

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE
CADI AYYAD UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 642

Ecole doctorale : Végétal, Animal, Aliment, Mer, Environnement (VAAME)

Ingénierie et Innovation Technologique des Systèmes et des procédés (InnovTech)

Spécialité : *Chimie macromoléculaire - Biopolymères et Matériaux biosourcés*

Chimie des matériaux polymères et environnement

Laboratoire : *UR1268 BIA, INRAE, F-44316 Nantes, France*

Innovative Materials for Energy and Sustainable Development (IMED-Lab)

Par

Ahmed Yassine BOUSSIF

Préparation de Nouveaux Matériaux super-absorbants à base de cellulose et de biopolymères pour des applications en agriculture

Thèse présentée et soutenue à Marrakech, le 08/09/2025

Rapporteurs avant soutenance :

Dr Tatiana BUDTOVA
Pr Sami BOUFI

HDR ; Ecole nationale supérieure des mines/ Paris
PES ; Faculté des sciences/ Sfax

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (<i>à préciser après la soutenance</i>)
Rapporteurs :	Dr Tatiana BUDTOVA Pr Sami BOUFI	HDR ; Ecole nationale supérieure des mines/ Paris PES ; Faculté des sciences/ Sfax

Examineurs :	Pr Patricia BERTONCINI Pr Khalid DRAOUI	HDR ; UFR Sciences et Techniques/ Nantes PES ; Université Abdelmalek Essaâdi /Tetouan
--------------	--	--

Dir. de thèse :	Dr Bernard CATHALA	HDR ; INRAE /Nantes
Co-dir. de thèse :	Pr Hamid KADDAMI	PES ; Université Cadi Ayyad / Marrakech

Invité(s)

Dr Celine MOREAU
Pr Larbi BELACHEMI

Ingénieure de recherche INRAE/ Nantes
PES ; Université Cadi Ayyad / Marrakech

Titre : Préparation de Nouveaux Matériaux super-absorbants à base de cellulose et de biopolymères pour des applications en agriculture

Mots clés : Eau, Superabsorbant, hydrogel, biopolymère, absorption, cellulose

Résumé : La pénurie des ressources en eau représente un défi majeur dans les régions méditerranéennes, et spécifiquement pour le secteur agricole, nécessitant l'adoption de stratégies d'irrigation plus efficaces afin de réduire le stress hydrique des cultures. Les polymères superabsorbants (SAPs), une classe de matériaux polymériques dotés de réseaux tridimensionnels, possèdent une capacité remarquable à absorber et retenir de grandes quantités d'eau. En agriculture, ils jouent un rôle clé dans la rétention d'eau, l'amélioration de l'humidité du sol, la promotion de la croissance des plantes et l'optimisation de la gestion de l'eau.

Toutefois, les SAPs disponibles sur le marché sont majoritairement d'origine synthétique, issus de sources pétrochimiques telles que l'acide acrylique et/ou l'acrylamide. Dans ce contexte, cette thèse vise à développer des hydrogels superabsorbants à partir de matières premières naturelles, allant de SAPs hybrides incorporant une fraction biosourcée dans une matrice de source pétrochimique à des SAPs entièrement d'origine naturelle, tout en maintenant des performances d'absorption comparables à celles des polymères synthétiques. Ce travail s'inscrit également dans une stratégie de valorisation des déchets agricoles régionaux, et notamment ceux issus du bananier. Pour cela, plusieurs voies de synthèse ont été explorées :

- la polymérisation radicalaire pour obtenir des SAPs hybrides à base de poly (acide acrylique-co-itaconique) et de dialdéhyde cellulose (SA-DAC),
- la synthèse de SAPs hybrides à base de poly (acide acrylique) et de pectine (SA-PC),
- et la réticulation chimique par la réaction de base de Schiff pour élaborer des SAPs entièrement biosourcés à partir de chitine carboxyméthylée et de cellulose dialdéhyde (Cm-chitine/DAC).

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation physico-chimique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermogravimétrique (ATG), et par analyses rhéologiques. Ces superabsorbants ont été soumis à une étude des propriétés de gonflement dans différentes solutions. Les résultats ont confirmé le succès des différentes synthèses. Les performances de gonflement se sont révélées très prometteuses : le SAP SA-DAC 5 % a montré une capacité d'absorption de 1240 g/g avec 20 % de matière biosourcée ; le SAP SA-PC 33 % a atteint environ 1160 g/g avec 33 % de matière biosourcée ; enfin, le SAP 100 % biosourcé Cm-Chitine 45min (75%) / DAC-1eq (25%), a présenté une capacité d'absorption d'environ 630 g/g.

Titre : Preparation of New Super-absorbent materials based on cellulose and biopolymers for agricultural applications

Mots clés : Water, superabsorbent, hydrogel, biopolymer, absorption, cellulose

Abstract : The scarcity of water resources represents a major challenge in Mediterranean regions, particularly for the agricultural sector, requiring the adoption of more efficient irrigation strategies to reduce crop water stress. Superabsorbent polymers (SAPs), a class of polymeric materials with three-dimensional networks, demonstrate a remarkable capacity to absorb and retain large quantities of water. In agriculture, they play a key role in water retention, improving soil moisture, promoting plant growth, and optimizing water management. However, most SAPs available on the market are synthetic, derived from petrochemical sources such as acrylic acid and/or acrylamide. In this context, this thesis aims to develop superabsorbent hydrogels from natural raw materials, ranging from hybrid SAPs incorporating a bio-based fraction to fully bio-based SAPs, while maintaining absorption performances comparable to those of synthetic polymers. This work also contributes to the valorization of agricultural waste, particularly that derived from banana plants. To achieve this, several synthetic routes were explored:

- radical polymerization to obtain hybrid SAPs based on poly (acrylic acid-co-itaconic acid) and dialdehyde cellulose (SA-DAC),
- synthesis of hybrid SAPs based on poly(acrylic acid) and pectin (SA-PC),
- and chemical cross-linking by the Schiff base reaction to develop fully bio-based SAPs from carboxymethyl chitin and dialdehyde cellulose (Cm-chitin/DAC).

The materials obtained were characterized using various physic-chemical techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), rheological analyses, and swelling studies in different media. The results confirmed the success of the different syntheses. The swelling properties proved very promising: SAP SA-DAC 5% showed an absorption capacity of 1240 g/g with 20% bio-based content; SAP SA-PC 33% reached approximately 1160 g/g with 33% bio-based content; finally, the 100% bio-based SAP Cm-Chitin 45min (75%) / DAC-1eq (25%) showed an absorption capacity of around 630 g/g.