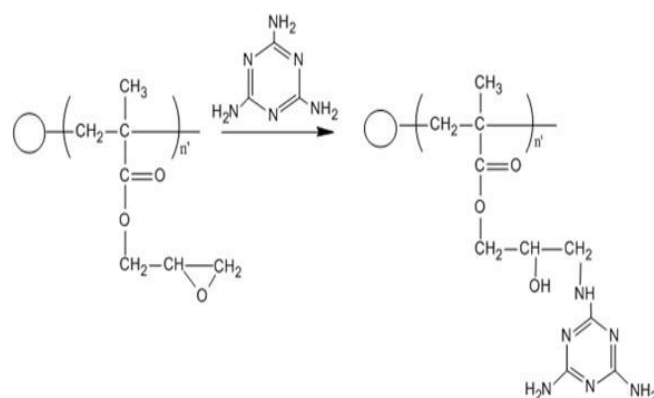


Scheme 2: GMA grafted onto PVC using ATRP method

The reaction of epoxy rings of PGMA with excess of melamine gives amine containing resin (Scheme3).

The FT-IR spectra of GMA grafted onto PVC and the resulting graft resin (Fig 1) shows that the intensity of the absorption band of C-Cl at 615 cm<sup>-1</sup> decreased in the spectrum of GMA-PVC compared to the spectrum of PVC blank, a specific signal for carbonyl C=O stretching vibration of the grafted PGMA appears as an intense band from 1728 cm<sup>-1</sup>, the new bands of the epoxy groups appears at 985 and cm<sup>-1</sup>, 903 cm<sup>-1</sup>.

For the PVC-GMA-MEL the FT-IR spectrum shows the disappear of bands of the epoxy group, a large band appears at 3165 – 3560 cm<sup>-1</sup> belong to the stretching vibrations of -OH and -NH<sub>2</sub> resulting from the reaction of epoxy groups with melamine and the peak of the deformation vibrations of -NH<sub>2</sub> appear at 1390 cm<sup>-1</sup> [7].



Scheme 3: modification reaction of DHPVC-g-GMA by melamine

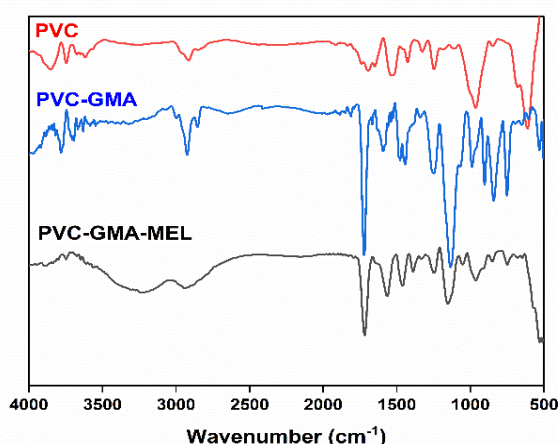


Fig 1: FTIR spectra: PVC, PVC-GMA, PVC-GMA-MEL

The UV-Vis- spectra (Fig 2) show that the concentration of melamine decreases as a function of the contact time with the synthesized resin (PVC-GMA-MEL), up to the elimination of 60% during 30 min.

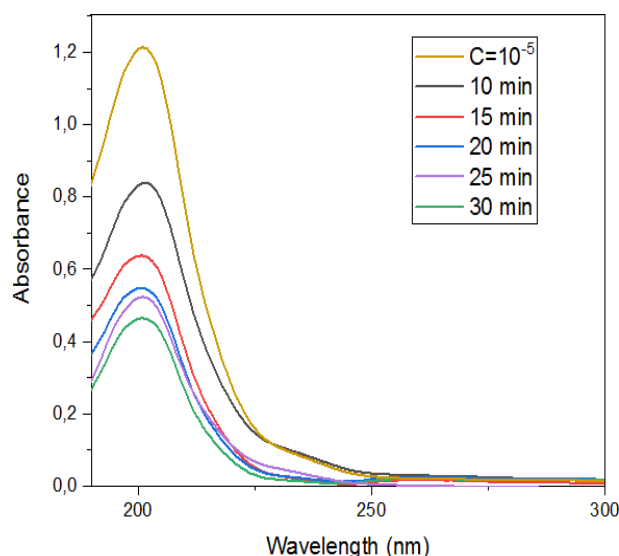


Fig 2: UV-Vis spectra of melamine absorbance as a function of contact time with PVC-GMA-MEL resin

#### 4. Conclusion

In this work, PVC-GMA-MEL resin was synthesized to prepare an adsorbent for the removal of melamine from wastewater.

GMA grafting onto DHPVC was performed using controlled atom transfer radical polymerization. the

epoxy groups of grafted PGMA reacted with an excess of melamine to give primary amines at the end of the chains of polymer. The Polymer resin is highly effective as an adsorbent for the removal of melamine from water.

#### Références

- [1] Li-feng F, Na-chuan W, Ming-yong Z, Bao-ku Z (2015) Poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Grafted Poly(vinyl chloride)s Synthesized via ATRP Process and Their Membranes for Dye Separation. Chinese Journal of Polymer Science. 33: 11, 1491-1502.
- [2] Erdem, Y; Yesim, G; Yesim, G; Filiz S. (2012) Modification of poly(glycidyl methacrylate) grafted onto crosslinked PVC with iminopropylene glycol group and use for removing boron from water. Desalination 310:145-150,
- [3] Majer, J. and Krajnc, P. (2010), Amine Functionalization of Glycidyl methacrylate Based PolyHIPE Monoliths. Macromol. Symp, 296: 5-10.
- [4] Yu-chang T, Ming-Hui Y, Shiang J, Chich Kuang W, Jentaie S (2009) Melamine contamination Anal Bioanal Chem 395 :729-735.
- [5] Tsuyoshi I, Miyuki M, Masataka K, Junya K, Fumio S (2005) Advanced Powder Technology 16(1) 27-34.
- [6] Luis M P, Margarida M C, Castro A, Pedro S, Antonio P (2005) Melamine/epichlorohydrin prepolymers: syntheses and characterization, Polymer 46: 1766-1774
- [7] Jing L, Jianlin L, Yuanyuan B, Qiang G, Janzhang L (2016) A high performance soy protein-based bio-adhesive enhanced with a melamine/epichlorohydrin prepolymer and its application on plywood, RSC Adv, 2016.

## ELABORATION ET CARACTERISATION DE NOUVELLES MEMBRANES POLYMERIQUES PLASTIFIEES

F.SAAD SAOUD; O. AROUS; Y.BERBAR; S.BENSAADI; M. AMARA; H.  
KERDJOUDJ.

1. Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire Faculté de Chimie (USTHB), POBOX  
32 ELAlia, 16111 Bab El ZZOUAR, Alger.FAX : +213.21.247311.

Email: saad\_fifi@yahoo.fr.

**Résumé :** Au cours de ce travail nous avons synthétisé de nouvelles membranes polymériques. Ce type de membrane est appelé membrane polymère à inclusion (MIP). Elles sont à base du polymère triacétate de cellulose (TAC) et modifiées en rajoutant un plastifiant et un transporteur. Ce dernier selon sa nature induit des mécanismes d'extraction et de transport différents. Les membranes élaborées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des Rayons-X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots-clés :** TAC, TEHP, NPOE, TBP. TOPO.

### 1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la pollution de l'eau a été nettement marquée par plusieurs événements considérables, essentiellement par des rejets de différents industriels. En effet, ce problème a fortement incité l'ensemble des chercheurs à trouver des solutions durables et efficaces, notamment dans le domaine de la chimie extractive et séparative. Une membrane polymère à inclusion appelée (PIM) est un film permselectif constitué d'un support polymérique incluant à l'intérieur de sa matrice un transporteur et un plastifiant [1-11]. Notre travail consiste à synthétiser des membranes polymères à inclusion en utilisant le Triacétate de cellulose (TAC) comme polymère de base, le Tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) et le 2-nitrophényloctyléther (NPOE) comme plastifiants et le Tributyl Phosphate (TBP), (TOPO) et l'ALIQUAT-336 comme transporteurs. Les membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : La spectroscopie Infrarouge (FTIR), la diffraction des Rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Produits chimiques

Le polymère de base (produit Fluka); les plastifiants: le tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), le 2-nitrophényloctyléther (2NPOE) (produit Fluka); les extractants: le tributyl phosphate (TBP) (produit BDH). Le trioctylphosphine oxyde (TOPO) (produit Fluka) et le Tri Capryl chlorure ammonium (ALIQUAT 336) (produit Fluka) ont été utilisés sont purification préalables.

#### 2.2. Synthèse des membranes

Les différentes membranes ont été élaborées en dissolvant 0.4g de triacétate de cellulose dans 40ml de chloroforme. Un volume de 0.4 ml de TEHP ou 2.NPOE est rajouté à la solution sous agitation mécanique pendant quatre heures. Une quantité de 0.2 g du transporteur (TOPO, TBP, ALIQUAT 336) est dissoute dans la solution polymère-plastifiant sous agitation pendant 30 minutes. La solution obtenue (miscible et homogène) est déposée sur une plaque de verre (21cm/16cm). Après évaporation totale du solvant (24 heures), la membrane est décollée du support en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Caractéristiques physico- chimiques des membranes

Le tableau 1 regroupe les valeurs des principales caractéristiques physicochimiques des membranes élaborées obtenues en fonction de leur composition en masse des trois constituants principaux.

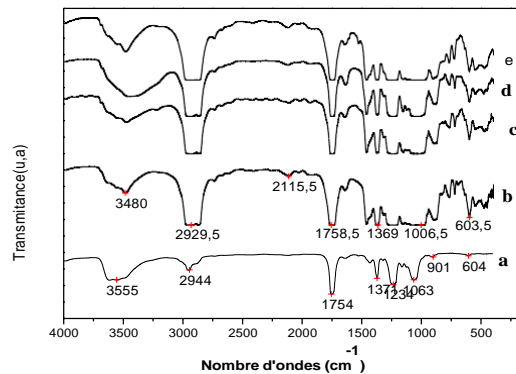
Membrane	Masse/ surface (mg/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (µm)	Teneur en eau (%)	Angle de Contact (°)
TAC	2.9	10	36	42.4
TAC-NPOE	5.1	15	11	83.8
TAC-NPOE-TBP	8.1	20	5.3	86.4
TAC-NPOE-Aliquat	5.1	30	14.3	84.2
TAC-NPOE-TOPO	7.3	20	4.8	91.1
TAC- TEHP	4.6	12	12	86.5
TAC-TEHP-TBP	8.1	20	5.3	86.4
TAC-TEHP-TOPO	5.6	18	6.7	85.6
TAC-TEHP-Aliquat	5.7	14	9.1	89.6

Les résultats obtenus ont montré que l'épaisseur augmente avec la quantité du transporteur et qu'elle dépend de la nature de ce dernier. Les valeurs obtenues pour les angles de contact avec l'eau montrent que les membranes élaborées à base du TOPO, TBP et Aliquat, sont assez fortement hydrophobes.

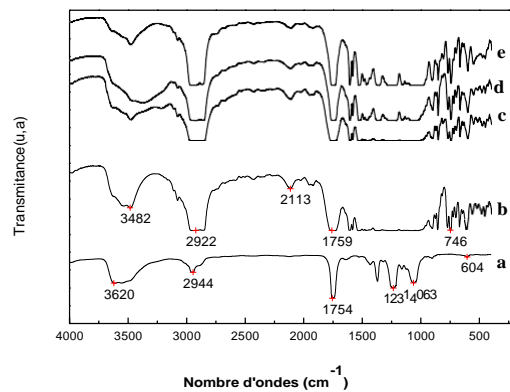
#### 3.2. Caractérisations structurales des membranes :

##### 3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infra

**rouge à transformé de Fourier :** Les figures 1 et 2 représentent les spectres FTIR des différentes membranes élaborées à base du TEHP et du NPOE.



**Figure.1:** Spectre FTIR des membranes : (a)TAC ; (b) : TAC-TEHP ; (C): TAC-TEHP-TOPO ; (d) : TAC-TEHP-ALIQUAT ;(e) : TAC-TEHP-TBP.



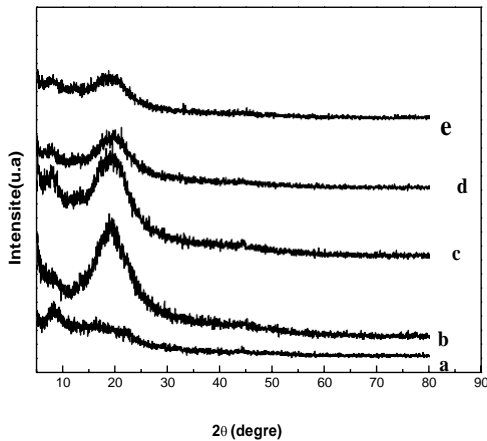
**Figure. 2:** Spectre FTIR des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-NPOE ;(c): TAC-NPOE-TOPO ; (d) : TAC-NPOE-ALIQUAT ; (e) : TAC-NPOE-TBP.

Nous remarquons que tous les pics obtenus avec les deux spectres des membranes de références préparées à partir du triacétate de cellulose et de deux plastifiants TEHP, 2NPOE, se retrouvent sur les spectres des autres membranes contenant les transporteurs avec un léger déplacement vers les faibles valeurs des nombres d'onde. A la lumière de ces résultats, nous concluons que des interactions de type liaison hydrogène et/ou des interactions de type Van der Walls ont eu lieu lors de la formation des membranes.

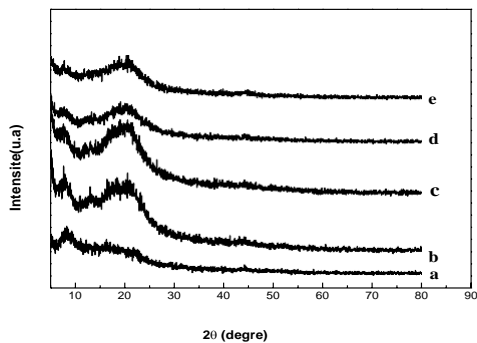
### 3.2.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X :

Les figures 4 et 5 représentent les diffractogrammes des membranes synthétisées, Ces diffractogrammes montrent que les membranes synthétisées ne présentent aucune diffraction (absence de cristallisation au sein de chaque membrane) ; elles sont amorphes. Cette technique d'analyse nous a permis de prévoir le mécanisme de transport à travers la membrane à inclusion qui serait :

- Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline
- Le mécanisme par diffusion de transporteur quand la membrane est amorphe.



**Figure 3 :** DRX des membranes : (a) : TAC ;  
(b) : TAC-TEHP ; (c): TAC-TEHP-TOPO ; (d) :  
TAC-TEHP-ALIQUAT ;  
(e) : TAC-TEHP-TBP.

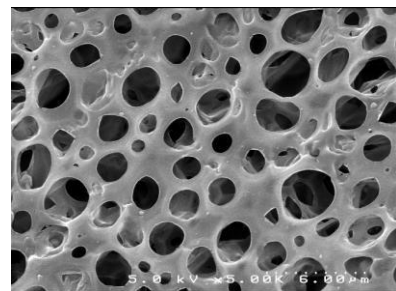


**Figure .4 :** DRX des membranes : (a) : TAC ;  
(b) : TAC-NPOE ;

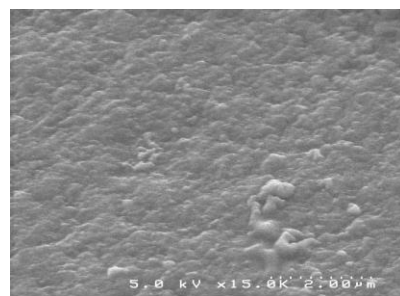
; (d): TAC-NPOE-TOPO ; (e) : TAC-NPOE-ALIQUAT ; (f) : TAC-NPOE-TBP.

### 3.2.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

Les figures 5 à.13 représentent les morphologies des différentes membranes observées en surface. Nous remarquons que la structure de la membrane à base de polymère TAC seul est poreuse dans tout le volume (pratiquement 50% de porosité) et que la répartition des pores est uniforme sur toute la surface. Par ailleurs, les membranes TAC-NPOE-transporteurs et TAC-TEHP-transporteurs ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le transporteur.



**Figure 5 :** TAC .

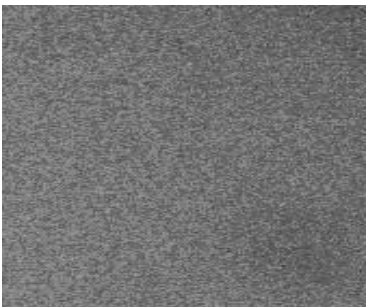


**Figure 6 :** TAC + NPOE .

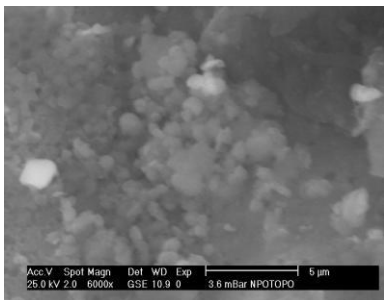




**Figure.7** : TAC+TEHP .



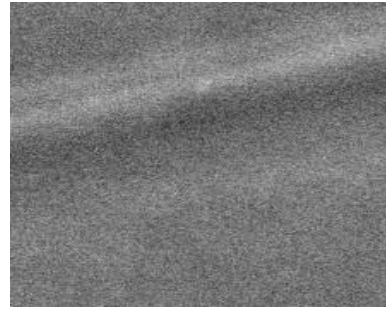
**Figure.8** : TAC+TEHP+TOPO



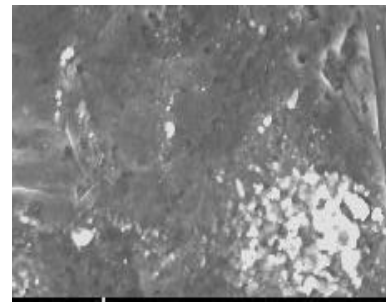
**Figure.9** : TAC+NPOE+TOPO



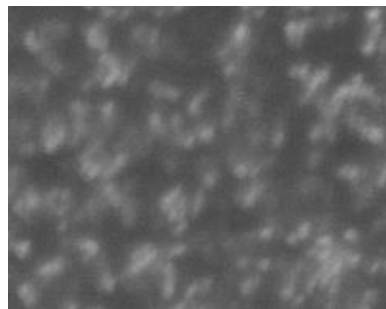
**Figure.10**:TAC-TEHP-ALIQUAT



**Figure.11** :TAC-NPOE-ALIQUAT



**Figure.12**: TAC-TEHP-TBP



**Figure .13**: TAC-NPOE-TBP.

#### 4. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons élaboré une nouvelle série de membranes appelées membranes polymères à inclusion (PIM) dont le transporteur est inclus dans la matrice du polymère (Triacétate de cellulose). Les membranes élaborées ont été caractérisées par différentes techniques tels que : l'Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons-X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'épaisseur augmente avec la quantité du transporteur et qu'elle dépend de la nature de ce dernier. Les valeurs

obtenues pour les angles de contact avec l'eau montrent que les membranes élaborées à base de TOPO, TBP, ALIQUAT sont assez fortement hydrophobes.

- Des interactions de type liaison hydrogène ont eu lieu lors de la formation des différentes membranes.
- Les membranes sans et avec transporteur ne diffractent pas les rayons X. Ce résultat montre que ces membranes ont une structure amorphe.
- L'analyse des différentes membranes par microscopie électronique à balayage a révélé que la membrane constituée uniquement du polymère TAC est poreuse dans tout le volume (pratiquement 50% de porosité) et que la répartition des pores est uniforme sur toute la surface. Par ailleurs, les membranes TAC + Plastifiant + Transporteur ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le transporteur.

[6]. M.Sugiura. 1992.Sep.Sci.Techn., 27, p 269-276.

[7]. M.Sugiura. (1993). Sep.Sci.Techn.,28, ,p1453-1463.

[8]. M.Sugiura.(1994.)Sep.Sci.Techn.,27, p229-231.

[9]. J.D.Lamb.Y.Nazarenko. (1997). J.Memb.Sci. ,134 , ,p255-259.

[10].J.D.Lamb.Y.Nazarenko. (1996) .J.Memb.Sci.,11, p 291-295.

[11]. J.Kawazaki, R. Egashira, T. Kawai, H. Hara and L. Bayadzhiev, 1996. J. Mem. Sci., 112, p209-217.

## Références

[1].M. Amara , O. Arous, F. Smail, H. Kerdjoudj, M. Trari et A. Bouguelia (2009). An assembled poly4vinyl pyridine and cellulose triacetate membrane and Bi2S3 electrode for photoelectrochemical diffusion of metallic ions. *J. Hazard. Mater.*,169, 195-202.

[2].O. Arous., M. Amara, M. Trari, A. Bouguelia et H. Kerdjoudj (2010). Cadmium(II) and Lead(II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO2 as a polarized photo electrode. *J. Hazard. Mater.*, 180, 493- 498.

[3].O. Arous., M. Amara.,et H. Kerdjoudj, (2004). Synthesis and characterization of cellulose triacetate and poly (ethylene imine) membranes containing a polyether macrobicyclic: their application to the separation of copper(II) and silver(I) ions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1401-1410.

[4].M.Sugiura.M.Kikkawa et S.Urita. 1987. Sep.Sci.Techn. ,22, p 2263-2268.

[5].M.Sugiura.M.KikkawaS.Urita. .1989.J.Memb.Sci., 42 p 47-54.

## POLYPYRROLE FILM MODIFIED ELECTRODE AS A SENSOR FOR DETERMINATION OF ADEFOVIR

Moufida Zaabal<sup>a,b</sup>, Merzak Doulache<sup>a</sup>, Nurgul K. Bakirhan<sup>c</sup>  
, Samia Kaddour<sup>b</sup>, Boubakeur Saidat<sup>a</sup>, Sibel A. Ozkan<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Materials (LPCM) Faculty of Sciences (UATL) BP 37G Laghouat 03000  
Laghouat, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Macromolecular, Synthesis and Macromolecular Thio-organic Faculty of Chemistry (USTHB)  
BP 32-16111, El-Alia, Algeria

<sup>c</sup> University of Health Science, Gulhane Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry Ankara,  
Turkey

<sup>d</sup> Ankara University, Faculty of Pharmacy Department of Analytical Chemistry, Ankara, Turkey  
Email: mzaabal@yahoo.fr

### Abstract

The conducting polymers (CPs) are easily deposited onto glassy carbon electrode GCE substrates by the electropolymerization of their monomers. Therefore, the CPs have gained considerable attention in recent years. The use of conducting polymeric films as electrode modification reagents to determine of some pharmacochemically and biologically important molecules has been demonstrated in many electroanalytical studies.

Particularly, polypyrrole (PPy) is one of the most widely utilized CPs in electrochemical sensor devices, because of its good environmental stability, high electronic conductivity, and biocompatibility compared too many other CPs.

In this work, a polypyrrole film was elaborated on glassy carbon electrode (GCE) by an electrodeposition method in phosphate buffer solution (pH 2.0) containing pyrrole (Py) during 15s. The elaborated film was characterized by physical methods (SEM, and IR) and electrochemical methods (CV, EIS). The electrode PPy/GCE was used as sensor for the detection of adefovir drug (ADV), the electrochemical detection of ADV was studied using a differential pulse voltammetric technique (DPV) where the anodic peak of ADV was measured as an analytical signal. Consequently, our modified electrode (PPy/GCE) has a low production cost (the plating electrolyte was made of Py monomer) with easy and rapid preparation (15 s of electrodeposition time). On the other hand, a sensitive electrochemical sensor represent effective alternative sensor for the electrochemical determination of ADV in commercial pharmaceutical dosage form and biological fluids. The analytical plot was linear between 0.25 and 50.0  $\mu\text{M}$  with a good determination coefficient of 0.998 in bulk solution. The detection limit of ADV was obtained as 3.10 nM. Moreover, the fabricated sensor was applied to determine ADV in human serum over the concentration range 0.25-5.00  $\mu\text{M}$  ( $R^2=0.997$ ) with the detection limit 0.06  $\mu\text{M}$ , where as in urine 0.25-7.5  $\mu\text{M}$  ( $R^2= 0.996$ ) with the detection limit 0.04  $\mu\text{M}$ .

**Keyword:** Conducting polypyrrole, Modified electrode, Electrodeposition, Adefovir, Differential pulse voltammétrie.

## 1. Introduction

The study of conducting polymer modified electrodes is motivated primarily from the anticipation of a synergistic electrocatalytic benefit from the very good conducting and mechanical properties and their good adhesion to the electrode substrate

Polypyrrole (PPy) is especially promising conducting polymers in the field of electrochemical sensors fabrication. PPy can be deposited on glassy carbon electrode GCE substrates by electrochemical polymerization in both aqueous solvents [1, 2].

In this work, PPy/GCE was fabricated for trace level analysis of ADV drug in bulk, pharmaceutical and biological fluids samples by differential pulse voltammetry mode. Adefovir (ADV) is a broad spectrum antiviral agent acting as a DNA polymerase inhibitor [3]. Therefore, several analytical techniques have been applied for determination of ADV in pharmaceutical formulations and biological fluids, liquid chromatography-tandem mass spectrometry [4, 5], and electrochemical methods is one of the most [6]. Among these techniques, voltammetric methods have proven to be very efficient in the trace analysis due to their simplicity, inexpensiveness, sensitivity, and low response time.

## 2. Experimental

### 2.1. Modified electrode preparation

The PPy films were electrosynthesized under potentiostatic conditions ( $E_{dep}=0.7$  V during 15s) on GCE in 0.1 M PBS (pH 2.0) solution containing 0.02 M pyrrole monomers. The surface of modified electrode was electrochemically cleaned in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by CV between -0.25 V and 1.80 V for several cycles.

### 2.2. Pharmaceutical samples preparation

Ten Hepsera<sup>®</sup> tablets (each tablet contains 10 mg of ADV) were weighed and powdered in a mortar. Adequate amount of the Hepsera<sup>®</sup> powder was dissolved in water to prepare  $1 \times 10^{-3}$  M of stock solution. Proper solutions were prepared by taking suitable

aliquots of the clear supernatant and diluting with the selected supporting electrolytes

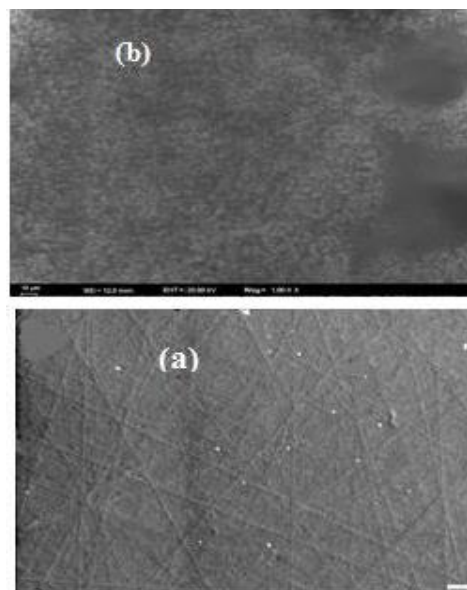
### 2.3. Preparation of biological fluid samples

The serum samples were prepared with mixing 1 mL stock solution of ADV ( $1 \times 10^{-3}$  M), 3.6 mL commercial human serum and 5.4 mL of acetonitrile. In order to remove the serum protein residues, the mixture was ultrasonicated for 10 min and subsequently centrifuged. The supernatant was diluted with the same medium to prepare the suitable amounts.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Surface Morphology Studies of Bare and Modified Electrodes by SEM and EDX

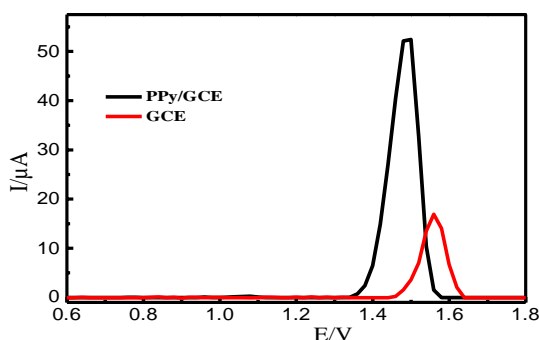
The surface morphology of the bare GCE and SDS-PPy/GCE were investigated by SEM analysis. A smooth morphology was observed for bare GCE after mechanical polishing procedure (Figure 1, a). PPy was coated on the electrode surface in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH 0.3) and the homogenously coated GCE surface was obtained (Figure 1, b).



**Fig.1.** SEM images (at 1.0 KX magnitude) of a) bare GCE b) PPy/GCE.

### 3.2. Electrochemical oxidation of ADV on the PPy/GCE

Voltammetry studies on the electrochemical response of  $10^{-4}$  M ADV solution in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 1.0 were performed on both PPy/GCE and unmodified GCE electrodes.



**Fig. 3.** DP voltammograms of the bare GCE and PPY/GCE in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.0) with 10<sup>-4</sup> M ADV

At PPY/GCE, The anodic peak shifted to more negative potentials (1.484 mV) accompanied by an enhancement in the peak height of ADV compared to the unmodified electrode. The higher anodic response of ADV at PPY/GCE shows that this modified electrode is more sensitive than GCE.

### 3.5. Analytical characterization

The determination of ADV was carried out using the optimized DPV experimental Parameters. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were calculated the analytical parameters of the corresponding calibration graph were listed in Table 1.

**Table 1.** Analytical parameters of the calibration curve of ADV on PPY/GCE using

	Standard solution	Serum sample	Urine sample
Linearity range (μM)	0.25- 50	0.25-5	0.25-7.5
LOD (nM)	3.10	6.14	4.03
LOQ (nM)	10.65	20.31	13.52
Within-day of peak current (RSD%) <sup>a</sup>	0.19	1.24	1.05
Within-day of peak potential (RSD%) <sup>a</sup>	0.03	0.02	0.05
Between-day of peak current (RSD%) <sup>a</sup>	2.09	2.01	2.014
Between-day of peak potential (RSD%) <sup>a</sup>	0.15	0.71	0.09

DPV method.

<sup>a</sup> Obtained from five measurements

## 4. Conclusion

In this study, polypyrrole (PPy) modified glassy carbon electrode was developed for sensing of ADV via its electrochemical oxidation in its tablets dosage form and biological samples. The PPY/GCE electrode show improved efficiency for ADV detection, providing a higher analytical signal compared to unmodified electrode. The novel proposed electrode yielded a lower detection limit (3.10 nM) and wide linear concentration range of ADV (0.25-50 μM), with low cost and simplicity of modification. The proposed sensor is characterized by fast analytical response, with minimal sample treatments steps, and high precision and accuracy. Consequently, the PPY/GCE represents an effective alternative sensor for the electrochemical determination of ADV in commercial pharmaceutical dosage forms and biological fluids.

## References

- [1] Viau L, Hihn JY, Lakard S, Moutarlier V, Flaud V, Lakard B (2014) Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized in room temperature ionic liquids, water or acetonitrile. *Electrochim. Acta* 137: 298-310.
- [2] Li M, Zhu H, Mao X, Xiao W, Wang D (2013) Electropolymerization of polypyrrole at the three-phase interline: Influence of polymerization conditions. *Electrochim. Acta* 92: 108- 116.
- [3] Cundy KC (1999) Clinical pharmaco kinetics of the antiviral nucleotide analogues cidofovir and adefovir. *Clin. Pharmacokinet.* 36: 127-143.
- [4] Xie HT, Wang GJ, Xu MJ, Jia YW, Li H, Sun JG, Li P (2010) A new LC-MS-MS method for quantitative analysis of adefovir, and its use for pharmacokinetic studies in healthy Chinese volunteers. *Chromatographia* 71: 587-593.
- [5] Sun D, Wang H, Wang B, Guo R (2006) Development and validation of a sensitive LC-MS/MS method for the determination of adefovir in human serum and urine. *J. Pharm. Biomed Anal.* 42: 372-378.
- [6] Jain R, Sharma R (2012) Voltammetric quantification of antihepatitis drug Adefovir in biological matrix and pharmaceutical formulation. *J. Pharm. Anal.* 2: 98-104.
- [7] Aikens DA (1983) *Electrochemical methods, fundamentals and applications.* J. Chem. Educ. 6 A25.

## NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE ; EFFET SYNERGIE DE DEUX TYPES DENANOCHARGES (OBT ET NPG) SUR LA STABILITE ET LA CINETIQUE THERMIQUE.

F. Bouzouia, A.S Hadj Hammou

Faculté de chimie (USTHB), BP 32 Bab Ezzouar, 16111 – ALGER, Algerie.  
Email : fbouzouia@yahoo.fr

**Résumé** —Ce présent travail a pour objectif principal d'étudier l'effet de la combinaison de deux nanorenforts (la bentonite organomodifiée (OBT) et les nanoplaquettes du graphène (NPG) sur la stabilité et la cinétique thermique d'une matrice polymère de type poly (styrène-*co*-acrylate du 2-hydroxyéthyle), contenant 9 % en moles d'acrylate du 2-hydroxyéthyle (SHEA-9). A cet effet, trois types de matériaux ont été élaborés en solution ; SHEA-9/1,5 % OBT, SHEA-9/1,5 % NPG et SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG. L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a permis d'effectuer, dans un premier temps, une étude de la stabilité thermique des différents matériaux élaborés, cités ci-dessus, en mode dynamique à une vitesse de chauffe fixée à 20 °C/min. Ceci a été fait dans le but de voir l'effet de ; l'ajout et la quantité de la nanocharge, la nature de la nanocharge et le mélange de nanocharges OBT et NPG (Effet synergie) sur le comportement thermique du SHEA-9. Dans un second temps, une étude cinétique de la décomposition thermique de ces mêmes matériaux a été menée en mode non isotherme et à différentes vitesses de chauffe (10, 20, 30 et 40 °C/min). Les calculs des paramètres cinétiques nécessaires pour la détermination des énergies d'activation apparente de nos matériaux composites a été menée en utilisant deux méthodes de calculs différentes ; Ozawa et Tang.

### 1. INTRODUCTION

La nanostructure d'un matériau est le facteur clé dans le développement de nouvelles propriétés et dans le contrôle de la structure à l'échelle nanométrique [1]. Les nanocomposites organiques ou inorganiques et en particulier ceux impliquant une matrice polymère ont attiré une large attention dans différents domaines surtout celui de la science des matériaux avec le développement de nouveaux matériaux efficaces et possédant des excellentes propriétés, afin d'élargir le champ d'application des polymères [2].

L'utilisation des couples de nanocharges semble avoir un grand impact sur les propriétés thermiques et mécaniques des polymères, indiquant l'existence de synergie entre les renforts. Il est dès lors intéressant d'étudier et de rechercher cette synergie dans d'autres propriétés telles que les propriétés rhéologiques, barrières et thermiques [3].

La combinaison du graphène et de la montmorillonite sur les performances de certains polymères ont été très étudiées ces dernières années [4]. Cette combinaison résulte de la dispersion homogène du graphène / montmorillonite dans la matrice polymérique qui pourrait être causée par la présence des interactions attractives entre le graphène et la montmorillonite. Bouakaz et al [5]

ont constaté que les propriétés du polyacide lactique (PLA) ont été améliorées après la combinaison de graphène fonctionnalisé époxy (EFG) et de la montmorillonite organophile (OMMT) au sein de la matrice du PLA. De plus, les mêmes auteurs ont montré que la synergie était meilleure lorsque L'EFG a été mélangé avec du Cloisite 15A (C15A) dans la même matrice polymérique.

Dans ce sens, l'objectif de notre travail consiste à étudier l'effet de la combinaison de deux nanorenforts, la bentonite organomodifiée (OBT) et les nanoplaquettes de graphène (NPG), sur la stabilité thermique et la cinétique thermique d'une matrice polymère (poly (styrène-*co*-acrylate du 2-hydroxyéthyle), contenant 9 % en moles d'acrylate du 2-hydroxyéthyle (SHEA-9)), utilisant l'analyse thermogravimétrique comme technique.

### 2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Matériaux

Les monomères, le styrène et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ont été purifiés par distillation sous vide pour éliminer leurs stabilisants. L'initiateur utilisé dans la polymérisation, l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), a été purifié par recristallisation dans le méthanol. Le copolymère Poly (2-hydroxyéthyl styrène-*co*-acrylate) (SHEA),

contenant 9% mol d'acrylate de 2-hydroxyéthyl (HEA), a été synthétisé radicalement en solution dans le dioxane à 60°C. Les nanoplaquettes de graphène (NPG) sont des nanoparticules uniques constituées de feuilles de graphène sous forme de plaquettes. Ces derniers ont une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g et sont commercialisés sous forme de poudre fine et de couleur noire par SIGMA-ALDRICH.

La bentonite de Maghnia (Algérie) a été gracieusement fournie par Bentonite Company of Algeria et analysée par le laboratoire central de l'ENOF. Cette argile contient SiO<sub>2</sub> (55–65%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12–18%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(), Na<sub>2</sub>O (1–3%), CaO (1–5%), K<sub>2</sub>O (0,76–1,75%), et MgO (2–3 %). Cette bentonite a été modifiée organiquement par du chlorure d'hexadécylammonium (HDA) [3].

### 2.2 Préparation des nanocomposites binaires SHEA-9/1,5 % OBT, SHEA-9/1,5 % NPG et ternaire SHEA-9/ 1,5%OBT/1,5 % NPG

Les différents matériaux SHEA-9/1,5% OBT, SHEA-9/1,5% NPG et SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG ont été préparés sous forme de films, utilisant la méthode de mélange en solution dans le THF comme solvant. Ces différents matériaux préparés ont été caractérisés par différents techniques (FTIR, DRX, DSC et ATG).

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Etude de la stabilité thermique en mode non isotherme :

#### 3.1.1. Nanocomposites binaires SHEA-9/1,5% OBT et SHEA-9/1,5% NPG.

Le comportement thermique du (SHEA-9), (SHEA-9/1,5% OBT) et (SHEA-9/1,5% NPG) au même pourcentage massique (1,5 %) dans les mélanges binaires se fait de la même manière (Figure I) avec une amélioration de la stabilité thermique du composite chargé par les NPG comparé à celui chargé par l'OBT. Ceci est confirmée par une température de dégradation maximale (T<sub>max2</sub>) et une température de décomposition (T<sub>onst2</sub>) du (SHEA-9/1,5% NPG) supérieures à celles du (SHEA-9/1,5% OBT) avec un résidu un peu plus important pour le composite chargé par les NPG (Tableau I).

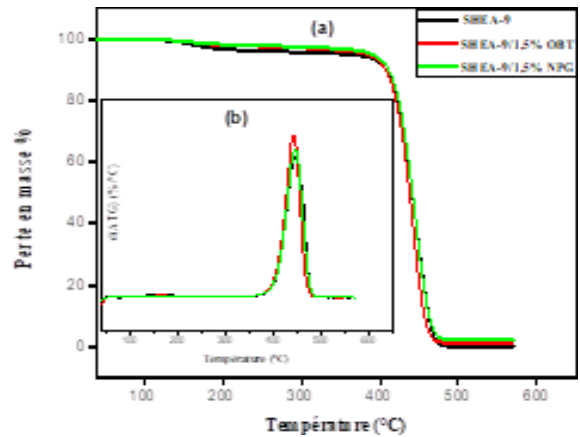


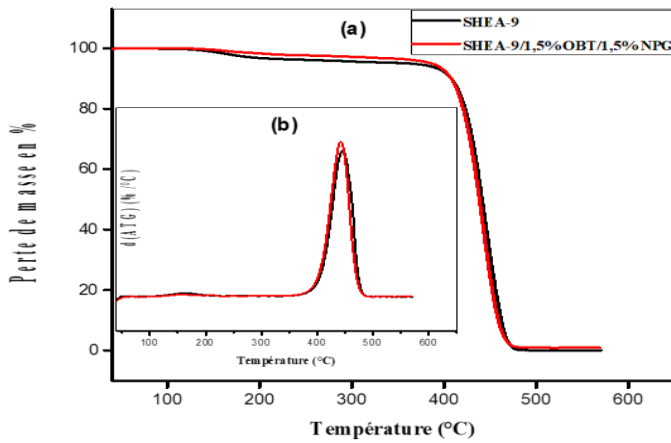
Figure I : Thermogramme ATG (a) et d(ATG) (b) du (SHEA-9) et des mélanges binaires (SHEA-9/1,5% OBT et SHEA-9/1,5% NPG).

Tableau I : Paramètres thermogravimétriques du (SHEA-9), des composites (SHEA-9/1,5% NPG) et (SHEA-9/1,5% OBT).

Paramètres / Matériaux	$\Delta T_1$ (°C)		$\Delta T_2$ (°C)		T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Rés (%)	$\Delta m$ %
	T <sub>onset</sub>	T <sub>endset</sub>	T <sub>onset</sub>	T <sub>endset</sub>				
SHEA-9	133	196	417	467	160	446	0	100
SHEA-9/1,5% OBT	137	195	418	463	170	441	1,17	98,83
SHEA-9/1,5% NPG	129	186	423	469	160	446	2,10	97,90

#### 3.1.2 Le matériau SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG :

La température de début de décomposition du composite (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) se trouve décalée vers les températures les plus élevées en présence des deux nanocharges OBT et NPG mélangées au même temps et à la même composition pondérale de 1,5 % chacune figure (2). Le mécanisme de dégradation de ce matériau se fait en deux étapes sur la plage de températures allant de 40 à 600 °C. Une augmentation de 4 °C est enregistrée sur la température du début de dégradation de la deuxième étape (T<sub>onset2</sub>) par rapport à celle du SHEA-9 (Tableau 1) indiquant ainsi l'efficacité du mélange des deux nanocharges (OBT+NPG) dans le ralentissement de la vitesse de décomposition de la matrice SHEA-9.



**Figure 2 :** Thermogramme ATG (a) et d(ATG) (b) du (SHEA-9) et du mélange ternaire (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG).

**Tableau 2 :** Paramètres thermogravimétriques du SHEA-9 et du système ternaire SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG.

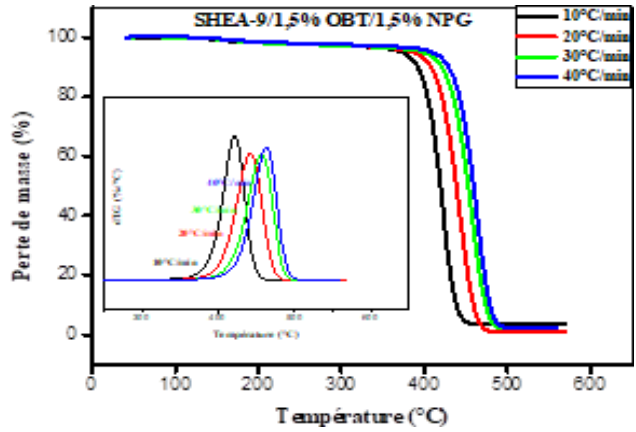
Matériaux	T (°C)		$\Delta T_1$ (°C)		$\Delta T_2$ (°C)		$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	Rés (%)
			$T_{onset}$	$T_{endset}$					
SHEA-9	133	196	417	467	160	446	0		
SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG	131	207	421	463	161	446	0,89		

### 3.2. Etude de la cinétique de dégradation thermique en mode non isotherme

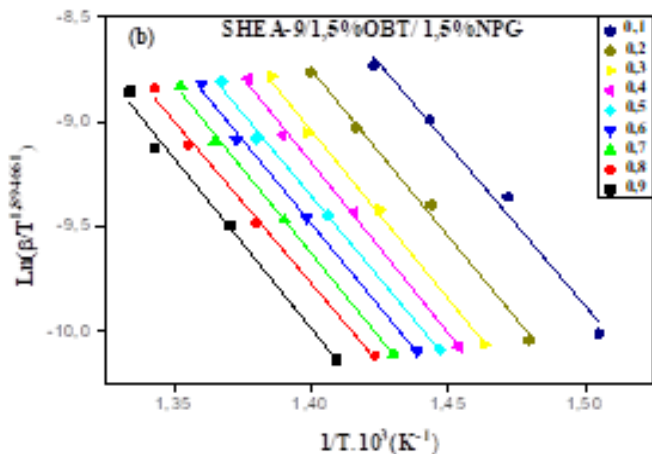
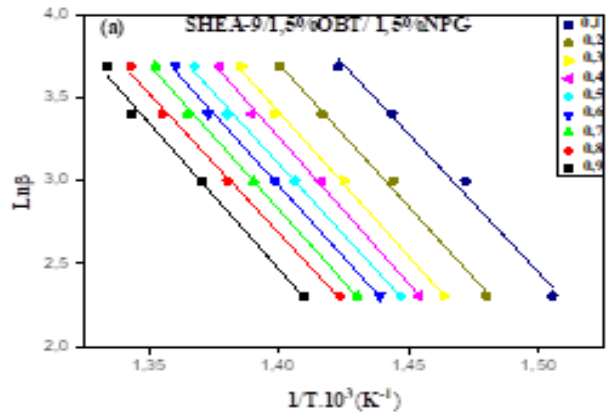
#### 3.2.1 Etude cinétique de la dégradation thermique du système ternaire SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG

Les thermogrammes ATG et leurs dérivées premières d(ATG) du copolymère (SHEA-9) à différentes vitesses de chauffe sont représentées sur la figure (3).

La figure (3) montre la variation de  $\ln(\beta)$  et de  $\ln[\beta/T^{1.894661}]$  en fonction de l'inverse de la température absolue (1/T) du copolymère SHEA-9 selon les méthodes Ozawa (a) et Tang (b) respectivement



**Figure 3 :** Thermogrammes ATG et d(ATG) du système (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) à différentes vitesses de chauffe, en fonction de la température.

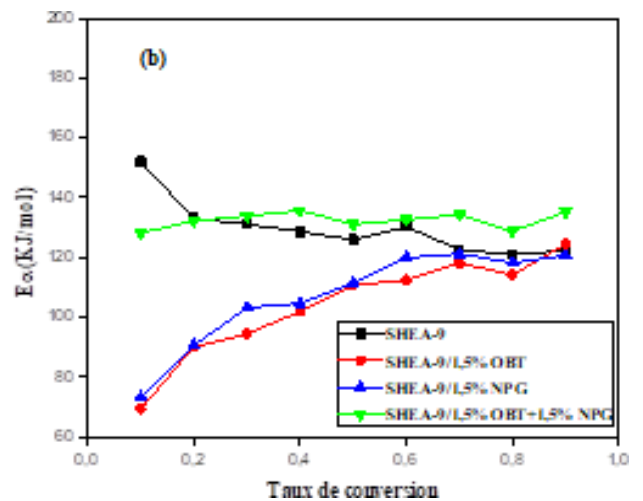
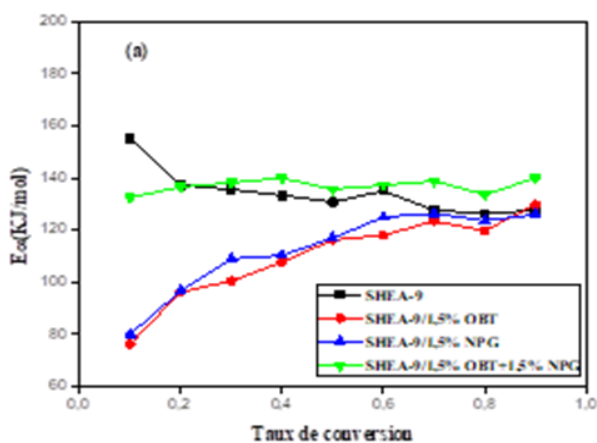


**Figure 4 :** Variation de  $\ln(\beta)$  et de  $\ln[\beta/T^{1.894661}]$  en fonction de (1/T) du mélange (SHEA-9/1,5 OBT/1,5% NPG) selon les méthodes d'Ozawa (a) et Tang (b).



L'utilisation d'un mélange OBT/NPG pour la préparation du composite (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) semble avoir un plus grand impact sur le comportement thermique de la matrice polymérique du SHEA-9. Ceci se traduit par une montée significative des valeurs de l'énergie d'activation apparente du mélange SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG, sur toute la gamme du taux de conversion par rapport à celles du copolymère SHEA-9 selon Ozawa et Tang (figure 4 a et b). Ceci est peut être attribuée à une bonne dispersion du mélange OBT/NPG au sein des chaînes polymériques du SHEA-9, à une forte interaction interfaciale entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires et aussi à la formation d'un réseau homogène continu des nanocharges au sein de la matrice polymère [6,7].

Dans le cas des mélanges ternaires (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) (Figure 4) des améliorations significatives des énergies d'activation apparente ont été obtenues par rapport à celles des mélanges binaires (SHEA-9/1,5% OBT et SHEA-9/1,5% NPG). Ces résultats peuvent être dus au niveau élevé de dispersion (exfoliation/intercalation) des feuillets de bentonite organo- modifiée et des nanoplaquettes du graphène dans la matrice du SHEA-9 et par conséquent indiquant ainsi l'efficacité du mélange (OBT+NPG) dans le ralentissement de la vitesse de décomposition et l'amélioration de la stabilité thermique du SHEA-9.



**Figure (5) :** Variation de l'énergie d'activation ( $E\alpha$ ) du copolymère (SHEA-9) et les matériaux (SHEA-9/1,5% OBT), (SHEA-9/1,5% NPG) et (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) en fonction de taux de conversion ( $\alpha$ ) selon les méthodes d'Ozawa (a) et

#### 4. Conclusion

Ce présent travail a pour objectif principal d'étudier l'effet de la combinaison de deux nanorenforts (la bentonite organomodifiée (OBT) et les nanoplaquettes du graphène (NPG) sur la stabilité et la cinétique thermique d'une matrice polymère de type poly (styrène-*co*-acrylate du 2-hydroxyéthyle), contenant 9 % en moles d'acrylate du 2-hydroxyéthyle (SHEA-9).

A cet effet, trois types de composites ont été élaborés en solution dans le THF ; (SHEA-9/1.5 % OBT), (SHEA-9/1,5% NPG) et (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG). Ces différents matériaux ont été caractérisés et étudiés par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique nous a permis de mener une interprétation de comportement thermique de ces différents matériaux de deux manières différentes ; une étude de la stabilité thermique en mode dynamique et une étude de la cinétique de dégradation thermique en mode non isotherme.

► L'étude de la stabilité thermique en mode non dynamique montre:

- Une amélioration de la stabilité thermique du composite chargé par les NPG (SHEA-9/1,5% NPG) comparé à celui chargé par l'OBT (SHEA-

9/1,5% OBT) indiquant une forte efficacité des NPG à augmenter la stabilité thermique du SHEA- 9.

•La synergie entre les deux différents types de renforts apparaît dans le composite (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG) par l'augmentation de la température de début de dégradation de ce dernier par rapport à la matrice vierge SHEA-9.

► L'étude cinétique de la décomposition thermique en mode non isotherme et à des vitesses de chauffe différentes (10, 20, 30 et 40 °C/min) révèle que:

•Les énergies d'activation apparentes

### Références

Times New Roman engras, 10 pts)

Gamelin FX, Baquet G, Berthoin S, Thevenet D, Nourry C, Nottin S, Bosquet L (2009) Effect of high intensity intermittent training on heart rate variability in prepubescent children. *Eur J Appl Physiol* 105:731

[1] Okpala. C.C, (2013) Nanocomposites—an overview. *International Journal of Engineering Research and Development*, 8(11): p. 17-23.

[2] Hussein. M.A, R.M. El-Shishtawy and A.Y. Obaid (2017), The impact of graphene nano- plates on the behavior of novel conducting polyazomethine nanocomposites. *RSC advances*,. 7(17): p. 9998-10008.

[3] Ouaad, K , Djadoun , S. H Ferfera-.Harrar Sbirrazzuoli,N, Vincent, L (2011) . Synthesis and Thermal Behaviour of Poly(methyl methacrylate)/Maghnia Bentonite Nanocomposite prepared at room temperature via in situ polymerization initiated by a new Ni(II) $\alpha$ -Benzoinoxime Complex. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, 119 (6), pp.3227- 3233.*Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, 2011, 119 (6), pp.3227-3233.

obtenues par le composite (SHEA-9/1,5% NPG) sont supérieures à celles du système (SHEA-9/1,5% OBT).

•Dans le cas du mélange ternaire (SHEA-9/1,5% OBT/1,5% NPG), l'énergie d'activation apparente est améliorée par rapport aux mélanges binaires (SHEA-9/1,5% NPG) et (SHEA-9/ 1,5% OBT). Ceci est peut-être dû à la forte dispersion du mélange des deux nanocharges (OBT + NPG) dans la matrice SHEA-9, indiquant ainsi son efficacité pour réduire la vitesse de dégradation de SHEA-9 et améliorer sa stabilité thermique.

[4] Li. C and al (2015), Reinforcement and deformation behaviors of polyvinyl alcohol/graphene/montmorillonite clay composites. *Composites science and technology*, 118: p. 1-8.

[5] Bouakaz. B.S and al (2015), Synergybetween fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Applied Clay Science*116: p. 69-77.

[6] Du. F and al (2004), Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* 37(24): p. 9048- 9055.

[7] Pötschke. P and al (2004). Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 45(26): p. 8863-8870.

## COMPARATIVE STUDY OF NANOPARTICLES RELEASE BEHAVIOR FROM PBAT NANOCOMPOSITES PACKAGING FILMS

M.SERAY, F.BENHACINE, A.S.HADJ-HAMOU

*Laboratoire des matériaux polymères, faculté de chimie, USTHB, Alger, Algérie*

Email : [s.manelusthb@gmail.com](mailto:s.manelusthb@gmail.com)

**Abstract** – In the context of food packaging, binary active bionanocomposite films PBAT/ZnO and PBAT/AgMMT with different nanofiller ratios have been successfully prepared via solvent cast method. Further, the obtained nanocomposite films PBAT/ZnO and PBAT/Ag-MMT have been characterized by several techniques in order to investigate the nanofiller nature's effect (ZnO or Ag-MMT) on the release mechanism. FTIR spectroscopy revealed the existence of specific interactions between the PBAT matrix and the ZnO nanofillers as well as the Ag-MMT clay. X-ray diffraction XRD and transmission electron microscopy TEM analysis revealed the formation of PBAT/ZnO and PBAT/Ag-MMT nanocomposites with a particle average size of 14 and 32 nm for Ag<sup>0</sup> and ZnO NPs respectively. The morphological analysis of the binary nanocomposite films by atomic force microscopy AFM showed a good dispersion of the Ag-MMT and ZnO nanofillers within the PBAT matrix. The release profiles of followed by atomic absorption spectroscopy AAS approved a long-term controlled release of the nanofillers through the PBAT/Ag-MMT and PBAT/ZnO binary nanocomposite films for a period of time exceeding 30 and 45 days for Ag<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions respectively. Furthermore, the effect of the nature of the Ag-MMT and ZnO nanofillers on the release mechanism was revealed through the modeling of the release kinetics. The modeling results showed that the release mechanism through the PBAT/Ag-MMT and PBAT/ZnO binary films is governed by the combination of three physicochemical phenomena: erosion, diffusion and hydrolytic degradation of PBAT. Nevertheless, this study has shown that the release mechanism through the binary nanocomposite films PBAT/Ag-MMT and PBAT/ZnO is closely dependent on the nature of the introduced nanofiller (Ag-MMT or ZnO) thus resulting in two quite different behaviors. Indeed, the release through the PBAT/ZnO binary films is essentially governed by the release of Zn<sup>2+</sup> ions by erosion of the ZnO NPs which are mainly on the surface of the films whereas the release mechanism of Ag<sup>+</sup> ions is mainly due to their diffusion through the galleries of the exfoliated MMT clay sheets and thus a slower release in the case of the PBAT/Ag-MMT binary films

**Mots-clés:** active packaging; hybrid nanocomposites; controlled release; kinetic modelisation; release mechanism

## ELABORATION OF POLYSULFONE MEMBRANE (PSU): APPLICATION FOR THE TREATMENT OF POLLUTED WATER

**Zineb Touzout<sup>1</sup>**, Naima Abdellaoui<sup>1</sup>, Omar Arous<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Polymeric Materials, Faculty of Chemistry USTHB, Algiers, Algeria

<sup>2</sup>Laboratory of Hydrometallurgy and Inorganic Molecular Chemistry, Faculty of Chemistry USTHB, Algiers, Algeria  
Email: znbzt@gmail.com

**Abstract:** The industrial discharge of heavy metals in the aquatic medium is a worldwide pollution problem dramatically affecting the water quality and becomes a topic of high priority for the environmental safety. This phenomenon has raised alarm in the public for rigorous environmental legislation and alternative technology in water treatment. Unfortunately, polluted water has become one of the most serious ecological problems. Therefore, nowadays, special attention is paid to the clean-up of polluted water.

Wastewater treatment processes are mostly expensive. For this reason, the development of relatively simple and low cost treatment systems is particularly interesting.

The present work deals with two interesting aspects, economic (valorization of local clay and sand) and environmental based on the selectivity of the membrane towards metallic ions. In this study, the removal of heavy metals (HM) and other pollutants from wastewater by sand filtration (S) and clay adsorption (C) was studied.

Two types of water collected in the region of Medea will be initially controlled, then pre-treated by filtration using clay and/or sand and finally purified using a synthesized polysulfone membrane.

Some physical, chemical and bacteriological parameters were analysed before and after treatment. After testing sand, clay, sand-clay mixture and polysulfone membrane for wastewater treatment, the sand-clay-membrane combination was found to be the most efficient. The removal rate of HM and other pollutants was found to be higher and was compared to conventional treatments.

**Keywords:** Membrane, Polysulfone, Ultrafiltration, Water purification, Heavy metals.

### 1. INTRODUCTION

Currently, the world is confronted to two major crisis namely the environmental protection and the energy supply, intimately related to each other.

The poor quality of water can be induced by anthropic activities or by natural phenomena. Indeed, effluents of industrial, agricultural and domestic origin are often loaded with pollutants that are not very or not biodegradable [1-3].

Industrial discharge of heavy metals into the aquatic environment has a dramatic effect on water quality and is becoming a high priority issue for environmental safety.

Wastewater can contain various pollutants, so there are three main types of pollutants: chemical, organic and biological pollutants [4-5].

Water must be treated to improve its quality according to its final use, such as irrigation, industrial applications and drinking water supply. The objective of this work is the valorization of local materials (clay and sand) and their combination with a synthesized polysulfone membrane for the treatment of polluted water

containing a mixture of organic and inorganic pollutants.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. Chemicals

Polysulfone and Chloroform were analytical grade reagents purchased from Fluka Company. Clay and sand were supplied from ENOF.

The polymeric membrane is prepared according to the procedure reported elsewhere by Sugiura et al. Tetrahydrofuran (THF) solution (20 ml) of Polysulfone (200 mg) was placed in a 9.2 cm diameter flat bottom glass petri-dish. The solvent was allowed to evaporate slowly overnight to obtain a polymer film with a smooth looking surface.

### 3. RESULTS & DISCUSSION

#### 3.1. Chemical analysis of water before treatment

According to Table.1, we observed that:

-The water analyzed is very rich in suspended matter, organic matter and nutrients (N and K).

-The mineral charge: chloride, sodium, calcium, nitrates and carbonates is very high for the water studied, and is mainly due to industrial discharges.

-The salinity of the water is characterized by a high electrical conductivity of about 1492  $\mu\text{s}/\text{cm}$  for the river water and 0.749  $\text{ms}/\text{cm}$  for the dam water.

-The biochemical oxygen demand  $\text{BOD}_5$  is high for both water sources.

-Chemical oxygen demand (COD) values confirm that surface water contains a large amount of oxygen and micro-organisms compared to groundwater. A high load of organic matter in the dam (370  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ) and river (410  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ), which far exceeds the COD standard (60  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ).

**Table.1:** Results of chemical analysis before traitement.

	River	Dam
Hardness ( $^\circ\text{F}$ )	12.5	17.5
Chlorures ( $\text{mg}/\text{l}$ )	191.7	110.05
Carbonates ( $\text{mg}/\text{l}$ )	30	0
Bicarbonates ( $\text{mg}/\text{l}$ )	599.63	437.37
COD ( $\text{mg O}_2/\text{l}$ )	410	370
$\text{BOD}_5$ ( $\text{mg O}_2/\text{l}$ )	56	40
Nitrates ( $\text{mg}/\text{l}$ )	10.25	11.40
Nitrites ( $\text{mg}/\text{l}$ )	0.004	0.0058
$\text{Pb}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	0.446	0.5
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	0	0
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	96	62.67
$\text{K}^+$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	2.714	1.822
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	49.706	25.686

From Table.2, The analysis of heavy metals (Pb and Cu) by atomic absorption Spectrometry revealed that both waters analyzed contained high amounts of lead.

**Table.2:** AAS Analysis of heavy metals in water samples.

	$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )	$\text{Pb}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{l}$ )
Dam	0	0.500
River	0	0.446

### 3.2. Bacteriological analysis

The table 3 shows the results of the different bacteriological parameters tested in the two water samples.

**Table.3:** Results of bacteriological analysis (ufc/ml) in water samples.

	Dam	River
Total coliforms	<b>uncountable</b>	03
Fecal coliforms	<b>230</b>	<1
E. Coli	<1	<1
ASR	<b>11</b>	<1
Streptococci D	<1	<1

From the obtained results, we note that the river is not contaminated by bacteria, while the water of the dam is of very poor bacteriological quality.

### 3.3. Water treatment by membrane process :

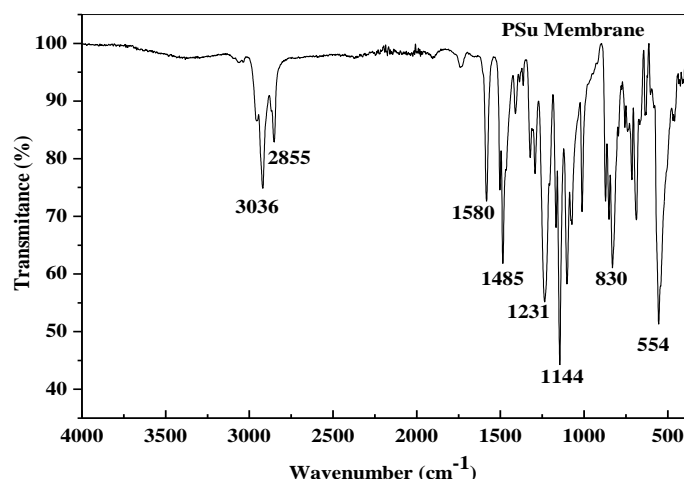
#### a- Polysulfone (PSu) membrane characterization

##### 01- FTIR Spectroscopy

The FTIR spectrum of polysulfone (PSu), presented in Figure.1, shows mainly several absorption peaks characteristic of the functional groups of this polymer.

The FTIR spectrum contains an absorption peak at the  $1371 \text{ cm}^{-1}$  assigned to the angular deformation of  $\text{SO}_2$ .

A bands located around  $1144 \text{ cm}^{-1}$  and  $554 \text{ cm}^{-1}$  are attributed to the elongation vibration of the  $\text{S}=\text{O}$  and  $\text{C}-\text{S}$  bond, respectively.



**Fig. 1.** FT-IR Spectra of PSu membrane.

##### 02- TGA Analysis

Figure 2 illustrates TGA and dTG thermograms of PSu membrane. It can be seen that the degradation

of the PSu membrane were mainly divided into two stages:

The first stage, from 100°C-200°C, shows a small mass loss around 157°C, is probably related to the water molecules adsorbed by the polymer and the membrane loses only 10% of its initial mass.

A substantial weight loss 90% occurred at the second step of thermal decomposition around 425°C and 490°C (a maximum at 474 °C), which was due to the decomposition polymer.

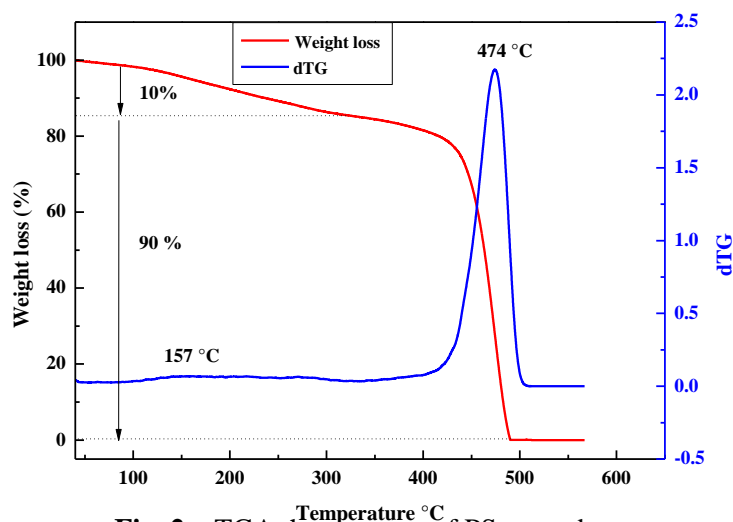


Fig .2. TGA thermogram of PSu membrane.

**b. Chemical analysis of water after treatment**

As per Table.4, water of the river was analyzed after filtration through sand (S), clay (C), sand/clay/membrane (S/C/M) mixture.

Table.4 shows the mixed treatment (S/C/M) is the most efficient with a total elimination of carbonates.

A strong decrease in hardness (62.4%) with an important decrease in chloride ions (44.4%) and a very good elimination of bicarbonate ions (67.45%).

**Table.4:** Results of chemical analysis after traitement.

	Sand	Clay	S/C	S/C/M
Hardness (°F)	10	9.5	9.5	4.7
Chlorures (mg/l)	188.15	184.6	191.7	106.5
Carbonates (mg/l)	60	60	30	0

Bicarbonates (mg/l)	396.5	427	396	195.2
Conductivity (µs/cm)	1354	1386	1469	-
pH	8.43	8.38	-	-
Pb (mg/l)	0.198	0.178	0.231	-

**4. Conclusion**

Due to the high demand for environmental sustainable products, researchers persist to seek materials derived from renewable resources that can be applied in a wide range of applications. Within this context, this paper showed that there have been numerous attempts to make composites using natural reinforcements and based polymers since improvements in their mechanical, barrier and other properties can be accomplished through the use of adsorbent agents as clay and sand. The Membrane was successfully prepared by solvent casting process using Polysulfone as a polymer in THF.

As application, removal capacity for cations and/or anions was investigated using real wastewater effluents. Exclusively, removal capacity for heavy metal (Pd(II)) was also examined. Results exhibited high removal efficiency of polysulfone membrane in real urban and industrial effluents. Clay coming from Ghardaia is therefore recommended for the pre-treatment of wastewater.

**References**

[1] J. De Villers, M. Squilbin, C. Yourassowsky, Les données de l'IBGE : "L'eau à Bruxelles" (2005), 1-16.  
 [2] D. N. Maynard, G. J. Hochmuth, Knott's Handbook for Vegetable growers, (1997), 582.  
 [3] H. G. Peterson, Water quality Fact Sheet: Irrigation and Salinity, Agriculture et Agroalimentaire.  
 [4] R. H. Danny, R. F. Lamm et M. Alaam, Irrigation Management Series, subsurface drip irrigation. Systems (SDI) Water Quality Assessment Guidelines.  
 [5] E. K. Lhadi, H. Guessirl, A. Handoufe. Étude de l'impact de l'irrigation avec les eaux usées brutes sur le sol dans la région de Sidi-Bennour (Maroc). Actes Inst. Agron. Veto Maroc, 18 (4), (1998), 213-225.



*International Conference on Polymer Materials, (ICPM 2022)*

### Topic 3

## Manufacturing, Processing and Recycling of Polymers

## **New method based on direct analysis in real time coupled with time-of-flight mass spectrometry (DART-ToF- MS) for investigation the miscibility of polymer blends**

Taieb Aouak\*, Ahmed Yassine Bedjah Hadj Ahmed, Zeid Abdullah Alothman, Mohamed Mussa Alshehri

Chemistry Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arab Mr.researcher2018@gmail.com; ybadjah@ksu.edu.sa; zaothman@ksu.edu.sa.

\* Correspondence: taouak@ksu.edu.sa (T.A.)

**Abstract:** The miscibility of a series of binary blends such as polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA), polystyrene/poly(vinyl chloride)(PS/PVC), poly(vinyl chloride)/poly(polymethyl methacrylate)(PVC/PMMA) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/poly(lactide-co- glycolide acid) (PEVAL/PLGA) and poly(ethylene oxide)/poly(hydroxyl propyl methyl cellulose) (PEO/PHPMC), which were randomly chosen among the widely systems reported in the literature, was investigated by a new method based on a direct analysis in real time coupled with time-of -flight mass spectrometry (DART-ToFMS).

To reach this goal these pairs of polymer and copolymer were prepared by solvent casting method.

As a first step, the DSC technique was undertaken in this work to highlight the published results on the miscibility of these binary systems. The thermogravimetry analysis (TGA) was used to define the optimum decomposition temperature of these blends programmed for the study of miscibility using the DART-ToF-MS technique. The results obtained by this method based on the comparison of the nature of the fragments resulting from the isothermal decomposition of the blend with those of their pure components have been very effective in demonstrating the character of miscibility of these systems. Indeed, it was found that the PS/PMMA-50 and PS/PVC-50 blends were immiscible, PVC/PMMA-50 and PEVAL/PLGA50 miscible and the PEO/PHMC partially miscible.

This method, which is rapid and use very small amount of sample (1-2mg)can be extended in its application to other blends whose other methods used have shown their limits due to the intrinsic properties of the polymers involved.

**Keywords:** Miscibility; direct analysis in real time coupled with time-of -flight mass spectrometry; blends; differential scanning calorimetry; thermogravimetry analysis



## LES COPOLMÈRES A GRADIENTS DE COMPOSITIONS : ARCHITECTURES CONTROLEES POUR APPLICATIONS CIBLEES

**N.CHERIFI<sup>1,2</sup>**, A. KHOUKH<sup>3</sup>, A. BENABOURA<sup>2</sup>, L.BILLON<sup>3</sup>

*1 Unité de Recherche en Analyses et Développement Technologiques en Environnement Centre de Recherche Scientifiques et Techniques en Analyses Physico-chimiques UR-ADTECRAPC, BP 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl RP 42004 Tipaza, Algérie.*

*2 Université des Sciences et Technique Houari Boumedienne, Faculté de Chimie, Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire, B.P. 32 El-Alia, 16111 Alger, Algeria*

*3 Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS, IPREM - Equipe de Physique et Chimie des Polymères, UMR 5254, Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, 64053 Pau, France.*

Email : ncherifiouradi@ahoo.fr ; nabila.cherifi@crapc.dz

**Résumé :** Dans le cadre de ce travail, nous ciblons comme objectif l'examen de l'efficacité de la polymérisation radicalaire contrôlée par intermédiaire de nitroxydes NMP pour la synthèse de copolymères à gradients de compositions à base d'Acrylate de Butyle (ABu) et du Méthacrylate de Méthyle (MMA).

Cette famille de copolymères à architecture contrôlée a été préparée par application de deux processus différents. Le premier processus permet d'avoir un copolymère à gradient spontané, obtenu à travers la polymérisation en batch, par mélanges simultanés des deux monomères dans le milieu réactionnel. Le deuxième processus est la synthèse en semi-batch, souvent réalisée par ajout du deuxième monomère de manière progressive au cours de la synthèse de l'homopolymère à base du premier monomère, induisant la formation de copolymère à gradient de composition dit forcé. Plusieurs techniques de caractérisations ont été mises à profit afin de mettre en évidence le profil gradient des quatre matériaux synthétisés, entre autres citons: la résonance magnétique nucléaire à une et deux dimensions, la chromatographie d'exclusion stérique, l'analyse enthalpique différentielle. Le profil gradient a été vérifié et confirmé pour toutes les synthèses réalisées. Cette contribution peut être considérée comme un grand pas pour l'élargissement des domaines d'application des copolymères P(ABu-co-MMA), vu la large variation des propriétés thermiques des matériaux obtenus en passant d'un processus à l'autre, et en faisant varier les conditions de synthèse dans un même processus et pour une même composition initiale du mélange réactionnel.

**Mots-clés :** Copolymères Gradients, Polymérisation contrôlée, Les nitroxydes, Polymérisation NMP, Dispersité de chaînes.

### 1. INTRODUCTION

Les copolymères à gradients de compositions décrivent une nouvelle topologie de chaînes, caractérisée par une composition graduelle du premier monomère prédominant au deuxième monomère. Leur synthèse est propre aux voies vivantes, lancées initialement en 1996 par Matyjaszewsky et coll<sup>[1]</sup>. Deux processus de synthèses peuvent être appliqués pour l'obtention de ces copolymères à gradient de composition, et deux familles de copolymères à gradient peuvent exister: les copolymères spontanés obtenus par synthèse en batch et les copolymères à gradients forcés synthétisés en semi-batch.

Ces matériaux sont souvent employés dans les cosmétiques et pour la modification des propriétés

d'interface dans les mélanges de polymères. En outre, les chercheurs leur prévoient de très nombreuses et importantes applications dans le domaine dermatologique et dans les biomatériaux. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de copolymères à gradients de compositions à base des deux monomères acrylate de Butyle ABu et Méthacrylate de Méthyle MMA. La voie de synthèse par intermédiaire de nitroxydes NMP a été préférentiellement choisie étant donné que cette technique n'a jamais été appliquée pour la formation des copolymères Poly(ABu-co-MMA), bien qu'ils soient largement synthétisés par la voie radicalaire classique<sup>[2,3]</sup>, et par les autres techniques contrôlées à savoir l'ATRP<sup>[4-7]</sup> et la technique RAFT<sup>[8]</sup>.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

**2.1 Produits chimiques:** les monomères Acrylate de *n*-Butyle ABu (Aldrich, 99 %), Méthacrylate de Méthyle MMA (Aldrich, 99%) ont été utilisés sans purification préalable.

**2.2 Synthèse des copolymères:** une série de copolymères (ABu-*grad*-MMA) a été synthétisée par voie radicalaire contrôlée NMP, utilisant l'alcoxyamine MAMA (BlocBuilder®) (2-méthylaminoxypionique-SG1) (Arkema) comme amorceur de polymérisation. Les deux processus en batch et en semi batch ont été appliqués. Un suivi cinétique de ces réactions a été réalisé sur les différents prélèvements effectués au cours de ces synthèses.

**2.3 Techniques de caractérisation:** plusieurs techniques de caractérisation ont été mises à profit afin de confirmer le caractère contrôlé des synthèses réalisées et de mettre en évidence le profil gradients des matériaux obtenus, entre autres citons: la chromatographie d'exclusion stérique (CES), la résonance magnétique nucléaire du proton <sup>1</sup>H-RMN, la techniques de résonance magnétique nucléaire de carbone (<sup>13</sup>C RMN) et de couplage à longue distance (HMBC), l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

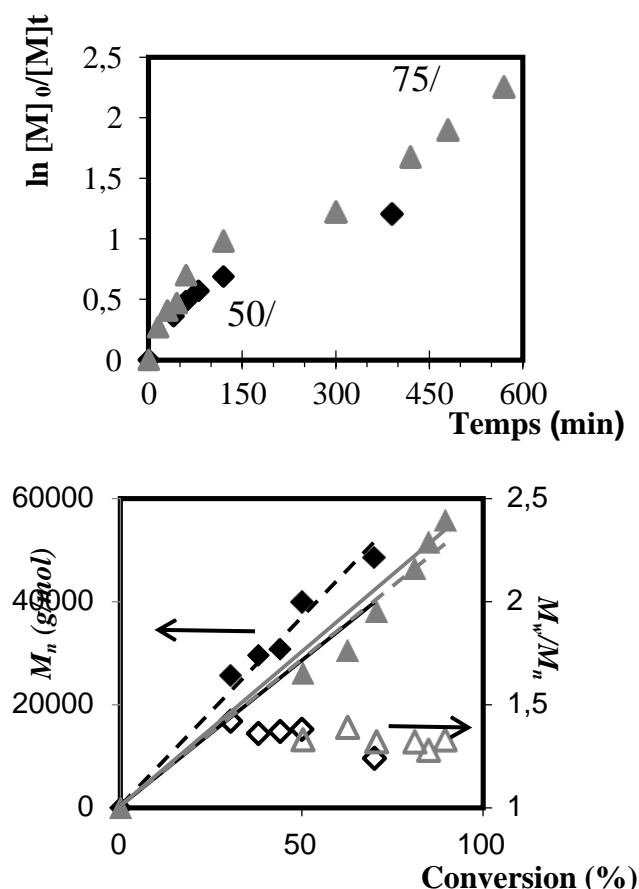
## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Caractère contrôlé des synthèses effectuées:

- **Synthèse en batch:** la figure 1 illustre la variation des concentrations logarithmiques des monomères en fonction du temps pour les deux synthèses réalisées en *batch* dans les compositions initiales de 50/50 et 75/25. Aussi l'évolution de  $M_n$  et de la Dispersité  $M_w/M_n$  en fonction de la conversion. Comme montré sur cette figure, les deux copolymères synthétisés en *batch* présentent les caractéristiques d'une polymérisation de type contrôlé. les dispersités sont trouvées relativement faibles,  $1,2 < M_w/M_n < 1,4$ .

**4 Synthèses en semibatch:** la composition molaire initiale 50/50 a été fixée pour la synthèse des deux gradients forcés, où nous avons homopolymérisé le *n*-ABu pendant une heure, puis nous avons introduit le MMA aux deux vitesses 2,2 et 4,3 ml.h<sup>-1</sup>. Les résultats de l'évolution des cinétiques de ces deux copolymères, *Semibatch-2,2* et *Semibatch-4,3*, montrent clairement que ces deux dernières synthèses présentent également les caractéristiques

de synthèses contrôlées, avec des dispersités ne dépassant pas 1,3.



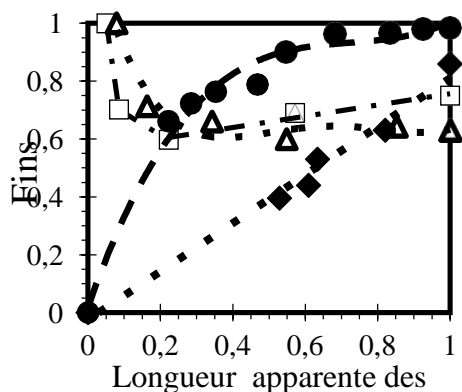
**Figure 1.** Les copolymérisations en *batch* de l'ABu et du MMA, (a) Variation de  $\ln[M]_0/[M]_t$  en fonction du temps. (b) Evolution de  $M_n$  et de la dispersité ( $M_w/M_n$ ) en fonction de la conversion pour les copolymères (◆, ◇) *Batch- 50/50*, (▲, △) *Batch-75/25*.

### 3.2 Mise en évidence du profil gradient dans les copolymères Poly(ABu-*co*-MMA)

**3.2.1 Par association des études CES / <sup>1</sup>H RMN, variation des fractions instantanées en fonction de la longueur apparente des chaînes polymériques** [Karaky, 2008<sup>2</sup> ; Kryszewski, 1998 ; Matyjaszewski, 2000 ; Zaremski, 2009<sup>1</sup>

La figure 2 montre que pour les deux copolymères synthétisés en batch un gradient spontané s'est formé avec des chaînes initialement riches en MMA mais qui finissent par un enchainement riche en ABu. En revanche, par application du processus en

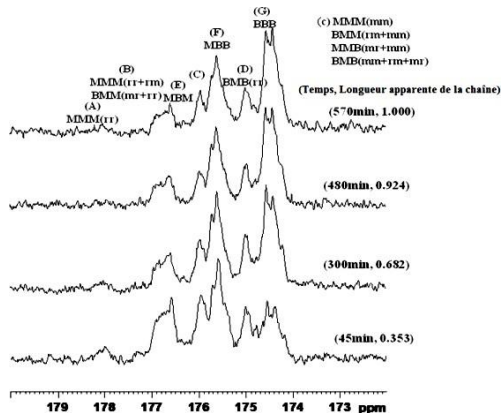
semibatch, deux autres copolymères gradients sont formés, mais ayant des profils différents de ceux obtenus pour les copolymères synthétisés en batch, en raison de la différence dans les distributions des unités monomériques le long des chaînes polymériques dans ces deux systèmes.



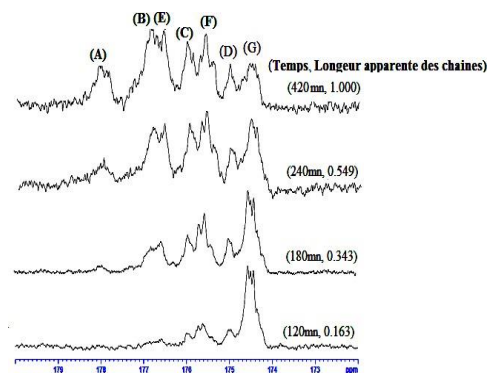
**Figure 2.** Evolution de la fraction instantanée de l'ABU ( $F_{inst}$ ) pour les copolymères P (BA-co-MMA) : (◆) le *Batch-50/50*, (●) le *Batch-75/25*, (□) le *Semibatch-2,2* et (△) le *Semibatch-4,3*, en fonction de la longueur apparente des chaînes polymériques.

### 3.2.2 Par Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone $^{13}C$ RMN dans la région des carbonylés

A titre d'exemple, les deux figures 3 et 4 illustrent les résultats obtenus pour le batch 75/25 et le semi-batch 2,2



**Figure 3.** Spectres  $^{13}C$  RMN montrant la région des carbonylés du *Batch -75/25* en fonction du temps et de la longueur apparente des chaînes polymériques.

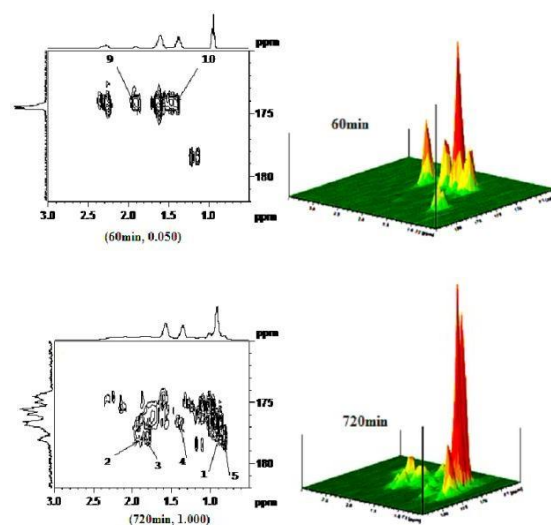


**Figure 4.** Spectres  $^{13}C$  RMN montrant la région des carbonylés du *Semibatch-4,3* en fonction du temps et de la longueur apparente des chaînes polymériques.

Les résultats de la technique  $^{13}C$  RMN corroborent ceux obtenus par étude de la variation de la fraction instantanée en fonction de la longueur apparente dans les différents copolymères synthétisés

### 3.2.3 Par Résonance Magnétique Nucléaire à deux dimensions par corrélation carbone-hydrogène sur de longues distances HMBC

A titre indicatif, la figure 5 illustre les résultats obtenus pour Spectres RMN 2D HMBC du *Semibatch-2,2* dans le chloroforme en fonction du temps et de la longueur apparente des chaînes polymériques, confirmant la composition graduelle de ce copolymère.



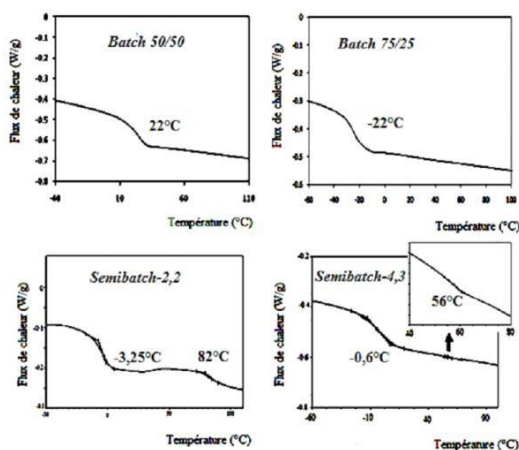
**Figure 5.** Spectres RMN 2D HMBC du *Semibatch-2,2* dans le chloroforme en fonction du temps et de la longueur apparente des chaînes polymériques

En effet, nous constatons à travers cet exemple que durant les 60 premières minutes, le matériau présente uniquement les taches caractéristiques du PolyAcrylate de *n*-Butyle. Ce résultat est prévisible, puisque le ABu a été d'abord homopolymérisé seul. A 720 minutes, les taches (2), (3) et (4), caractéristiques des tétrades MrMmMrM, sont observées. De tels résultats confirment l'enrichissement des chaînes polymériques en unités MMA déjà constaté via les autres techniques utilisées.

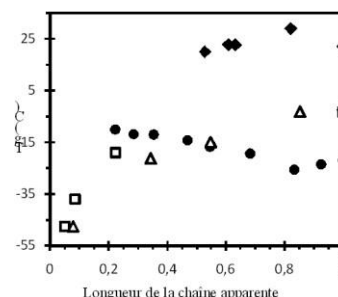
### 3.2.4 Par Analyse Enthalpique Différentielle DSC

Les copolymères à gradients présentent différentes réponses thermiques fortement dépendantes de la nature des unités monomériques composant le copolymère et du processus de synthèse appliqué [9,10]. La figure 6 illustre les thermogrammes DSC des quatre gradients synthétisés.

Aussi, nous nous sommes intéressés à la variation des valeurs de températures de transitions vitreuses des quatre matériaux gradients synthétisés en fonction de la longueur apparente des chaînes polymériques correspondantes, Figure 7.



**Figure 6.** Courbes DSC des copolymères *Batch-50/50*, *Batch-75/25*, *Semibatch-2,2* et *Semibatch-4,3*.



**Figure 7.** Evolution des températures de transition vitreuses en fonction de la longueur apparente des chaînes polymériques dans les copolymères Poly(ABu-co-MMA) synthétisés: (◆) *Batch-50/50*, (●) *Batch-75/25*, (□) *Semibatch-2,2* and (△) *Semibatch-4,3*

## 4 Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et caractérisation de matériaux copolymères à gradients de compositions à base des deux monomères Acrylate de *n*-Butyle et Méthacrylate de Méthyle. Moyennant différentes techniques de caractérisation initialement choisies, en l'occurrence la SEC, la RMN et la DSC, nous avons constaté que :

- Toutes les synthèses réalisées étaient contrôlées pour les deux compositions molaires initialement considérées (50/50, 75/25 en ABu/MMA).
- La différence dans les rapports de réactivité des deux monomères a favorisé la formation spontanée de cette composition graduelle, inaccessible par voie radicalaire classique, aussi bien par application du processus en batch que le processus en semi-batch.
- Le profil de gradient de composition a été vérifié et confirmé par l'emploi de la résonance magnétique nucléaire du carbone <sup>13</sup>C RMN et du couplage à longue distance (HMBC) qui nous a permis d'étudier la microstructure des copolymères synthétisés et la distribution des unités ABu et MMA le long des chaînes polymériques.

## Références

[1] Greszta, K. Matyjaszewski, Polym Prep, Am Chem Soc, Polym Div 1996, 37, 569.  
 [2] P. Bujak, N. Henzel, M. Matlengiewicz, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 2008, 13, 149.

- [3] E.L. Madruga, M. Fernández-García, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, 197, 3743.
- [4] A.M. Aerdt, A.L. German, G.P.M. Van der Velden, *Magn. Reson. Chem.*, 32, S80, 1994.
- [5] J. L de la Fuente, M. Fernández-García, M. Fernández-Sanz, E.L Madruga, *Macromolecules* 2001, 34, 5833.
- [6] M.J. Ziegler, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2001, 34, 415
- [7] A. Nese, J. Mosnáček, A. Juhari, J.A. Yoon, K. Koynov, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2010, 43, 1227.
- [8] X. Zhang, J. Gao, Y. Luo, B. Li, *Acta Polymerica Sinica* 2008, 1, 83
- [9] K. Karaky, C. Derail, G. Reiter, L. Billon, *Macromol Symp* 2008, 267, 31.
- [10] M. M. Mok, J. Kim, J. M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2008, 46, 48.

## Extraction and valorization of date palm lignin in drilling fluids.

Meddahi Khalida<sup>1</sup>, Irekti Amar<sup>2\*</sup>, Bachkar Sonia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Technologie des Hydrocarbures, : Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Université M'hamed Bougara, Avenue de l'Indépendance, 35000-Boumerdes

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University M'Hamed Bougara de Boumerdes, Avenue de l'indépendance, 35000 Boumerdes, Algeria

[\\*a.irekti@univ-boumerdes.dz](mailto:*a.irekti@univ-boumerdes.dz)

**Abstract** — The lignin valorization has been attracting increasing interest in recent years. It's the second most abundant bio-polymer in biomass after cellulose, and represents about 30% of organic matter in the biosphere.

This study consists on the one hand of the extraction, purification and characterization of lignin from waste wood of date palm following the kraft method. A study was carried out concerning its structural characterization and quantification of chemical groups. The purified alkaline lignin was then characterized from a molecular point of view and by thermal analysis. On the other hand, its effect on the flow behavior of drilling sludge was tested. The fluidizing effect of lignin in the bentonite/water system is confirmed and the Ostwald de Waeles rheological model is shown to be the most adequate to describe the rheological behavior of this type of substitution. This shows a good efficiency for the stabilization of clay cutins.

Keywords: Date palm, lignin, drilling mud, rheology

### References

- [1] Hirokazu Kobayashi, Hidetoshi Ohta, Atsushi Fukuoka. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis. Catalysis Science & Technology. 2012,2, 869-883. DOI : 10.1039/C2CY00500J.
- [2] Oihana Gordobil, Rosana Moriana, Liming Zhang, Jalel Labidi, Olena Sevastyanova, (2016) Assessment of technical lignin's for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification, Industrial Crops and Products, Vol. 83, [www.elsevier.com/locate/indcrop](http://www.elsevier.com/locate/indcrop).
- [3] Zhang Qi, Chen Qian, Chen Jing Huan, Wang Kun, Yuan Sheng Guang, Sun Run Cang, (2015) Morphological variation of lignin biomacromolecules during acid-pretreatment and biorefinery-based fractionation, Industrial Crops and Products, Vol. 77 10.1016/j.indcrop.2015.09.021.
- [4] Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, et N. Tahir, « Chemosphere Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review », Chemosphere, vol. 297, no February, p. 134181, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134181.

## **RIGID POLYURETHANE FOAMS THROUGH THE GLYCOLYSIS REACTION OF RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PET BOTTLES**

**Mohamed Bouchakour, S. Fellahi, Yazid DEROUICHE**

*Laboratoire Physico-chimie des Matériaux et Environnement (LPCE), FSEI, Université ZIANE  
Achour de Djelfa 17000, Algérie.*

**Abstract** — In this study, the glycolysis reaction of Polyethylene Terephthalate (PET) flaks, from mineral water bottles, and an excess of diethylene glycol (DEG) in the presence of sodium bicarbonate catalyst at a temperature around 220°C was investigated. First, the reaction conditions were optimized according to the hydroxyl number determination. Then, the obtained glycolyzed product was compared to that obtained when using zinc acetate as a catalyst, at the same reaction conditions, in terms of hydroxyl number, free glycols, number average molecular weight and FTIR spectra. The two catalysts revealed similar results. Afterwards, the resulting two glycolyzed products were reacted with adipic acid at 1.5 of molar ratio in the presence of phosphoric acid as a catalyst to produce polyester diols. The obtained polyesters were characterized in terms of hydroxyl number, acid number, number average molecular weight and FTIR spectra. Higher molecular weight was obtained for the sodium bicarbonate based polyester diol.

At this stage, both polyester diols were used to prepare rigid polyurethane foams. Finally the obtained foams were characterised in terms of the apparent density, hardness shore A, compression strength at 10% deformation, flammability and morphologies of the foam cells. The sodium bicarbonate based polyurethane foam showed relatively similar properties to those obtained when based on zinc acetate catalyst. These results indicate the possibility of using sodium bicarbonate as a substitute for zinc acetate catalyst which is a further advantage for the chemical recycling of PET waste.

**Key words:** Glycolysis of PET, mineral water bottles, rigid polyurethane foams, chemical recycling.

# ETUDE DE LA CINETIQUE DE LIBERATION CONTRÔLÉE DE FERTILISANTS DES HYDROGELS A BASE D'ACIDE ACRYLIQUE

**LOUZRI fatma**, BENNOUR Sadjia

*Faculté de Chimie, Laboratoire des matériaux polymères,  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene,  
BP 32, El Alia, Algiers, 16111, Algeria*

**Résumé** — En agriculture, les engrais chimiques sont utilisés afin d'augmenter le rendement des cultures. Mais les fertilisants sont source de pollution de l'environnement quand ils sont utilisés de manière excessive. Afin d'avoir une meilleure efficacité en usage de fertilisants et d'atténuer les impacts négatifs de l'application intensive de fertilisants sur l'environnement, une alternative prometteuse serait d'utiliser les hydrogels comme matrices à libération contrôlée de fertilisants. Cette nouvelle approche a pour avantage de réduire la quantité de fertilisants utilisée et de minimiser les risques de pollution,

Le présent travail consiste à préparer des hydrogels poly (N-hydroxyméthylacrylamide -co- acide acrylique) chargés en fertilisants tels que le nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) et /ou le nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) in situ par polymérisation radicalaire, utilisant le persulfate de potassium et le N, N'-méthylènebisacrylamide comme initiateur et agent réticulant, respectivement. L'insertion du fertilisant au sein de la matrice polymérique a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le suivi cinétique de libération du fertilisant des hydrogels chargés en fonction de la composition en fertilisants a été entrepris. Les résultats de cette étude ont montré d'une part, que la quantité du fertilisant  $NH_4NO_3$  augmente avec la composition massique en  $NH_4NO_3$  et d'autre part, que la quantité de  $KNO_3$  augmente jusqu'à 20% en  $KNO_3$  puis diminue. Le mécanisme de libération du fertilisant ainsi que les coefficients de diffusion ont été déterminés selon le modèle mathématique de Korsmeyer-Peppas.

**Mots-clés** : Hydrogel, agent réticulant, gonflement, fertilisant, libération contrôlée.

## 1. INTRODUCTION

Les hydrogels sont connus comme étant des matériaux polymères tridimensionnels susceptibles de retenir de grandes quantités d'eau [1]. Un paramètre important à prendre en considération est le degré de gonflement d'un réseau hydrophile en milieu aqueux et qui peut substantiellement changer les propriétés du polymère. La sensibilité des hydrogels aux stimulants de leur environnement, tels que le champ magnétique ou électrique, le pH et la température, leur confère une grande diversité d'applications [2-3].

L'objectif de ce travail est d'une part, l'élaboration d'hydrogels chargés en fertilisants tels que nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) et /ou nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) et d'autre part, l'évaluation de leurs potentiels en tant que systèmes à libération contrôlée de fertilisants.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Matériaux

N-hydroxyméthylacrylamide (NHMA) (48 % en masse, Fluka) et l'acide acrylique (AA) (98 %, Fluka) ont été utilisés sans distillation préalable. Le nitrate de potassium ( $KNO_3$ ) et le nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ) ont été utilisés comme fertilisants.

### 2.2. Synthèse des hydrogels chargés

La synthèse des hydrogels poly (N-hydroxyméthylacrylamide -co- acide acrylique)/fertilisants [P (NHMA-AA<sub>x</sub>)] (x=96 mole % en acide acrylique), à différentes compositions en fertilisants (10, 20 et 30 % en



masse) à été réalisé in situ par polymérisation radicalaire.

### 2.3. Libération du fertilisant

La cinétique de libération du fertilisant à partir des hydrogels, consiste à placer un morceau d'hydrogel chargé de masse connue (0,1g) dans 100 ml d'eau bidistillée. La conductivité de la solution est mesurée, à différents intervalles de temps avec un conductimètre et la quantité du fertilisant libérée est déduite à partir de la courbe d'étalonnage.

## 3. RESULTATS ET SISCOSSION

### 3.1. FTIR

Le spectre FTIR de l'hydrogel P (NHMA-AA96)/KNO<sub>3</sub> est porté à la figure 1. L'incorporation de KNO<sub>3</sub> dans la matrice polymérique est mise en évidence par la présence d'une band intense vers 1384 cm<sup>-1</sup>, assignée aux ions nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

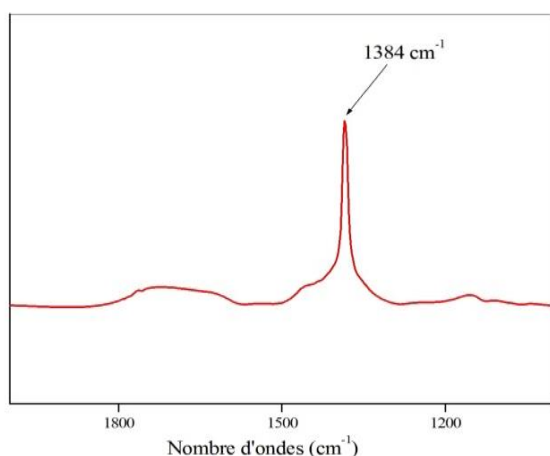


Figure 1: Spectre FTIR de l'hydrogel P (NHMA-AA96)/KNO<sub>3</sub> dans la région 2000-1000 cm<sup>-1</sup>. [KNO<sub>3</sub>] = 20 %.

### 3.2. Cinétique de libération du fertilisant

#### 3.2.1 - Influence de la composition en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Sur la figure 2, est représentée, pour chaque concentration de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (10, 20 et 30 % en masse), la variation du taux de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> libéré en fonction du temps. Il apparaît clairement que le taux de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> libéré augmente avec la composition en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. En effet, l'augmentation de la charge en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> dans le polymère pourrait faciliter la relaxation des chaînes macromoléculaires, entraînant ainsi une diffusion des molécules d'eau plus importante et par conséquent, la quantité de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> libérée sera plus élevée.

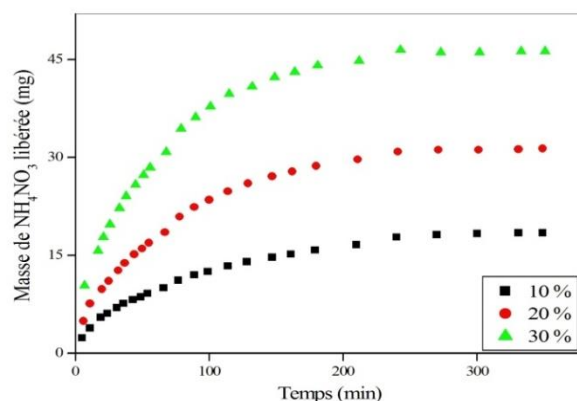


Figure 2: Influence de la composition en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sur la cinétique de libération du fertilisant de l'hydrogel chargé P (NHMA-AA96)/ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

#### 3.2.2. Influence de la composition en KNO<sub>3</sub>

Nous avons également examiné l'influence de la concentration de KNO<sub>3</sub> sur la capacité de libération de KNO<sub>3</sub> du copolymère P (NHMA-AA96)/KNO<sub>3</sub>, comme illustré à la figure 3. Le taux de KNO<sub>3</sub> libéré croît jusqu'à 20 % en KNO<sub>3</sub>, puis diminue. Dans le premier cas, plus la charge initiale en fertilisant est importante, plus la diffusion de l'eau dans la matrice est accélérée, traduisant ainsi une quantité de KNO<sub>3</sub> libérée plus importante. Néanmoins, la diminution du taux de KNO<sub>3</sub> libéré, observée au-delà de 20 %, pourrait être à l'origine de la présence d'interactions de type liaison hydrogène entre le doublet libre de l'atome d'oxygène de KNO<sub>3</sub> et le groupement hydroxyle de l'acide acrylique.

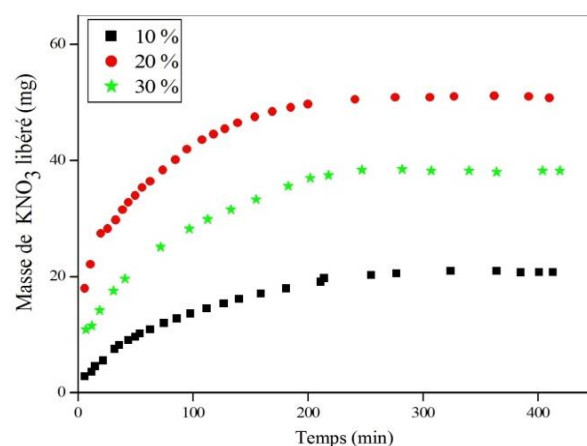


Figure 3: Influence de la composition en KNO<sub>3</sub> sur la cinétique de libération du fertilisant de l'hydrogel chargé P (NHMA-AA96)/ KNO<sub>3</sub>.

### 3.3. Processus de libération du fertilisant

Les valeurs de l'exposant  $n$ , regroupées dans le tableau 1, indiquent que  $n$  diminue de 0,54 à 0,49 et de 0,58 à 0,37 quand les compositions de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et de  $\text{KNO}_3$  augmentent de 10 à 30 % dans les copolymères P (NHMA-AA96)/  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et P (NHMA-AA96)/ $\text{KNO}_3$ , respectivement. Ceci indique que le mécanisme de diffusion du fertilisant bascule de non-Fickien à Fickien.

La valeur du coefficient de diffusion  $D$  croît avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dans P (NHMA-AA96)/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ceci suggère l'augmentation de la vitesse de relaxation des chaînes du réseau, facilitant ainsi la diffusion de l'eau dans la matrice. Par conséquent, la vitesse de diffusion de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sera augmentée.

Quand la composition de  $\text{KNO}_3$  augmente de 10 à 20 % dans le copolymère chargé P (NHMA-AA96)/ $\text{KNO}_3$ , le coefficient de diffusion croît jusqu'à 20 % puis diminue. Ceci reflète que la diffusion de  $\text{KNO}_3$  est accélérée pour l'hydrogel chargé à 20 % en  $\text{KNO}_3$ .

Tableau 1: Valeurs de  $n$  et du coefficient diffusion  $D$  des hydrogels P (NHMA- AA96)/fertilisant.

$\text{KNO}_3$ (%)	$n$	$D \times 10^4$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Mécanisme
10	0,58	5,81	Anormal
20	0,29	8,90	Fickien
30	0,37	7,51	Fickien

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (%)	$n$	$D \times 10^4$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Mécanisme
10	0,54	3,93	Anormal
20	0,53	4,76	Anormal
30	0,49	5,61	Fickien

### Conclusion

Les hydrogels poly (N-hydroxyméthylacrylamide -co- acide acrylique)/fertilisants ont été synthétisés in situ par polymérisation radicalaire.

L'étude cinétique de libération du fertilisant  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et/ou  $\text{KNO}_3$  des hydrogels chargés en fertilisant a montré que la capacité de libération du fertilisant est affectée par la composition en fertilisants.

Le mécanisme de diffusion des fertilisants  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et  $\text{KNO}_3$  bascule de non-Fickien à Fickien.

En conclusion, ces hydrogels pourraient être des candidats potentiels dans le domaine agricole.

### References

- 1- Qu X, Wirsén A, Albertsson A (2000) Novel pH-Sensitive chitosan hydrogels: swelling behavior and states of water, *Polymer*, 41: 4589-4598.
- 2- Rathanon J, Nantharak R, Supaporn L, Boonjira R, Uthai W, Gareth R, Metha R (2015) Smart carboxymethylchitosan hydrogels crosslinked with poly (N-isopropylacrylamide) and poly (acrylic acid) for controlled drug release, *Polym Test*, 42:26-36.
3. Hoffman AS, (2002) Hydrogels for biomedical applications, *Adv Drug Deliv Rev*, 43: 3-12.

## IMPACT OF COMPATIBILIZER AND ABS TYPE ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PC/ABS BLEND

Debbah Ismahane<sup>1,2</sup>, Krache Rachida<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Saad dahlab Blida 1

<sup>2</sup> LMPMP, Faculty of Technology, University of Ferhat Abbas setif 1

Email :debbah.isma@gmail.

### Résumé :

polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blend is considered one of the most important commercial engineering polymer blends because it combines the desirable benefits of PC and ABS, As a result, the PC/ABS blend has replaced PC over the past few decades, becoming the best-selling and most widely used polymer blend. For that, the objective of the work is to improve the properties and the compatibility of PC/ABS blend using a low level of compatibilizing agent. Blends based on PC and two types of ABS with different levels of styrene, acrylonitrile and butadiene were butadiene were used. The effectiveness of the compatibilizer and the type of ABS was examined by mechanical, thermal and morphological tests. It was shown that the compatibilizer had in general beneficial effects on the whole properties of PC/ABS blends, and that the optimal amount of compatibilizer depends on the ABS type.

**Mots-clés :** PC/ABS blend, Compatibilizer, Mechanical properties, DSC.

## LIQUID HYDROCARBON FRACTIONS FROM VACUUM CRACKING OF POLYMER WASTE AS FEEDSTOCK OF ENGINE FUELS

**Souad Hammadou née Mesdour<sup>a</sup>**, Djamila Boufadès<sup>a</sup>, Hassina Boussak<sup>b</sup>, Hafsa Benmabrouka<sup>a</sup>, Anissa Moussiden<sup>a,c</sup>, Soraya Demim, Linda Loucif seiad, Dahou Meriem<sup>a</sup>, Omar Kaddour<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Petrochemical Synthesis Laboratory, FHC, M'hamed Bougara University, Boumerdes, Algeria;*

<sup>b</sup>*Coatings Laboratory, Materials and Environment, University M'hamed Bougara – Boumerde;*

<sup>c</sup>*Research Unit in Environmental Analysis and Technology Development, Center for Scientific and Technical Research in Physical-Chemistry Analysis (UR-ADTE/CRAPC), Tipaza, Algeria;*

Email : s.hammadou@univ-boumerdes.dz

**Abstract:** Chemical recycling offers the possibility of liquefying polymeric waste and using it as fuel oils as substitutes for petro-distillate fractions. In this study, vacuum cracking of a real mixture of polyethylene plastic wastes was performed to obtain a liquid oil. The main of the present study was to identify the optimal conditions to obtain maximum yields of the liquid fraction and to experimentally measure basic characteristic parameters of pyrolytic obtaining oils. As results, the optimal conditions to achieve maximum yield about 86.68% of liquid-oil were at 430°C and 670 mmHg, with 6.86% of gas fractions and 6.46% of residues. The physical and chemical properties of pyrolytic oils are affected by the temperature increasing due to the presence of hydrogenation and dehydrogenation reactions. Also, the chromatography data allowed to determine, by simulated distillation, the potential of liquid fuel, which was composed by paraffinic (49,489%) and olefin hydrocarbons (50,511%) with a carbon chain from C<sub>8</sub> to C<sub>27</sub> in the temperature range of 180-340°C. It was proved that a mixture of a 10 % of liquid-oil obtained from polymer cracking and 15% of petro-diesel composed of a 5% (v/v) meet the normative requirements of fuel quality standards.

**Mots-clés :** cracking; density; diesel; liquid fraction; plastic waste

---

## Elaboration and Characterization of a Mixture of Gum Arabic (GA) with Poly(Vinyl Alcohol)

H. Bourara\*<sup>1,2</sup>, M. Ghellache<sup>1</sup>, A.I. Siniane<sup>1</sup>, K. Zeggagh<sup>1</sup>, S. Atia<sup>1</sup>, Z. Benabdelghani<sup>1</sup>.

1 : Laboratory of Macromolecular Synthesis and Thio-Organic Macromolecular, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumedienne (USTHB), BP 32, El Alia, Algiers 16111, Algeria.

2: Higher School of Food Sciences and Agrifood Industries (ESSAIA), Av. Ahmed Hamidouche, Oued Smar Algiers 16150, Algeria.

\*email : [bourara\\_hana89@hotmail.fr](mailto:bourara_hana89@hotmail.fr) / [bourara@essaia.dz](mailto:bourara@essaia.dz)

**Abstract:** This work focuses on the study of the mixture of gum arabic (GA) collected from *Acacia senegal* with polyvinyl alcohol (PVA) to prepare a series of biodegradable films of different compositions by casting and drying method. The study of film properties was carried out by UV- visible spectrophotometry, Attenuated Total Reflectance (ATR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy. UV-visible spectra showed that the films are transparent and have a UV-barrier property. In addition, the films exhibit inter/ intramolecular hydrogen bridges as evidenced by analysis of infrared spectra. These interactions were confirmed, by DSC, by the increase of the intensity of the pic of fusion. TGA curves ensured the improvement of thermal stability of films when the GA is added. Furthermore, the XRD spectra revealed that GA is amorphous while the PVA is semi-crystallin and all the obtained films are amorphous. Moreover, phase changes were observed for PVA/GA films from the optical microscope.

**Keywords:** Poly(vinyl alcohol), Gum Arabic, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (ATR).

## EFFECT OF DHMAI ON THE FLEXURAL STRENGTH OF AN EXPERIMENTAL DENTAL RESIN

F.Z. CHERCHALI <sup>1,2,\*</sup>, M. MOUZALI <sup>1</sup>, J.B. TOMMASINO <sup>2</sup>, D. SEUX <sup>2</sup>, B. GROSGOGEAT <sup>2</sup>.

1 : Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux, Application à l'Environnement (LEPCMAE),  
Faculté de Chimie, USTHB, Algérie.

2 : Laboratoire des Multimatériaux et interfaces, UMR CNRS 5615, Université Lyon1, Villeurbanne, France.

\* E-mail : [cherchalifatimaz@gmail.com](mailto:cherchalifatimaz@gmail.com)

**Abstract** — Dental composites are currently the most widely used aesthetic reconstructions in the direct technique. However, these coronal restorative materials are subject to degradation mechanisms that limit their longevity. They are subject on the one hand to strong bacterial adhesion and on the other hand to the volume contraction that occurs during light polymerization leading to the formation of a marginal gap at the tooth-material interface. The latter leads to bacterial infiltration causing inflammation of the pulp and secondary caries until the restoration fails.

To improve the longevity of dental composites. A new approach is applied which consists in using antibacterial monomers capable of co-polymerizing with the methacrylate monomers of dental resins. These immobile monomers in the resinous phase have an antibacterial action without release.

Our work focuses on the development of a new antibacterial dental composite without altering its mechanical properties. For this purpose, an antibacterial monomer based on quaternary ammonium: DimethylHexadecylMethacryloxyethyl Ammonium Iodide (DHMAI) was synthesized and characterized by Nuclear Magnetic Resonance NMR and by mass spectrometry. DHMAI was then incorporated at different concentrations into a dental composite based on bisphenol A glycidyl methacrylate and triethylene glycol dimethacrylate (BISGMA/TEGDMA). We have chosen the flexural strength, an important mechanical property, to optimize its effective concentration.

[1] Cherchali FZ, Mouzali M, Tommasino JB, Decoret D, Attik N, Aboulleil H, Seux D, Grosogeat B. Effectiveness of the DHMAI monomer in the development of an antibacterial dental composite. *Dent Mater.* 2017 Dec; 33(12):1381-1391

[2] Wang H, Wang S, Cheng L, Jiang Y, Melo MAS, Weir MD, et al. Novel dental composite with capability to suppress cariogenic species and promote non-cariogenic species in oral biofilms. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2019;94:587-96.

# List of participants

- AOUAK TAIEB
- BAIT NADIA
- BAKOURI HICHEM
- BELKHAM NOUR ELHOUDA
- BENDIDDOUCHE DJAZIA
- BENZAADI SOFIANE
- BENHACINE FAYÇAL
- BENHALIMA TAYEB
- BENZEMRA NASSEIBA
- BENZERAFA ASMA
- BERBAR YASSINE
- BETRAOUI AMINA
- BOUAKAZ BOUBKEUR SEDDIK
- BOUCHAKOUR MOUHAMED
- BOUIDER BADIAA
- BOUNABI LEILA
- BOURARA HANA
- BOUZOUIA FATIH
- CHAABANE NAZIHA
- CHAOUI SALIHA
- CHEREFI NABILA
- CHERCHALI FATMA ZOHRA
- CHIBOUB NAWAL
- DAHOUN ABDESSELAM
- DAOUD LOUBNA
- DEBAH ISMAHANE
- DERIOUCHE YAZID
- DJAHNIT LEILA
- GHAZOUL TAHIR
- GHEBACHE ZOHRA
- HEMMADI MERIEM HOUDA
- HEMMADOU SOAUD
- HAMOUDI LAMRAOUI
- IDRES CELIA
- LOUNIS FERIEL
- LOUZRI FATMA
- MEDDAHI KHALIDA
- OUAAD KAMEL
- SAAD SAOUD FAIROUZ
- SADOON OUNISSA
- SADI AMINA
- SERAY MANEL
- TOURKMEN NAILA
- TOUZOUT ZINEB
- UZUNLU Sinan
- YKENE ZOHRA
- ZAABAL MOUFIDA
- ZERGUINE NARIMANE
- ZERGUI HAFIDA

© Faculté de chimie, 2022

ISBN : 978-9931-9849-2-4

Dépôt Légal : 07/2022





## Organisers



## Sponsors



978-9931-9849-2-4