



## Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ) (Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal ( $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ))

I. Ismi\*, H. Elaidi, E. H. Rifi, A. Lebkiri, A. Skalli

Laboratoire de Synthèse Organique et Procédés d'Extraction, Département de Chimie ; Faculté des sciences ; Université Ibn Tofail; Kénitra; Maroc.

Received 26 July 2014; Revised 12 February 2015; Accepted 12 February 2015.

\*Corresponding Author. E-mail: [ilham123ismi@yahoo.com](mailto:ilham123ismi@yahoo.com)

### Abstract

The present work is to study the swelling behavior of sodium polyacrylate (PANa) in powder form in aqueous solution. The principal experimental results show that the swell ratio ( $Q_{eq}$ ) of this polymer depends on several parameters (the presence of metal, the change ion-cons, the temperature, the pH of medium ...). Indeed, in the presence of distilled water only the polymer is capable of retaining its macromolecular chains between more than 300 times its weight in water. This value decreases with increasing concentration of the supernatant solution of the salt or of the metal. As cons,  $Q_{eq}$  values increases with less acid pH ( $Q_{eq}=229$  at pH=7) and with the increasing temperature ( $Q_{eq}=313$  at  $T=70^\circ\text{C}$ ).

**Keywords:** Superabsorbent polymer, sodium polyacrylate, copper, silver, chromium.

### Résumé

Le présent travail consiste à étudier le comportement de gonflement du polyacrylate de sodium (PANa) sous forme de poudre en solution aqueuse. Les principaux résultats expérimentaux montrent que le taux de gonflement ( $Q_{eq}$ ) de ce polymère dépend de plusieurs paramètres (la présence de métal, le changement de contre-ion, la température, le pH de milieu,...). En effet, en présence d'eau distillée seule, le polymère est capable de retenir entre ses chaînes macromoléculaires plus de 300 fois sa masse en eau. Cette valeur diminue avec l'accroissement de la concentration de la solution surnageante en sel ou bien en métal. Par contre, les valeurs de  $Q_{eq}$  augmentent avec des pH moins acides ( $Q_{eq}=229$  à pH=7), ainsi qu'avec l'accroissement de la température ( $Q_{eq}=313$  à  $T=70^\circ\text{C}$ ).

**Mots clés :** Polymère superabsorbant, polyacrylate de sodium, cuivre, argent, chrome.

### Introduction

Les polymères superabsorbants sont des polyélectrolites, qui forment un gel au contact de l'eau. Les superabsorbants acryliques, copolymères d'acides acrylique et d'acrylate de sodium réticulés, sont des particules solides capables d'absorber, en quelques dizaines de secondes, jusqu'à 1000 fois sa masse en eau. Le gonflement est la propriété la plus importante des polymères superabsorbants [1]. Il résulte de l'affinité du polymère pour l'eau. Placés dans un excès d'eau, les polymères superabsorbants composés de polyélectrolites réticulés gonflent et forment des hydrogels en conservant leurs propriétés mécaniques en raison des liaisons pontales interchaînes. Le volume d'eau absorbé par le gel est étroitement lié au taux de réticulation des chaînes polymériques [2,3]. Les données bibliographiques [1,4] montrent que les paramètres du liquide gonflant sont comme le pH, la température, la force ionique et la composition de la solution dans laquelle est immergé le gel, affectent directement le volume et l'aspect du gel. Compte tenu de ces propriétés, ces polymères ont connu un champ d'application très vaste [5-11]. Les applications des hydrogels sont nombreuses et suscitent un grand intérêt. En effet, Leurs caractéristiques physico-chimiques [12] exceptionnelles leur permettent des applications

pharmaceutiques [13] et biomédicales [14], notamment dans l'administration de médicaments (dans des nanosphères [15-16], ou nanocapsules, par voie orale ou voie transdermique...). On les retrouve également dans la lutte contre les brûlures cutanées. Aussi, ils sont couramment utilisés pour une large gamme d'application dans les essais cliniques de la médecine expérimentale (ingénierie tissulaire [17-24], immobilisation cellulaire [25], la séparation de biomolécules ou de cellules, l'utilisation de matériaux "barrière" pour réguler les adhérences biologiques [26-28]). Beaucoup d'autres applications des polymères superabsorbants peuvent être énumérées, telle la fabrication de neige artificielle (le polymère prend un aspect floconneux après absorption de l'eau), l'utilisation en agriculture [29] (rétention de l'eau au voisinage des plants) ou encore le contrôle de l'humidité. Ils sont employés comme absorbant de liquides dans des garnitures de couches pour bébés, les produits d'hygiène féminine. Les polymères peuvent être chargés de colorants, ce qui permet des effets décoratifs très variés. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

L'objectif de ce travail concerne l'étude du comportement de gonflement d'un polymère superabsorbant, à savoir le polyacrylate de sodium sous forme de poudre au contact des solutions aqueuses en absence et en présence de métal, et la détermination des facteurs influençant son gonflement.

### 1. Matériau étudié

Les matériaux utilisés dans ce travail, sont des polymères à base du polyacrylate de sodium. Ils sont des superabsorbants qui se présentent sous forme de grains fins de couleur blanche, commercialisés sous le nom : Poudre de polyacrylate de sodium, sous la référence : Model numéro SNN560-011, fournis par la société Henan CXH Purity Industrial And Trading Co., Ltd. D'origine : Henan, la Chine (continent).

### 2. Mesure du taux de gonflement

Une masse de 0.035 g des grains de PANa a été immergée dans un excès de solution aqueuse à température ambiante jusqu'à ce que le gel atteigne son gonflement maximal [30]. Le gel résultant a été filtré sous vide puis pesé. Le taux de gonflement de PANa donné par la relation suivante :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(m_g - m_s)}{m_s}$$

$Q_{\text{éq}}$  est le taux de gonflement mesuré en grammes d'eau par gramme d'échantillon superabsorbant sec;  $m_s$  et  $m_g$  sont les masses de l'échantillon sec et échantillon gonflé, respectivement.

### 3. Résultats expérimentaux et discussion

L'objectif de ce travail est de déterminer la quantité d'eau absorbée par le polyacrylate de sodium en fonction des paramètres physico-chimiques liés au liquide gonflant. Plusieurs paramètres ont été étudiés : présence de cations métalliques, la force ionique du milieu, le pH, la température.

#### 3.1. Taux de gonflement en absence de cations métalliques

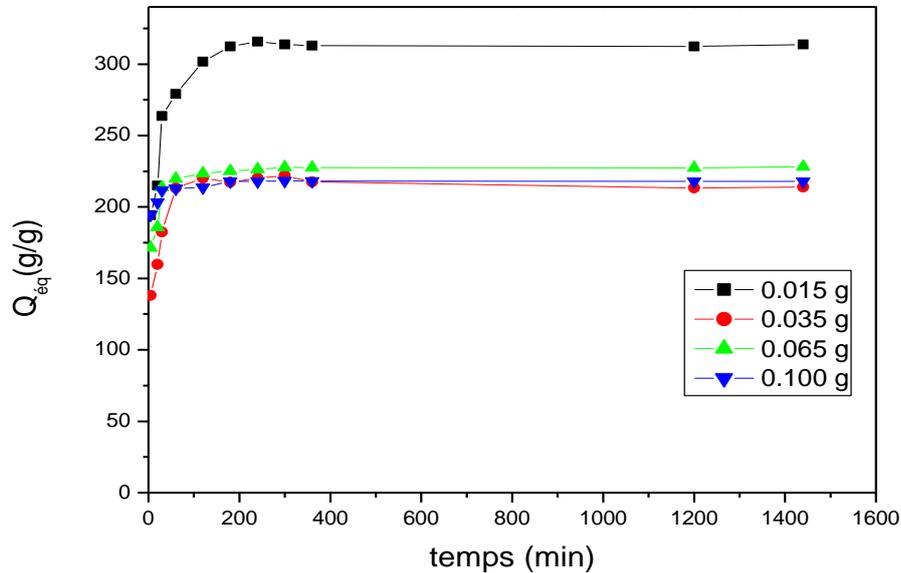
##### 3.1.1. Cinétiques de gonflement du PA-Na dans l'eau distillée

Quatre échantillons de PA-Na de masses différentes ( $m_1 = 0.015$  g,  $m_2 = 0.035$  g,  $m_3 = 0.065$  g,  $m_4 = 0.100$  g) ont été placés chacun dans un bécher de 200 ml contenant 100 ml d'eau distillée. Le taux de gonflement a été mesuré selon le protocole expérimental suivant : le polymère a été préalablement introduit dans un sachet préparé à base de papier filtre de masse connue et fermé par un fil. Cette opération permet de faciliter les pesées du polymère en fonction du temps.

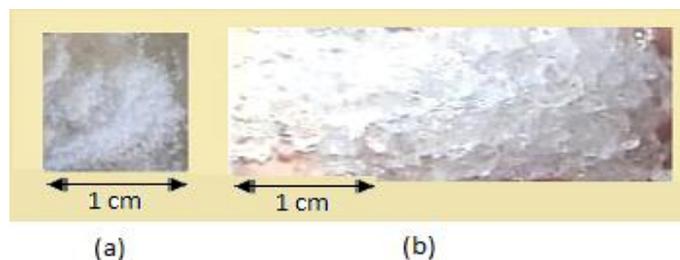
L'évolution du taux de gonflement du gel en fonction du temps pour les différents systèmes est montrée sur la figure (1). On observe au début de l'expérience une absorption importante d'eau par le polymère. Un palier significatif de l'équilibre de gonflement est atteint après 2H de contact des quatre échantillons avec l'eau distillée. Le taux de gonflement maximal est d'environ  $Q_{\text{éq}} = 313$  g/g pour l'échantillon de masse  $m = 0.015$  g et à voisin de  $Q_{\text{éq}} = 214$  g/g pour des masses importantes en polymère (0.035, 0.065 et 0.100 g).

La polymérisation et la réticulation sont deux facteurs importants : elles permettent de jouer sur la surface spécifique du polymère et donc sur sa vitesse et le taux d'absorption. Ainsi, dans des travaux antérieurs [4], nous avons étudié le gonflement du polyacrylate de sodium sous forme de bille dont la structure est hautement réticulée. Les résultats obtenus montrent que ce polymère absorbe très lentement de faible quantité d'eau. En effet, une masse de 0.035 g conduit à un taux de gonflement maximal de 159 g/g. Alors que dans les mêmes conditions expérimentales la même quantité de poudre permet d'obtenir un taux de gonflement maximal de 214g/g. La figure (2) illustre le changement observé au niveau de la configuration du gel qui prend un aspect

dilaté. Les forces motrices expliquant l'absorption de l'eau par le PANa sont principalement la différence de la pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur du gel (milieu ionique à l'intérieur du polymère, milieu neutre à l'extérieur), l'eau a donc tendance à migrer vers le polymère pour équilibrer la pression osmotique, une fois chargées négativement, les chaînes se repoussent entre elles : le polymère se déplie et le matériau gonfle.



**Figure 1** : Evolution du taux de gonflement du polymère PA-Na dans l'eau distillée en fonction du temps de contact.



**Figure 2** : Photo de PA-Na (a) sec, (b) totalement hydraté.

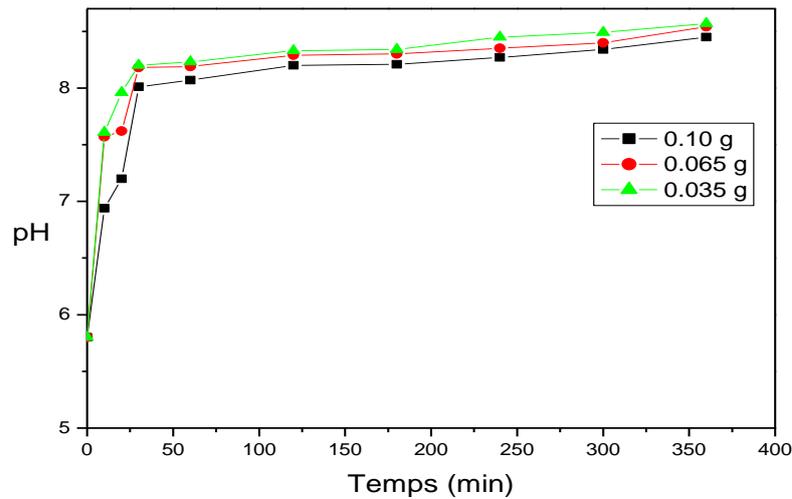
Pour visualiser le réarrangement acido-basique des gels avec le liquide surnageant au cours du gonflement, nous avons représenté sur la figure (3) les variations du pH de la solution aqueuse en fonction du temps pour trois masses différentes 0.1 , 0.035 et 0.065 g.

Nous pouvons observer un accroissement rapide des valeurs de pH de la solution surnageante de 5.8 à environ 8.30 pour les trois masses du polymère, suivie d'un accroissement plus lent pour atteindre un palier. On constate que le polymère s'équilibre avec la solution surnageante en consommant les protons  $H^+$  et en libérant les ions  $Na^+$  selon la réaction suivante :

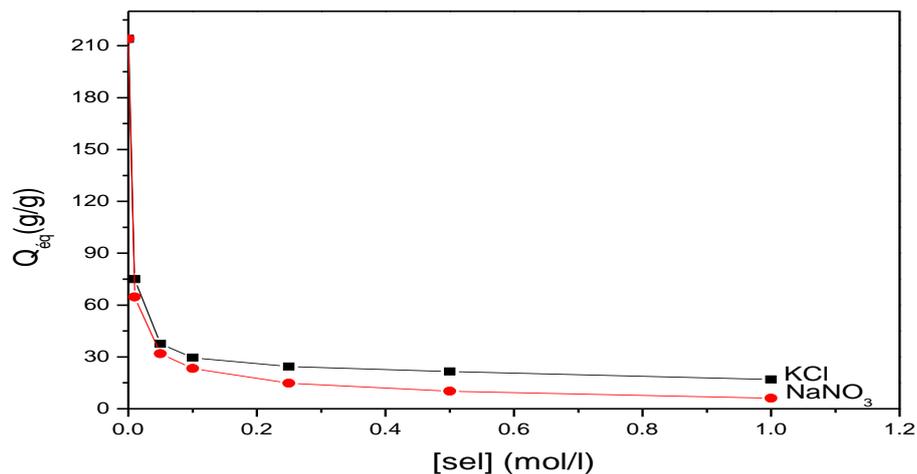


### 3.1.2. Effet du sel de fond

Des solutions de  $NaNO_3$  et de  $KCl$  de concentrations allant de 0.01 à 1M ont été préparées. Dans chaque solution nous avons introduit une quantité de polymère sec de masse égale 0.035 g. Les taux de gonflements du polymère ont été mesurés après 6 heures de contact à des concentrations différentes de  $NaNO_3$  et de  $KCl$ . La figure (4) montre une variation du taux de gonflement du gel en fonction de la teneur de la solution aqueuse en sel. Il apparaît d'après ces données expérimentales que la quantité d'eau absorbé dans le réseau macromoléculaire est affectée par la présence du sel dans la solution surnageante. Elle est d'autant plus que la concentration en sel est élevée. En effet, le taux de gonflement passe de 214 g/g en absence du sel (eau distillée) à 6.14 et 17 g/g, respectivement, en présence de de  $NaNO_3$  de  $KCl$ .



**Figure 3** : Evolution du pH de la solution au cours du gonflement de PA-Na dans l'eau distillée en fonction du temps de contact.



**Figure 4** : Variation du taux de gonflement du gel en présence de sel.

Cette diminution peut être expliquée par l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  entre les chaînes polymériques provoquant de ce fait un effet d'écran sur les groupes carboxylates ce qui réduit l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives ( $-\text{COO}^-$ ). On outre, l'apport des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  au système peut provoquer une réticulation du réseau macromoléculaire. D'autre part, l'effet d'osmose due à la différence de concentration entre le milieu interne du polymères et le milieu extérieure contenant l'eau chargée de sel empêche l'eau de pénétrer dans le réseau macromoléculaire : le polymères absorbe moins d'eau chargée de sels qu'il n'absorbe d'eau pure.

### 3.1.3. Effet du pH

Des solutions aqueuses à différent pH ont été préparées par ajout de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . Dans chacune des solutions nous avons placé un échantillon de polymère de masse égale à 0.035 g. Ensuite, les gels résultants ont été filtrés puis pesés. L'effet de pH est traduit par la courbe représentée sur la figure (5). On constate d'après ces données expérimentales qu'aux pH très acide (pH voisin de 1) nous obtenons des gels non chargés avec un faible taux de gonflement  $Q_{\text{ég}}$  qui tend vers une valeur voisine de 2,5. Dans le cas inverse, l'accroissement du pH jusqu'à une valeur de 7 augmente l'ionisation du gel, la valeur du taux de gonflement est plus élevée, elle est presque 120 fois plus importante ( $Q_{\text{ég}} = 298 \text{ g/g}$ ). Le même phénomène a été observé dans les mêmes conditions expérimentales avec d'autres polymères [1,3].

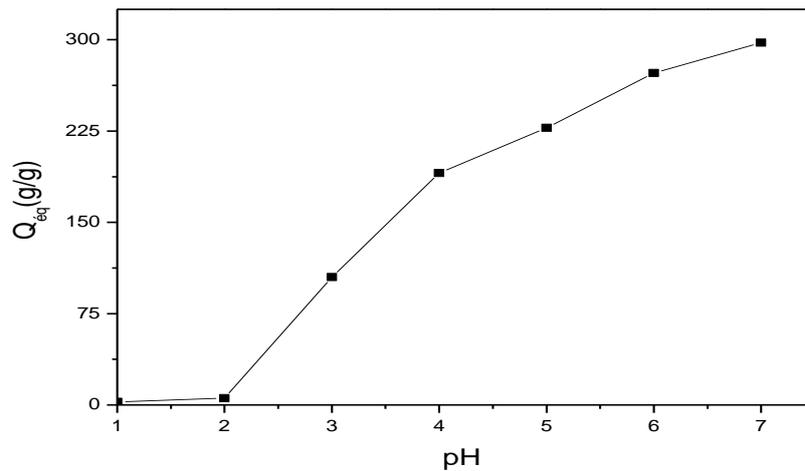


Figure 5 : Influence du pH du milieu sur le gonflement du polymère.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'accroissement de la valeur du pH entraîne l'augmentation du nombre de fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de nature électrostatique entre les sites chargés qui deviennent plus flexibles et favorisant d'avantage l'expansion du réseau polymérique, qui se traduit par une augmentation du taux de gonflement.

### 3.1.4. Influence de la température

Des quantités de gel égal à 0.035 g ont plongées chacune dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée. Les expériences ont été réalisées à différentes températures : 25, 40, et 70°C, et sous agitation. L'augmentation du poids du gel a été suivie en fonction du temps. La figure (6) représente les variations du taux de gonflement du polymère à différentes valeurs de température en fonction du temps. D'après les courbes obtenues, nous constatons que le taux de gonflement du gel est d'autant plus important que la température soit élevée. En effet, L'accroissement de la température peut affecter les propriétés élastiques des chaînes macromoléculaires. Ces dernières, sous l'effet de la température peuvent se dilater et absorber de ce fait des quantités importantes d'eau :  $Q_{eq}$  passe de 214 à 313 g/g en passant de 25°C à 70°C.

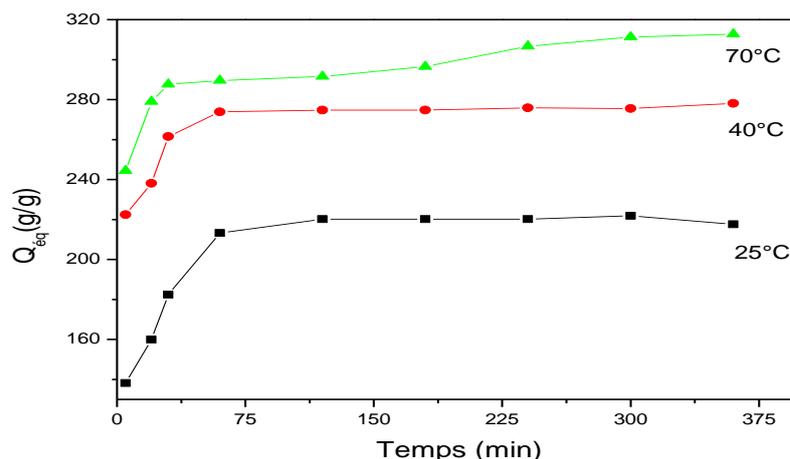


Figure 6 : Effet de la température sur le gonflement du polymère en fonction du temps de contact.

## 3.2. Effet de la présence d'ions métallique sur le taux de gonflement du gel

### 3.2.1. Influence de la concentration des ions $Cu^{2+}$

Des solutions de  $Cu^{2+}$  ont été préparées à différentes concentrations allant de 5 à 1000 ppm. Dans chaque solution nous avons introduit une quantité de polymère sec de masse égale 0.035 g. Les expériences sont

réalisées à température 25°C et pression atmosphérique sous agitation. Les résultats obtenus au cours de ces expériences sont représentés dans la figure (7).

On remarque que le taux de gonflement diminue lorsqu'on augmente la concentration des ions  $Cu^{2+}$  dans le liquide surnageant. En effet, le taux de gonflement du gel dans une solution de cuivre à 250 ppm est plus que 3 fois moins important par rapport à celui obtenu dans les mêmes conditions expérimentales dans l'eau distillée sans métal. Cette diminution peut être due à l'insertion des ions de  $Cu^{2+}$  qui provoque une réticulation supplémentaire des chaînes macromoléculaire et l'élimination des molécules d'eau hors du réseau polymériques.

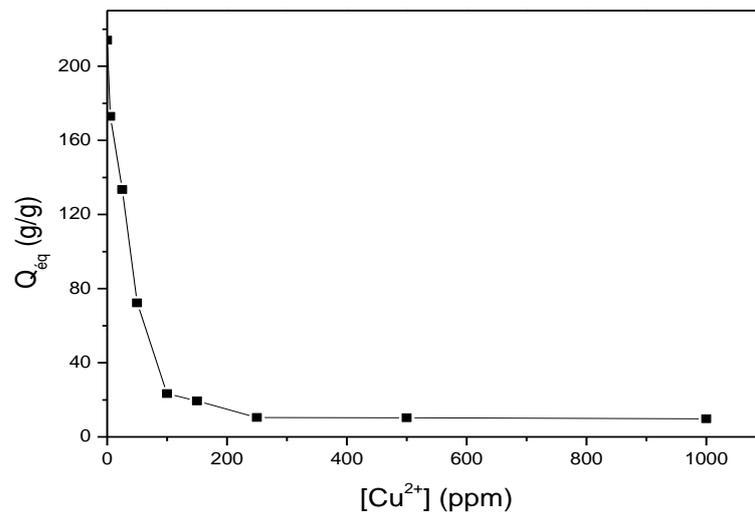


Figure 7 : Influence de la concentration des ions  $Cu^{2+}$  sur le taux de gonflement du PANa.

### 3.2.2. Effet de la valence métallique

Des quantités de polymère sec voisines de 0.035 g sont agitées chacune dans 100 ml d'une solution de  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$  ou  $Cr^{3+}$  de concentration égale à 1000 ppm, et à pH = 5.

Une fois l'équilibre est atteint, la solution aqueuse est filtrée. Le gel chargé en métal est pesé pour déterminer le poids permettant l'accès au calcul du taux de gonflement. Les expériences sont réalisées à des intervalles de temps réguliers. Les valeurs du taux de gonflement ( $Q_{eq}$ ) en fonction du temps pour les trois métaux ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ ) sont représentés sur la figure (8).

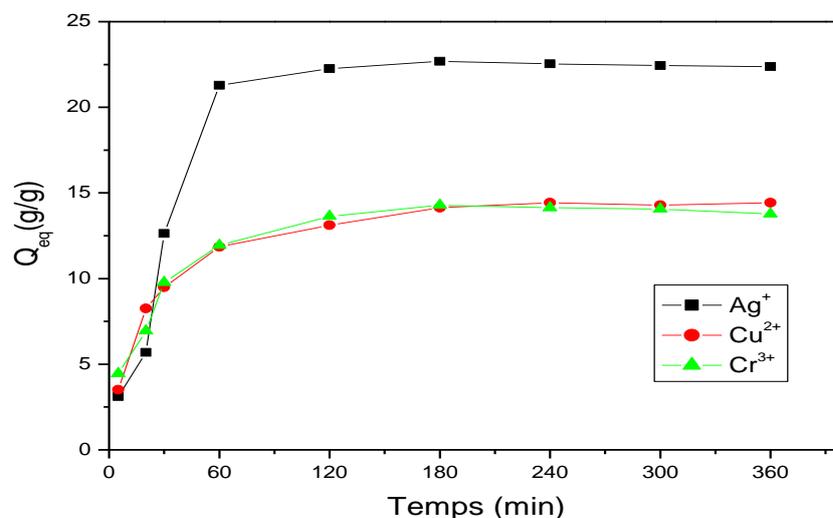


Figure 8 : Effet de la valence métallique sur le taux de gonflement du polymère en fonction du temps de contact.

Les cations divalents et trivalents ont un effet plus marqué sur la quantité d'eau absorbée par le polymère que celui observé avec les cations monovalents. En effet, en plus de l'effet d'écran, s'ajoute la possibilité de complexation des groupes carboxylates. La formation des complexes intermoléculaires entraîne une réticulation supplémentaire du réseau polymérique et empêchant l'expansion de celui-ci, le taux de gonflement enregistré en présence des cations divalents et trivalents est 15 fois moins important par rapport à celui mesuré en absence des cations métalliques ( $Q_{eq} \approx 14$ ), alors qu'il est 10 fois moins élevé en présence des cations monovalents,  $Q_{eq}$  voisin de 22.37.

### 3.3. Etude comparative

Des études similaires ont été trouvées dans la littérature :

- El'yashevich G. K. et coll [31] ont étudié l'effet du pH sur le comportement du Polyacrylate de sodium. Ils ont montré qu'à des pH fortement acide le gel se dégonfle.
- Kipcak S. K. et coll [32] ont examiné l'effet de la température imposée au liquide gonflant sur le comportement du polyacrylate de sodium. Ils ont également montré que le taux de gonflement du support polymérique accroît avec l'accroissement de la température.
- Wei D. et coll [33] ont constaté que le taux de gonflement du Polyacrylate de sodium diminue en utilisant des masses importantes en polymère.

### Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La quantité d'eau retenue par le polymère diminue avec l'accroissement de la concentration du sel. En effet, les cations  $Na^+$  et  $K^+$  peuvent s'insérer entre les macromolécules et réduire les répulsions de natures électrostatiques entre les groupes carboxylates et par conséquent la capacité de gonflement du gel.
- L'accroissement des valeurs du pH entraîne l'augmentation du nombre des fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de natures électrostatiques entre sites chargées deviennent de plus en plus significatives. Ceci favorise la pénétration de l'eau dans le gel et augmente son taux de gonflement.
- Une haute température favorise l'éloignement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres et augmente de ce fait les capacités de gonflement du gel qui passe de 214 à 313g/g, respectivement, à 25°C et 70°C.
- La présence des ions métalliques provoque une chute du taux de gonflement du gel. Cet effet est plus accentué en présence de cations divalents et trivalents. Ces derniers peuvent former des complexes interchaines avec les groupes carboxylates empêchant ainsi l'expansion du réseau polymérique.

### References

1. Lee C. K., Diesendruck C. E., Lu E., Pickett A. N., May P. A., Moore J. S., Braun P. V., *Macromolecules*, 47 (8) (2014) 2690–2694.
2. Khan S., Ranjha N. M., *Polym. Bull.*, (2014), DOI 10.1007/s00289-014-1178-2.
3. Rifi E. H., Brunette J. P., Leroy J. F. M., *Phys. Chem. News*, 9 (2003) 116-121
4. Ismi I., Rifi E. H., Elaidi H., Lebkiri A., Marzak S., *ScienceLib*, 5 (2013).
5. Dimonie D., Petrache M., Trusca R., Vasile E., Dinescu S. M., Fierascu R. C., *Dig. J. Nanomat. Biostr.*, 8 (1) (2013) 11-24.
6. Bekiari V., Lianos P., *Global NEST Journal*, 12 (3) (2010) 262-269.
7. Wua G., Bao X., Zhao S., Wu J., Han A., Ye Q., *Food Chemistry*, 126 (2011) 646–654.
8. Vera-Avila L. E., Márquez-Lira B. P., Villanueva M., Covarrubias R., Zelada G., *Talanta*, 88 (2012) 553-560.
9. Rifi E. H., Lakkis D., Leroy J. F. M., *C. R. Chimie*, 8 (2005) 917-921.
10. Reddy N. N., Murali Y., Varaprasad K., Ravindra S., Vimala K., Raju K. M., *Inter. Conf. Adva. Polymer Technology*, (2010) 83.
11. Mechtcherine V., Reinhardt H-W., "Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction: State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP (RILEM State-of-the-Art Reports)", (Book 2), Springer; 2012 edition (2014).
12. Tsuda T., Mochizuki E., Kishida S., Iwasaki K., Tsunashima K., Kawabata S., *Journal Plos One*, 9 (3) (2014) doi: 10.1371/journal.pone.0091193.
13. Ladola M. K., *World Journal of Pharmaceutical Research*, 3 (5) (2014) 297.
14. Caló E., Khutoryanskiy V. V., *European Polymer Journal* (2014) doi:10.1016/j.eurpolymj. 2014.11.024.
15. Ma W., Xu A., Ying J., Li B., Jin Y., *J. Biomed. Nanotechnol* 11 (2015) 1193.
16. Arya A. K., Kumar L., Pokharia D., Tripathi K., *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3(4) (2008) 221.

17. Nicodemus G. D., Bryant S. J., *Tissue Eng.* 14 (2008) 149.
18. Lee K. Y., Mooney D. J., *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1869.
19. Drury J. L., Mooney D. J., *Biomaterials*, 24 (24) (2003) 4337.
20. Hou Q. P., De Bank P. A., Shakesheff K. M., *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1915.
21. Nuttelman C. R., Rice M. A., Rydholm A. E., Salinas C. N., Shah D. N., Anseth K. S., *Prog. Polym. Sci.*, 33 (2008) 167.
22. Tan H., Gong Y., Lao L., Mao Z., Gao C., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 1961.
23. Awad H. A., Wickham M. Q., Leddy H. A., Gimble J. M., Guilak F., *Biomaterials*, 25 (2004) 3211.
24. Saito K., Sjeodin A., Sandau C. D., Davis M. D., Nakazawa H., Matsuki Y., Patterson Jr. B. D. G., *Chemosphere*, 57 (2004) 373.
25. Kuo K., Ma P. K., *MRS Proceedings*, (2000) 662.
26. Martin I., Obradovic B., Treppo S., Grodzinsky A. J., Langer R., Freed L. E., Vunjak-Novakovic G., *Biorheology*, 37 (2000) 141.
27. Stoichet M. S., Li R. H., White M. L., Winn S. R., *Biotech. Bioeng.* 50 (374) (1996) 24.
28. Aubin H., Nichol J. W., Hutson C. B., Bae H., Sieminski A. L., Cropek D. M., Akhyari P., Khademhosseini A., *Biomaterials*, 31(27) (2010) 6941.
29. Parvathy P. C., Jyothi A. N., John K. S., Sreekumar J., *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42 (11) (2014) 1610.
30. Liu M., Guo T., *J. App. Poly. Sci.*, 82, (2001) 1515.
31. El'yashevich G. K., Bel'nikovich N. G., Vesneboloskaya S. A., *J. Poly. sci. Serie A*, 51 (5) (2009) 550.
32. Kipcak A. S., Ismail O., Doymaz I., Piskin S., *Journal of Chemistry*, (2014), doi.org/10.1155/2014/281063.
33. Wei D., He N., Zhao j., Wang Z., *Poly.-Plast. Tech. Eng.*, (2014), DOI: 10.1080/03602559.2014.974191.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>