



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: **Physique des Polymères**

Par :

M^{me} BENDAHMA Yasmina Houda épouse DIB

Sur le thème

Etude de la Rétention des Colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques.

Application à la Dépollution des Eaux Usées.

Soutenue publiquement le 14 / 02 /2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^f BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Univ. Tlemcen	Président du jury
M ^f BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} RAHAL Majda	Professeur	Univ. SBA	Examinatrice
M ^{me} BEDJAOUI Lamia	Professeur	Univ. Tlemcen	Examinatrice
M ^{me} HAMDACHE Fatima	Professeur	Univ. USTO. Oran	Examinatrice
M ^f BENOSMANE Abdelhakim	MCA	Univ. Tlemcen	Examineur

LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR LES MACROMOLECULES
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Réseaux&Gels au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je commence par remercier le bon DIEU qui m'a donné la force pour terminer ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur Tewfik BOUCHAOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir confiée ce sujet de recherche et pour avoir encadré cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur BOUSSAID Abdelhak, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury ainsi que mes examinateurs : M^{me} RAHAL Majda, Professeur à l'Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes; M^{me} BEDJAOUI Lamia, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen; M^{me} HAMDACHE Fatima, Professeur à l'université USTO Oran, et M^r Mr BENOSMANE Abdelhakim MCA à l'Université de Tlemcen.

Tous mes remerciements à Madame BENJAROU née MERAD MERIEM, Professeur au Département De Chimie Faculté Des Sciences Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir donné de son temps, de son savoir et ses nombreux encouragements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr Salah Hamri, Docteur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour son aide et ses encouragements.

Mes remerciements vont aussi à ma famille don mon cher époux ma belle-famille et mes amies, qui m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ: "وَاخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا" صدق الله العظيم

Sommaire

Sommaire	i
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Etude bibliographique	6
I- Rappel sur les colorants	6
1. Généralités	6
2. Définition.....	6
3. Structure chimique des colorants	6
4. Classification des colorants.....	8
Classification Chimique	8
Classification Tinctoriale	9
5. Toxicité des colorants	10
6. Pollution de l'eau	11
7. Traitement des eaux usées	12
7.1- Traitement biologique	12
7.2- Traitement chimique.....	12
7.3- Traitement physique	13
8. L'adsorption	13
8.1- Généralité.....	13
8.2- Adsorption et adsorbant.....	13
8.3 Application de l'adsorption	14
II- Rappel sur les Polymères	14
1. Introduction.....	14
2. Définition de polymère	15
3. Classification des polymères	15
3.1- Selon l'origine	15
3.2- Selon les propriétés.....	15
4. Architecture des polymères.....	16
4.1. Polymères linéaires	16
4.2. Polymères ramifiés.....	16

4.3. Polymères réticulés	17
5. Synthèse des polymères	17
5.1. Polymérisation en chaînes	18
5.2. Polymérisation par étapes	19
6. Taux de réticulation	20
7. Réseau Réticulé.....	20
8. Les propriétés des Polymères	20
8.1. Propriétés thermiques.....	20
8.2. Propriétés électriques	21
8.3. Propriété mécanique.....	21
9. Gels et Hydrogels.....	22
9.1. Gel.....	22
9.2. Hydrogels.....	23
Références.....	24
Chapitre II : Etude expérimentale de la rétention de colorants par des réseaux de polymères acryliques PHEMA.....	29
<i>A : Etude de gonflement et de dégonflement de réseaux de polymères PHEMA dans des solutions aqueuses colorées</i>	29
1. Introduction.....	29
2. Elaboration des réseaux de polymères.....	29
3. Préparation des solutions colorées	31
3.1. L'Eosine Y.....	31
3.2. Le Vert de Malachite	32
4. Etude de la rétention de colorants par le réseau de polymères PHEMA.....	33
4.1. Cinétique de gonflement du réseau PHEMA dans les solutions colorées par l'éosine Y	33
4.2. Cinétique de dégonflement de PHEMA (0,5%HDDA) à l'air libre.....	34
4.3.Rétention de l'Eosine Y par le réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA).....	36
4.4. Cinétique de gonflement du réseau PHEMA dans les solutions colorées par le Vert de Malachite.....	37
4.5. Cinétique de dégonflement de PHEMA (0,5%HDDA) à l'air libre.....	37

4.6. Rétention du Vert de Malachite par le réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA)	38
4.7. Variation du taux de gonflement avec la variation du taux de l'agent réticulant (HDDA)	39
B : Analyse spectrale des solutions et des réseaux utilisés	42
1. Introduction.....	42
2. La spectrophotométrie UV-Visible.....	42
3. Dispositif et mécanisme	43
4. Résultats expérimentaux	44
4.1. Spectre UV-Visible des solutions colorées par l'éosine Y après gonflement	44
4.2. Spectre UV-Visible des réseaux de PHEMA colorée par l'éosine Y	45
4.3. L'absorbance des solutions colorées par l'Eosine Y avant et après l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux polymérique PHEMA	46
4.4. Spectres UV- Visible des solutions colorées par le Vert de Malachite	47
4.4.1. Solutions utilisées par PHEMA (0,1% HDDA)	47
4.4.2. Solutions utilisées par PHEMA (0,25% HDDA)	48
4.4.3. Solutions utilisées par PHEMA (0,5% HDDA)	48
4.5.L'absorbance des solutions colorées par le Vert de Malachite avant et après l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux polymérique PHEMA.....	49
5. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	51
6. Résultats expérimentaux	52
6.1. Spectre infrarouge de réseau de polymère réticulé PHEMA pure.....	52
6.2. Spectre infrarouge du réseau PHEMA (0,5% HDDA) coloré par l'Eosine Y	53
6.3. Spectre infrarouge du réseau PHEMA (0,5% HDDA) coloré par le Vert de Malachie	54
7. Conclusion	56
Annexe : Spectre Infrarouge des colorants Eosine Y et le Vert de Malachite	58
Références	59

Chapitre III : Exploitation théorique des résultats expérimentaux avec le modèle de Fick	63
1. Introduction.....	63
2. Diffusion de la matière.....	63
3. Modèle théorique de Fick	64
4. Exploitation des résultats expérimentaux	66
4.1. Modèle théorique	66
4.2. Résultats et discussions.....	67
4.2.1 Réseau de polymère réticulé PHEMA et colorant Eosine Y	67
4.2.2 Réseau de polymère réticulé PHEMA et colorant Vert de Malachite.....	70
5. Paramètre de solubilité et la solubilité.....	76
5.1. Paramètre de solubilité d’Hildebrand	76
5.2. Paramètre de solubilité d’Hansen	77
5.3. Modèle de Fedors.....	77
5.4. Calcul des paramètres de solubilités	78
5.5. Interprétation des résultats de calculs des paramètres de solubilités	82
6. La solubilité	82
6.1. Calcul de la solubilité des constituants	83
6.2. Interprétation des résultats	83
7. Conclusion	84
Références	85
Chapitre IV : Modélisation moléculaire	88
<i>A : Modélisation moléculaire</i>	88
1. Introduction.....	88
2. Mécanique Quantique	88
3. Mécanique Moléculaire	88
3.1. Champ de force	89
3.2. Minimisation de l’énergie	90
4. Dynamique Moléculaire.....	90
5. Docking Moléculaire : « Amarrage Moléculaire ».....	90
<i>B : Etude conformationnelle résultats et discussion</i>	91

1. Introduction.....	91
2. Modèle de calcul.....	91
3. Optimisation de l'énergie de la géométrie.....	92
4. Représentation des molécules utilisées.....	93
4.1. Réseaux de polymère PHEMA et colorants utilisés en deux dimensions ..	93
4.2. Réseau de Polymère PHEMA et colorants utilisés en trois dimensions.....	94
5. Interactions entre réseau de polymère PHEMA et Eosine Y.....	94
6. Interactions entre réseau de polymère PHEMA et Vert de Malachite.....	97
7. Conclusion	99
Références	100
Conclusion générale	102
<i>Annexe I : les distances entre les molécules d'oxygènes (O) de l'Eosine Y et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA</i>	105
<i>Annexe II : les distances entre les atomes de Brome (Br) de l'Eosine Y et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA</i>	106
<i>Annexe III : les distances entre les atomes d'azote (N) du Vert de Malachite et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA.....</i>	107
Communications et Publication	109

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau joue un rôle essentiel dans le développement économique et social. C'est un élément classé depuis toujours comme une source de vie et une richesse irremplaçable [1].

Lorsque l'homme utilise l'eau, il en rejette une partie dans l'environnement. Cette eau appelée eau usée (ou polluée) peut contenir différents polluants [2].

Ces systèmes polluants, peuvent devenir une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [3].

La présence de matières colorantes dans les eaux usées est due principalement par les rejets des industries textiles, causant ainsi un problème environnemental. Plusieurs méthodes de traitement sont utilisées dans le traitement de ces eaux usées [4-7].

Les polymères sont devenus des matériaux familiers. Ils constituent la principale composante de matière plastique, des fibres textiles et des biomatériaux.

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales grâce à leurs diverses propriétés telles que la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux.

Les polymères peuvent être utilisés dans le traitement des eaux usées. Plusieurs recherches s'intéressent à l'utilisation des polymères comme matériaux d'adsorption ou de rétention des colorants dispersés dans les eaux polluées [8-10].

Le travail de thèse de doctorat a été fait dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des sciences, Université Abou-Bekr-Belkad de Tlemcen (Algérie). L'étude conformationnelle a été faite en collaboration avec le Laboratoire des Substances Naturelles et Bioactives de Tlemcen (Algérie): il consiste en l'étude de la rétention de molécules polluantes (colorants) par des réseaux

de polymères (PolyHEMA). Ce travail fait suite aux différents travaux de recherches entrepris au sein de l'équipe Gels et Réseaux [11-16].

Notre travail est intitulé « Etude de la rétention de molécules colorantes dans des réseaux de polymères acryliques. Application à la dépollution des eaux usées ».

Le travail de thèse de doctorat consiste en l'élaboration des réseaux de polymères acryliques réticulés hydrophiles Poly (HEMA). Les réseaux de polymères obtenus sont caractérisés par gonflement en faisant varier quelques paramètres tels le taux de réticulation du réseau de polymère et la nature des colorants dissous dans l'eau. L'exploitation des résultats expérimentaux est corrélée par une étude conformationnelle d'un modèle simplifié de réseau de polymère / colorant.

Le travail présenté dans ce manuscrit est présenté en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** consiste en une étude bibliographique présentant en premier une définition sur les colorants, leurs classifications, la toxicité et leurs influences sur l'environnement. En second, des généralités sur les polymères, leurs synthèses et leurs propriétés.
- **Le deuxième chapitre** présente la méthode de synthèse d'un réseau de polymère Poly (Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) (PHEMA) par photo-polymérisation, ensuite on présente le comportement de ce matériau polymérique dans des solutions d'eaux colorées. Les solutions colorées sont ensuite analysées et caractérisées par les techniques de spectroscopie Ultra-Violet et Infra-Rouge.
- **Le troisième chapitre** décrit une étude comparative entre les résultats de gonflement expérimentaux et les résultats théoriques calculés par le modèle de diffusion de Fick.
- **Le quatrième chapitre** présente une étude conformationnelle d'un modèle de réseau de polymère/ colorant par un programme de Docking USCF Chimera utilisant un champ de force AMBERff03.r1. Il est généralement utilisé par les biologistes et les biochimistes [17,18]. Un programme Chem Draw permet de dessiner des modèles de réseaux de polymères réticulés et les molécules de colorants utilisés par le programme de calcul Chimera.

Références :

- [1] : S. Khaoulani, « Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} ». Thèse de Doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale, (2015).
- [2] : S.Moulin et al, « Traitement des eaux usées ». Ecole Normale. Centre d'Enseignement et de Recherches sur l'Environnement et la Société. www.environnement.ens.fr, (2013).
- [3] : A.Benosman. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. . Magistère. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen (2011).
- [4] : W. Lemlikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitations ». Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2012).
- [5] : P.V. Nidheesh et al. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197 (2018) 210-227.
- [6] : Fan Hu et al. Poly (*N*-vinyl imidazole) Gel-filled Membrane Adsorbers for Highly Efficient Removal of Dyes from Water. *Journal of Chromatography A*
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.075>.
- [7] : A.P. d. Oliveira et al. Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown Kromkgt dye. *Bioresource Technology Reports* 2 .92–99 (2018).
- [8] :K.Varaprasad et al. Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. *Carbohydrate Polymers* 164. 186–194 (2017).
- [9] : E.N.Zare et al. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/ dyes: A review. *Environmental Research* 162. 173–195 (2018).
- [10] : K.Rahimi et al. Preparation of nanoparticle-modified polymeric adsorbent using wastage fuzzes of mechanized carpet and its application in dye from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 178. 373-383(2018).
- [11] : T. Bouchaour , Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen. (2003).

- [12] : T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91.1. (2004).
- [13] : B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.*, 273 66. (2008).
- [14] : B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen. (2009).
- [15] : K.E. Boudraâ, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen. (2010).
- [16] : S. Hamri, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen. (2009).
- [17] : N.B. Bolshette et al. Protein folding and misfolding in the neurodegenerative disorders: A review. *Revue neurologique* 170. 151- 161. (2014).
- [18] : S.F.Ahmad et al. Pathogens constancy, harbinger of nosocomial infection cum identification of resistant genes and drug designing. *Computational Biology and Chemistry* 74. 347–359. (2018).

Chapitre I :
Etude bibliographique

I. Rappels sur les colorants :

1- Généralités :

L'histoire des colorants se distingue par deux périodes :

Pendant la première période, nous ne connaissons que des colorants naturels. Les colorants utilisés furent, pendant très longtemps d'origine végétale, animale et minérale. Ils étaient peu nombreux, dont les plus importants sont : l'indigo pour les bleus ; la garance, l'orseille, la cochenille et la vénérable pourpre antique pour les rouges, bruns ; la gaude, le safran pour les jaunes et le campêche pour les noirs [1].

Dans la deuxième période, l'industrie des colorants synthétiques commençait en 1856, quand le chimiste anglais W.H.Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu le premier colorant synthétique qu'il appela «mauve» (aniline, colorant basique) [2].

2- Définition :

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [3].

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères ou cahier de charges afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (les détergents) et aux attaques microbiennes [4]. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

3- Structure chimique des colorants :

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (300 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés **chromophores**, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. Donc le groupement chromophore représente la partie responsable de la couleur du composé. Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements **auxochromes** couplés aux groupements chromophores, donc la couleur devient plus intense ou bien elle change. Le groupement auxochrome représente donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. La matière colorante contient aussi un groupe solubilisant, pour améliorer sa solubilité, il peut être ainsi appliqué en milieu aqueux [5-7].

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores et auxochromes (Tableau-01-) [8].

-I-Tableau-01- : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

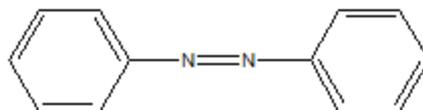
4- Classification des colorants :

Les principes de classification des colorants sont basés sur les structures chimiques des colorants et sur les méthodes d'application aux différents substrats.

Classification chimique : La classification chimique des colorants repose sur la nature du groupe chromophore. Elle présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes [9].

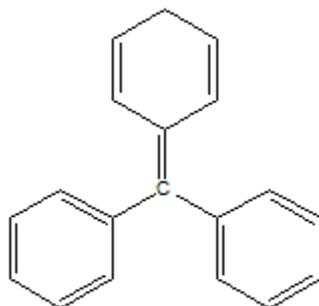
- *Colorants azoïques* :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement chromophore azoïque (N=N) au sein de la molécule, reliant deux noyaux benzéniques. Suivant le nombre de chromophores azoïques présents dans la molécule nous distinguons le mono azoïque, le diazoïque et le polyazoïque.



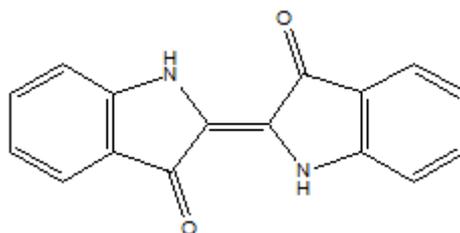
- *Les colorants triphénylméthanés* :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. nous retrouvons cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. nous les retrouvons également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



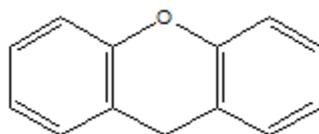
- *Colorants indigoïdes :*

Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Le plus importants des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans.



- *Colorants xanthènes :*

Les colorants xanthènes sont dotés d'une intense fluorescence : le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont utilisés comme colorants pour le textile, l'impression cosmétique et aussi en biologie pour colorer les cellules.



Classification tinctoriale : Le classement par domaine d'application présente un intérêt pour le teinturier. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant, son affinité pour différents fibres et sur la nature de fixation. Les colorants sont répertoriés comme colorants ioniques (anioniques ou cationiques), comme colorants de types réactifs ou encore de type directs [10,11].

- *Colorants réactifs* :

Les colorants réactifs contiennent des groupements chromophores issus essentiellement des familles azoïques et anthraquinoniques. Leurs structures impliquent la formation de liens covalents entre le substrat et l'espèce colorante. Solubles dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture du coton, la laine et les polyamides.

- *Colorants directs* :

Ces colorants sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils présentent une affinité élevée pour les fibres cellulosiques. Leur application sur le substrat s'effectue en une seule étape, sans réactifs mordants.

- *Colorants anioniques (acides)* :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. Ces colorants présentent une bonne affinité aux fibres textiles et permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres textiles modifiées (nylon, polyamide).

- *Colorants cationiques (basiques)* :

Ils sont solubles dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques ; ils forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

5- Toxicité des colorants :

Les rejets des différentes industries, chargées en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. La toxicité et la très faible biodégradabilité de ces colorants peuvent être liées à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans différents mécanismes naturels existant dans la faune et la flore (destruction d'une catégorie de poisson, de micro-organismes...; inhibition de la croissance des

végétaux aquatiques,...). La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur des mammifères. En outre, de nombreux colorants, sont connus pour subir une dégradation biologique ou photochimique une fois qu'ils atteignent l'environnement aquatique. Les produits de dégradation peuvent être plus nocifs et persistants que le composé-mère. Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés connus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxiques pour un large spectre d'insectes [12, 13].

6- Pollution de l'eau :

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération [14]. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [15]. La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine [14].

- *sources industrielles* : elles constituent les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Ces rejets industriels peuvent causer des pollutions organiques (industrie agroalimentaire, papeteries), chimiques (tannerie, usine textiles) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques) [15].
- *sources agricoles* : ce type de pollution provient des engrais des pesticides répandus dans les sols. Cette source s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé [15].
- *sources urbaines* : résultants de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques et artisanales ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines.

7- Traitement des eaux usées :

Des quantités importantes de polluants organiques tels que les colorants sont rejetés, par les différentes industries, dans l'environnement. Il est indispensable dans le cadre du développement durable et de la protection de l'environnement, de fournir la quantité nécessaire d'eau à la consommation domestique et industrielle et de recycler dans la mesure du possible les eaux polluées enfin limiter les rejets polluants dans l'environnement. Ces problèmes de pollution peuvent être réduits par des procédés de traitement biologique, chimique et physique

7.1- Traitement biologique :

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble, tels que les sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques [16].

7.2- Traitement chimique :

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en

améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées) [16].

7.3- Traitement physique :

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration sur membranes, la flottation, l'extraction, et l'adsorption. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré [16].

8- L'adsorption :

8.1- Généralités :

L'adsorption est l'une des méthodes utilisées pour le traitement de l'eau polluée par des rejets textiles contenant des molécules colorantes. Cette méthode d'adsorption gagne de plus en plus d'attention pour son fonctionnement facile et sa capacité à séparer des composés chimiques. [17,18].

L'adsorption est un traitement physico-chimique des eaux usées, elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des liquides dans des domaines variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications pharmaceutiques et environnementales [19, 20].

8.2- Adsorption et adsorbants :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel un mélange de fluides multi-composants est fixé à la surface d'un adsorbant solide pour former des attaches via une liaison physique ou chimique [21].

Nous appelons généralement l'adsorbat le matériau retiré de la phase liquide (la molécule qui s'adsorbe) et l'adsorbant la substance qui fournit la surface solide sur lequel s'adsorbe la molécule [22, 23].

8.3- Application de l'adsorption :

De nombreuses applications techniques de l'adsorption, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faibles concentration par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs, ou saveur désagréables, voire toxicité [17].

Parmi les applications industrielles nous citerons :

La décoloration des jus sucrés, la purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales, traitement des eaux usées, le séchage, la purification et la désodorisation des gaz [17].

II. Rappels sur les polymères :

1- Introduction :

Les polymères sont une classe de matériaux comprenant de nombreuses petites molécules (appelé monomères) qui peuvent être liées ensemble pour former de longues chaînes. Un polymère typique peut comprendre des dizaines de milliers de monomères. En raison de leur grande taille, les polymères sont classés comme des macromolécules [24].

La synthèse du matériau polymérique et la caractérisation des propriétés physico-chimiques constitue un aspect important de la science des polymères. Les polymères sont devenus des matériaux familiers, nous les rencontrons de plus en plus dans notre vie quotidienne. Ils constituent la principale composante des matières plastiques, des fibres textiles naturelles et synthétiques, des biomatériaux, etc... [25].

L'utilisation de ces matériaux révolutionnaires suscite une explosion dans la recherche de polymères depuis la fin de la deuxième guerre jusqu'à nos jours [26, 27]. Inégalée dans la diversité de leurs propriétés, les polymères tels que le coton, la laine, le caoutchouc, le téflon, et tous les plastiques sont utilisés dans

presque toutes les industries. Les polymères naturels et synthétiques peuvent être produits avec un large éventail de rigidité, résistance à la chaleur, la densité, et même les prix [24].

2- Définition de polymères:

Un polymère est une macromolécule, c'est-à-dire une grande molécule pouvant contenir plusieurs milliers, voire des dizaines de millions d'atomes. Ces molécules sont constituées d'un enchainement de motifs. Elles sont synthétisées à partir d'un ou plusieurs monomères qui en s'additionnant, vont pouvoir former des macromolécules ou polymères [28]

3- Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres:

3.1- Selon l'origine:

Nous pouvons classer les polymères en trois groupes :

- *Les polymères naturels* : nous sommes entourés de polymères naturels, tels que la cellulose le caoutchouc et les résines ;
- *Les polymères artificiels* : dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [29].
- *Les polymères synthétiques* : produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [29].

3.2- Selon les propriétés :

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte que l'on distingue trois grandes familles [29] : *les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères*

-Les thermoplastiques : sont malléables et fusibles à températures élevées. Les plus courants sont le polyéthylène, le plexiglas, les textiles de type nylon. Chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent [30].

-Les thermodurcissables : se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines

phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatils accompagnés de résidus carbonisés [30].

-Les élastomères : ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenter leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [31].

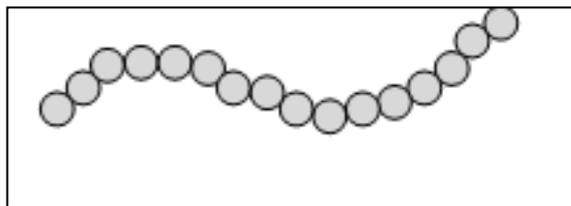
4- Architecture des polymères:

Les polymères peuvent être sous forme de chaînes ou aussi à molécules réticulées [32]

4.1 Polymères linéaires :

Ils sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autre groupe d'atomes (groupement phényle).

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; et ne forment pas de réseaux tridimensionnels stables ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique [Figure-01-].

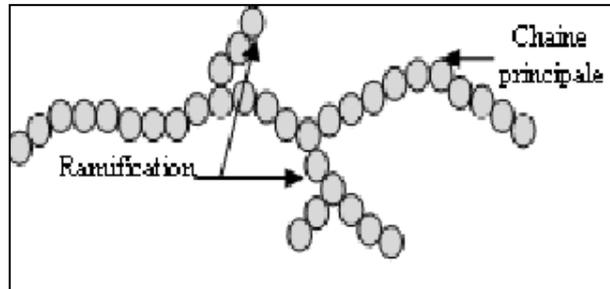


-I-Figure -01- : Polymère à molécules linaires
Squelette de la chaîne principale

4.2 Polymères ramifiées :

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Ce sont les ramifications. Dans ce cas la

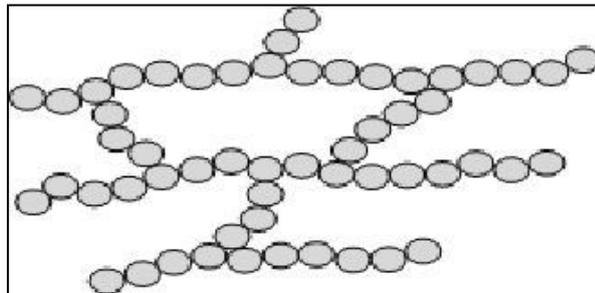
macromolécule comporte plusieurs extrémités (> 2). Ces molécules ne forment pas de réseau tridimensionnel [Figure-02-].



-I-Figure -02- : Polymère à molécules ramifiées

4.3. Polymères réticulés :

Nous pouvons construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables [Figure-03].



**-I-Figure – 03- : Polymère à molécules réticulées
(Réseau tridimensionnel de macromolécule)**

5- Synthèses des polymères:

La réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères est dite polymérisation. Nous distinguons deux types de réactions chimiques qui permettent la polymérisation de polymères :

-La polymérisation en chaîne (ou *polymérisation radicalaire*).

-La polymérisation par étapes (ou *polycondensation*).

5.1. Polymérisation en chaîne :

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison de chaînes [33].

- Amorçage (ou *initiation*)

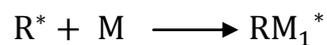
- Décomposition de l'amorceur : la décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* . Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.

Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de se rompre sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement par dissociation homolytique.

Il existe deux grandes familles d'amorceurs : les peroxydes (*comportant une liaison – O – O –*) et les azotiques (*comportant une liaison – N = N –*).

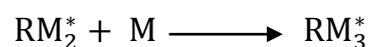
Ces molécules sont souvent symétriques et produisent alors deux radicaux identiques par dissociation.

- Addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM_1^* .



- Propagation :

La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM_1^* , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.





- Terminaison :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes.



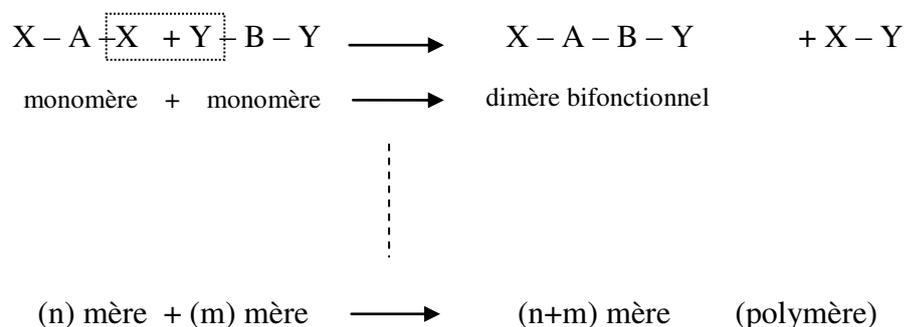
5.2. Polymérisation par étapes :

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réactions par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portée par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, ...).

La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y...) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur ; elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif où lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique.

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme un alcool ou HCl..., sont appelées réactions de *polycondensation*.

Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de *polyaddition* [32].



6- Taux de réticulation :

Nous appelons densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de noeuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère.

Suivant la valeur du taux de réticulation, nous obtenons des polymères très différents : ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [34].

7- Polymères réticulés:

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo-polymérisation de monomères multifonctionnels; dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C. Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation [24].

8- Les propriétés des polymères:

Lorsque nous parlons de propriété d'un matériau, nous nous référons à la façon dont il réagit à une sollicitation. Nous pourrions aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance. Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

8.1. Propriétés thermiques:

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, reliées au coefficient de dilatation linéique et la conductivité thermique. Le coefficient de dilatation linéique est fonction du type de liaisons qui assurent la cohésion de l'ensemble des atomes ou des molécules du matériau, et il est autant plus élevé que l'intensité des liaisons est plus faible. Si les polymères sont partiellement

crystallisés, leurs macromolécules sont très rapprochées, mais la cohésion du polymère n'est due qu'à des liaisons de faible intensité (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène). Si par contre, les polymères amorphes, ramifiés ou réticulés, leurs macromolécules ont peu de points de contact et la cohésion totale en est diminuée. Les coefficients de dilatation linéique des matériaux polymériques sont par conséquent bien plus élevés que ceux des métaux. La conductibilité thermique des polymères est relativement faible. Cette caractéristique rend les matières plastiques intéressantes quand nous les utiliserons comme isolants thermiques [35].

8.2. Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogènes entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [35].

8.3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leurs résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [36].

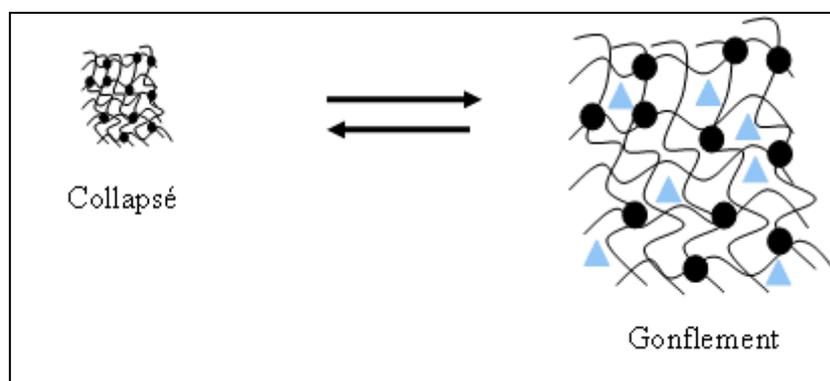
9- Gels et Hydrogels :

9.1. Gels

Les gels de polymères ont suscité une attention considérable des chercheurs ces dernières années. Un gel de polymère est constitué d'un réseau élastique réticulé et un dépôt de liquide dans l'espace interstitiel du réseau [37].

Les gels sont des matériaux correspondant à un mélange solide et liquide dans lequel les phases constituantes forment des domaines de dimension si faible que l'ensemble se comporte comme les solides non cristallins. Une telle « ossature » solide pouvant retenir le liquide, peut être formée soit de macromolécules linéaires dans ce cas nous avons un gel souple soit d'un solide à réseau tridimensionnel dans ce cas on aura un gel rigide. En plus de leur caractère de souplesse ou de rigidité, les gels ont le caractère de gonflement. Les gels peuvent gonfler dans un solvant dans une certaine mesure finie, mais ne se dissolvent pas, même dans un bon solvant [38].

Quand un polymère linéaire est immergé dans un solvant, les chaînes ont tendance à se disperser et former une solution, en fonction de l'affinité des composants. C'est la même chose pour les polymères réticulés tels que les gels. La principale différence entre un réseau gonflé et une solution d'un polymère linéaire est que les réseaux sont limités dans leur capacité à se disperser en raison des liens permanents entre les chaînes, comme le montre la Figure-04-. Néanmoins, le réseau essaiera d'étaler autant que possible en absorbant des quantités appropriées de solvant. Cette dilatation entraîne une déformation des chaînes du réseau, représentant l'élasticité de la chaîne [39].



-I-Figure -04- : Gonflement de gel et le retrait du solvant

9.2. Hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux de polymères tridimensionnels qui gonflent jusqu'à plusieurs fois leur volume initial en milieu aqueux, ceci est dû à la présence de groupe fonctionnels hydrophiles. Ils sont capables d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau [40]. Cette propriété permet leurs diverses applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, produits pharmaceutiques ainsi que la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et autres liquides organiques, ils sont donc utilisés comme matériaux pour lentilles de contact, des brûlures de pansements, des membranes [41].

Références :

- [1] : Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann M, « Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications », *Applied Catalysis B : Environmental* , 46, 19,10 novembre (2003).
- [2] : A. Welham, *J.Soc. dyers colour*.116 .140-143, (2000).
- [3] : A. Reffas, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [4] : Dj. R. Merouani, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies De Lile, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, (2011).
- [5] : H. Ben Mansour et al. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de Traitement », *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, p. 209-238. (2011).
- [6] : A. Benaïssa, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ». Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine, (2011).
- [7] : E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, (2011).
- [8] : D. Chebli, « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique ». Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas, (2012).
- [9] :N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, (2008).
- [10] : El. Guechi, « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût ». Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013).

- [11] : S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat. Université Saâd Dahlab, (2010).
- [12] : I. Bousnoubra « Etude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux ». Magister en Chimie. Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [13] : Ratna et al. « Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation », *International Journal Of Environmental Sciences Volume 3, No 3, ISSN 0976 – 4402. (2012).*
- [14] : R. Xu et Al. « Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes », *Carbohydrate Polymers 188 (2018). 143–150.*
- [15] : A. Khalfaoui, « Etude Expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane ». Thèse de Doctorat. Université Mentouri De Constantine, (2012).
- [16] : S. Moumenine « Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant ». Ingénieur d'état en chimie. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2011).
- [17] : K.G.Akpomie et al. « Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential », *Alexandria engineering Journal. Volume 54. P757-767. (2015).*
- [18] :M.T.Yagub et al. « Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review », *Advances in Colloid and interface Science. Volume 209. P172-184. (2014).*
- [19] : D.L.Postai et al. « Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana,a low cost adsorbent », *Alexandria Engineering Journal 55, 1713–1723. (2016).*
- [20] : El. Guechi « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût ». Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013).

- [21] : T. Sasaki et al. « Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concret waste ». *Waste Management. Volume 4. P1829-1835. (2014).*
- [22] : T.W. Seow et al. « Removal of dye by adsorption: A Review ». *International Journal of Applied Engineering Research. Volume 11, Number 4 pp 2675-2679. (2016).*
- [23] : Dj. Chawki. « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de Doctorat. Université Mohamed khider de biskra. (2014).
- [24] : S. Hamri. « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. (2013).
- [25] : Y.H.Bendahma. « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Magistère. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. (2011).
- [26] : Dongah Ko et al. « Selective removal of heavy metal ions by disulfide linked polymer networks ». *Journal of Hazardous Materials 332, 140–148. (2017).*
- [27] : Yuliia Orlova et al. « Automated reaction generation for polymer networks ». *Computers and Chemical Engineering 112, 37–47. (2018).*
- [28] : Pierre-François Thomas. Précis de physique-chimie. Edition Bréal, (2006).
- [29] : A-F. Gourgues-Lorenzon et J-M. Haudin. Matériaux pour l'ingénieur. Presses de l'Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [30] : Jean-Claud Martin. Incendies et explosions d'atmosphère ; traité de sécurité intérieure. Presses polytechniques et universitaires romandes. Broché, (2008).
- [31] : A.le Hir, J.-C.Chaumeil, D. Brossard, Pharmacie galénique, bonne pratique de fabrication des médicaments. 9^e édition. Elsevier Masson SAS, (2009).
- [32] : Isabelle Ernoult, Physique des polymères, I.Structure, Fabrication, Emploi Patrick Combette. Hermann Editeurs, (2005).

- [33] : M.L. Dumas et Roger Ben-Aim. L'indispensable en polymères. 1^{er} Cycle universitaire scientifique. Geneviève I. Breal, (2008).
- [34] : http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere1/d/reticulation_842/, (mots clef : réticulation).
- [35] : Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, (2000).
- [36] : Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2007).
- [37] :Yoshihito Osada, Alexei R. Khokholov. Polymere gels and networks, Copyright, by Marcel Dekker, Inc, (2002).
- [38]: M.Tokita, K.Nishinari.Progress in colloid and polymer science. Gels: structures, properties, and functions, fundamental application. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).
- [39] : S. Vervoort, « Comportement d'hydrogels gonflés de solution de polymères sous action mécanique ». Thèse De Doctorat. Ecole Des Mines De Paris, (2006).
- [40] : L. Janovák, « Synthesis and characterization of intelligent hydrogel/clay and hydrogel/gold nanoparticle hybrid materials». Thèse de Doctorat. University of Szeged, (2009).
- [41]: A. Datta. characterization of polyethylene glycol hydrogels for biomedical applications. LSU Master's Theses. Louisiana State University, (2007).

Chapitre II :

Etude expérimentale de la rétention de colorants par des réseaux de polymères acryliques PHEMA

A : Etude de gonflement et de dégonflement de réseaux de polymère PHEMA dans des solutions aqueuses colorées.

1- Introduction :

Les matériaux poreux organiques ou inorganiques, tels que les réseaux de polymères ou les hydrogels présentent beaucoup d'intérêt dans les recherches actuelles. Ces matériaux peuvent être obtenus par des processus avec des bas coûts de production et montrent plusieurs avantages par les résultats prometteurs dans les différents domaines utilisés tel que : biologie, biomédecine et environnement [1, 2].

Dans notre étude nous utilisons le réseau de polymère : le Poly (2-HydroxyEthyle MethAcrylate) (PHEMA), qui est un polymère non toxique et forme des réseaux polymériques ou des hydrogels insolubles dans l'eau et présentent la capacité d'adsorber et de libérer des agents bioactifs [3].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la potentialité du réseau polymérique (PHEMA) comme absorbant pour la rétention de molécules organiques, tels que les colorants, dans les eaux usées rejetées par les différentes industries.

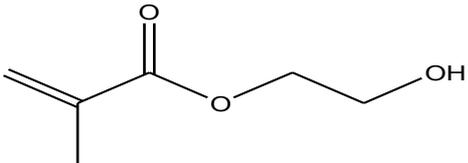
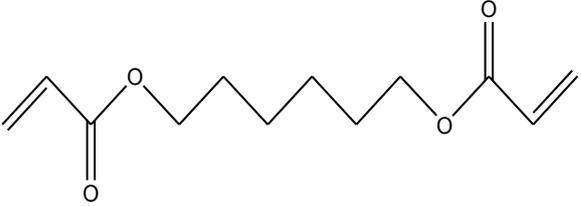
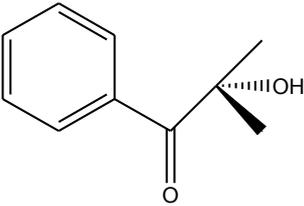
En premier lieu, nous élaborons des réseaux de polymères acryliques (PHEMA), en second lieu ; en second lieu, nous préparons des solutions colorées, nous utilisons pour cela l'Eosine Y et le Vert de Malachite. Puis, nous utiliserons le réseau polymérique préparé comme absorbant de colorant dissout dans des solutions colorées préparées.

2- Elaboration des réseaux de polymères PHEMA :

Le réseau de polymère utilisé PHEMA est préparé à partir d'une solution qui contient le monomère 2-HydroxyEthyle MethAcrylate (HEMA), le photo-initiateur (Darocur 1173) pour déclencher la réaction de polymérisation et un agent réticulant: le 1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate(HDDA) pour former le réseau

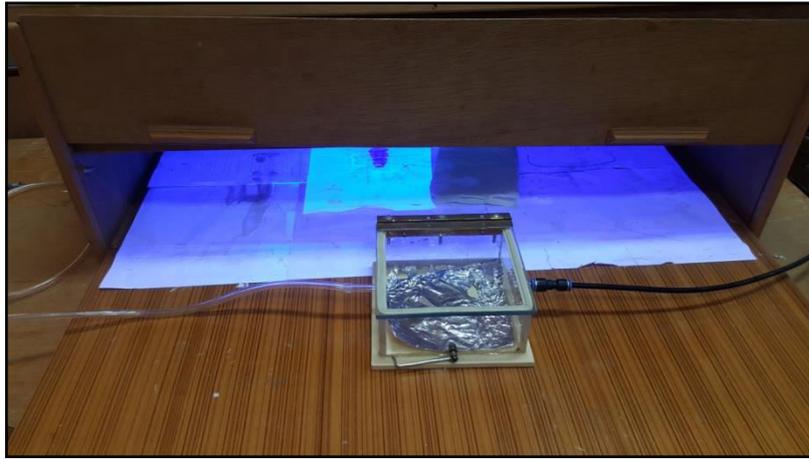
polymérique : « les formules chimiques des constituants sont présentées dans le tableau-1-.

-II-Tableau-1- : Formules chimiques des constituants contenus dans la solution photo réactive pour la synthèse du poly Hydroxy Ethyl MethAcrylate réticulé

<p>Monomère : Hydroxy Ethyl MethAcrylate (HEMA)</p>	
<p>Agent réticulant : 1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)</p>	
<p>2-Hydroxy-2- Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur 1173)</p>	

La solution préparée est placée sur un agitateur mécanique pour homogénéiser les constituants de la solution ; la durée de l'agitation peut aller de 2 heures jusqu'à 24 heures.

Des petites quantités de la solution sont déposées ensuite dans des moules en téflon, placées dans la chambre de polymérisation sous le rayonnement UV (Figure -1-). Pour que la photo-polymérisation soit homogène, le réseau du polymère ne doit pas être trop épais (environ 2-3mm). L'oxygène qui se trouve dans le moule du téflon est évacué à l'aide de la circulation d'azote lors de la polymérisation. Le réseau obtenu est une pastille transparente : c'est un réseau tridimensionnel, qui peut gonfler en absorbant de l'eau.



-II-Figure-1- : la chambre de photo-polymérisation UV sous flux d'azote gazeux.

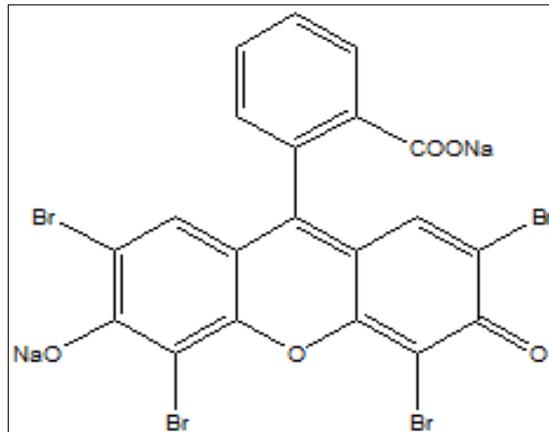
Nous avons préparé des réseaux de polymères PHEMA en variant la quantité de l'agent réticulant HDDA (1mg, 25mg et 5mg) et la même quantité de photo-amorceur Darocur (5mg). Les taux de réticulations de en HDDA sont de (0,1% ; 0,25% et 0,5%) et (0,5%) en Darocur.

3- Préparation des solutions colorées :

Le but de notre travail est de retenir des molécules colorantes des eaux usées. Donc nous avons utilisé dans notre expérience l'eau distillée comme solvant, l'Eosine Y et le Vert de Malachite comme colorants.

3.1- L'Eosine Y :

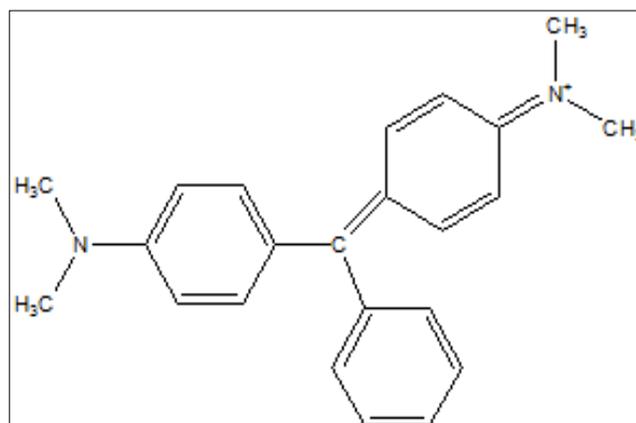
L'Eosine Y (sel de potassium ou de sodium de 2, 4, 5,7,tetrabromofluoresceine), est un colorant de type xanthène, acide de couleur rose, soluble dans l'eau. L'éosine Y, un colorant hétérocyclique contenant des atomes de Brome ; la structure chimique est présentée par la Figure-2-. L'Eosine Y est largement utilisée dans les industries, de l'impression, de teinture, du cuir et un pigment fluorescent, etc ... ; (en raison de sa couleur vive). [4-6].



-II-Figure-2 : Structure chimique de l'Eosine Y.

3.2- Le Vert de Malachite :

Le Vert de Malachite (N-méthyle de diaminotriphenylmethane) est un colorant triarylméthane cationique, vert foncé, fortement soluble dans l'eau « la structure chimique est présentée par la figure-3- ». Le Vert de Malachite est largement utilisé pour la teinture du cuir, la soie, la laine, la céramique, le coton, les fibres acryliques et dans les industries médicales, etc. L'application répandue du Vert de Malachite est due à son coût relativement bas et sa disponibilité [7-10].



-II-Figure-3- : Structure chimique du Vert de Malachite.

Le traitement efficace de ces effluents est écologique à l'environnement aqueux. Ainsi, il faut introduire un procédé efficace pour l'élimination de l'Eosine Y et le Vert de Malachite généré à partir des solutions des rejets industriels [6].

4- Etude de la rétention de colorants par le réseau de polymère PHEMA :

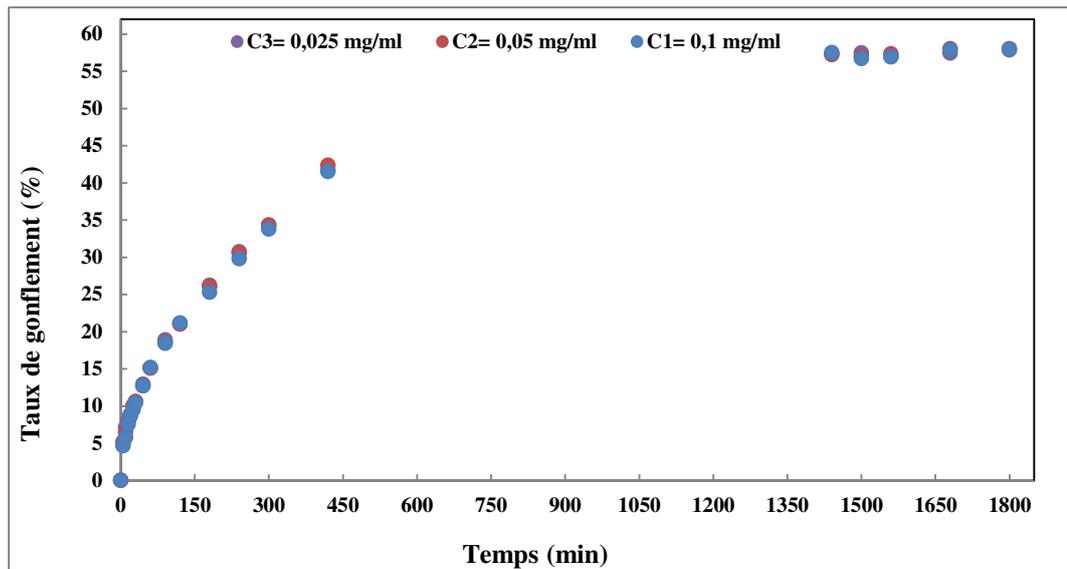
Pour suivre la rétention du colorant par le réseau de polymère PHEMA, nous préparons des solutions mères (eau distillée/ colorant). A partir de la solution mère préparée, nous préparons d'autres solutions moins concentrés en ajoutant de l'eau distillée.

Ensuite, nous suivons la cinétique de gonflement de réseau polymérique PHEMA dans les solutions colorées pour différentes concentrations à température ambiante et en fonction du temps, en immergeant le réseau de polymère PHEMA dans la solution colorée jusqu'à ce que le réseau arrive à sa limite et ne gonfle plus.

La rétention du colorant par le réseau PHEMA est suivie par la cinétique de dégonflement du réseau en fonction du temps à température ambiante (la cinétique du dégonflement est faite à l'air libre).

4.1- Cinétique de gonflement du réseau PHEMA dans les solutions colorées par l'éosine Y :

Des réseaux de polymères PHEMA de taux de réticulation de 0,5% en HDDA sont placés dans des solutions colorées par différentes concentrations de l'Eosine Y ($C_1 = 0,1$ mg/ml ; $C_2 = 0,05$ mg/ml et $C_3 = 0,0025$ mg/ml).

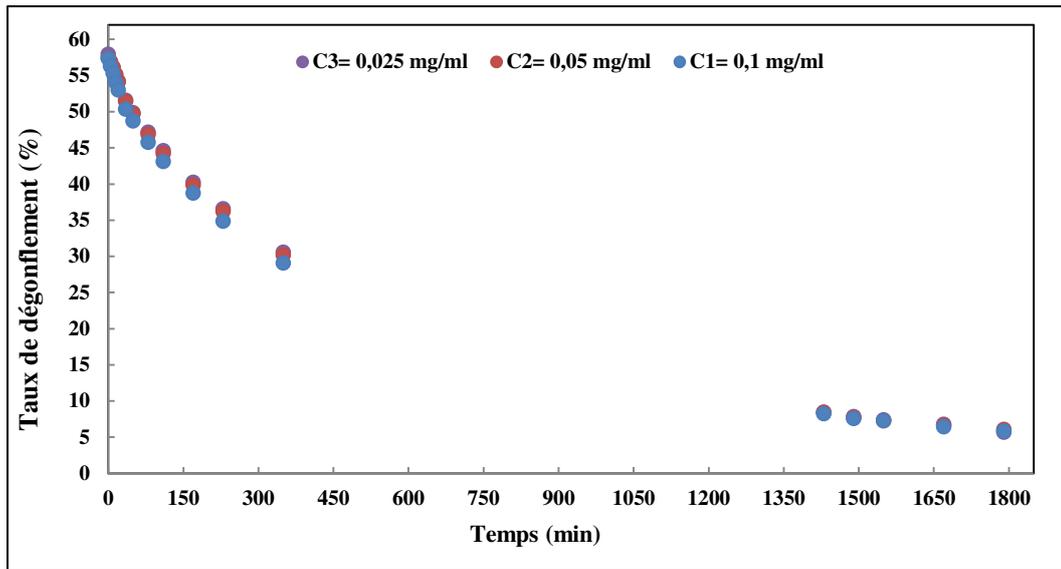


-II-Figure-4- : Cinétique du gonflement de PHEMA (0,5% HDDA) dans l'Éosine Y à température ambiante.

La figure-04-montre que le réseau de polymère PHEMA de taux de réticulation (0,5% HDDA) gonfle dans les solutions colorées par l'Éosine Y et atteint son maximum de gonflement à 24 heures ($t=1440$ minutes) pour chaque concentration C_1 , C_2 et C_3 . La variation de la concentration n'influe pas sur le maximum du taux de gonflement : pour C_1 : $\tau_1= 57,97\%$; C_2 : $\tau_2= 58,02\%$ et C_3 : $\tau_3= 57,91\%$.

4.2- Cinétique de dégonflement de PHEMA (0,5% HDDA) à l'air libre :

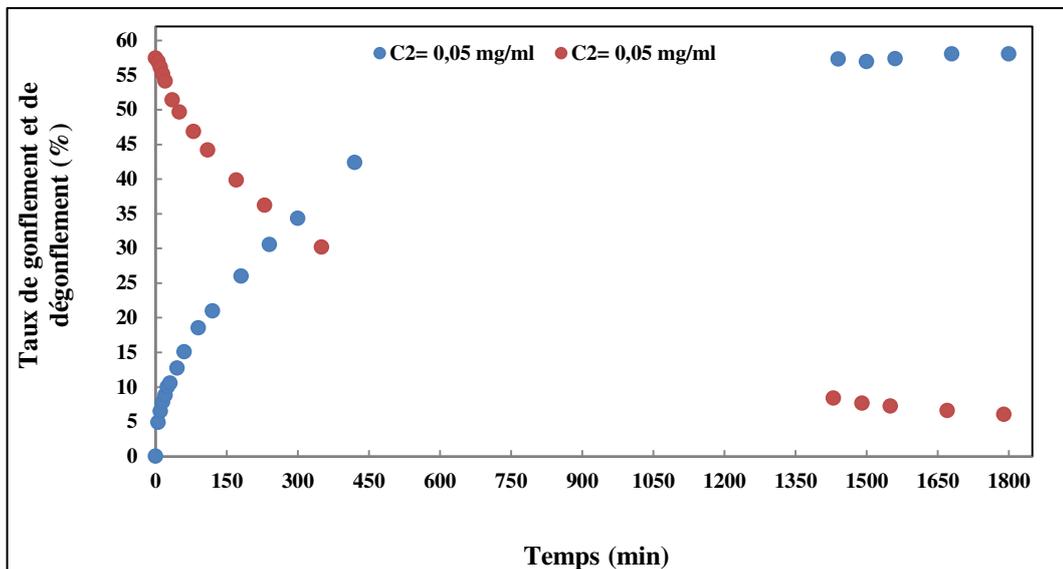
La pastille du réseau de polymère PHEMA gonflée est retirée de la solution colorée et placée à l'air libre dans une balance pour suivre sa cinétique de dégonflement par la mesure de la diminution de sa masse en fonction du temps (voir Figure-5-).



-II-Figure-05- : Cinétique du dégonflement de PHEMA (0,5% HDDA) à l'air libre à température ambiante (20°C).

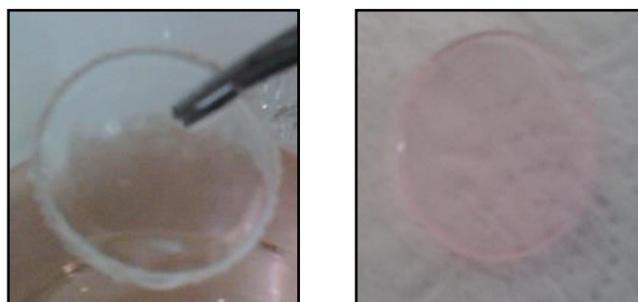
La cinétique de dégonflement du réseau de polymère de PHEMA de taux de réticulation (0,5% HDDA) à l'air libre et à température ambiante montre que le réseau de polymère PHEMA revient presque à son poids initial (quantité de colorant atteint par le réseau) à $t = 1430$ min. pour C_1 : $\tau_1 = 5,82\%$; C_2 : $\tau_2 = 6,06\%$ et pour C_3 : $\tau_3 = 5,67\%$.

4.3- Rétention de l'Eosine Y par le réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA) :



-II-Figure-6- : Cinétique du gonflement et du dégonflement de PHEMA (0,5% HDDA) à température ambiante.

La figure-6- montre que le colorant diffuse dans le réseau de polymère PHEMA lors du gonflement et ce dernier est retenu par le réseau PHEMA après le dégonflement. Comme est montré par la figure-7- le réseau PHEMA reste coloré après son dégonflement.

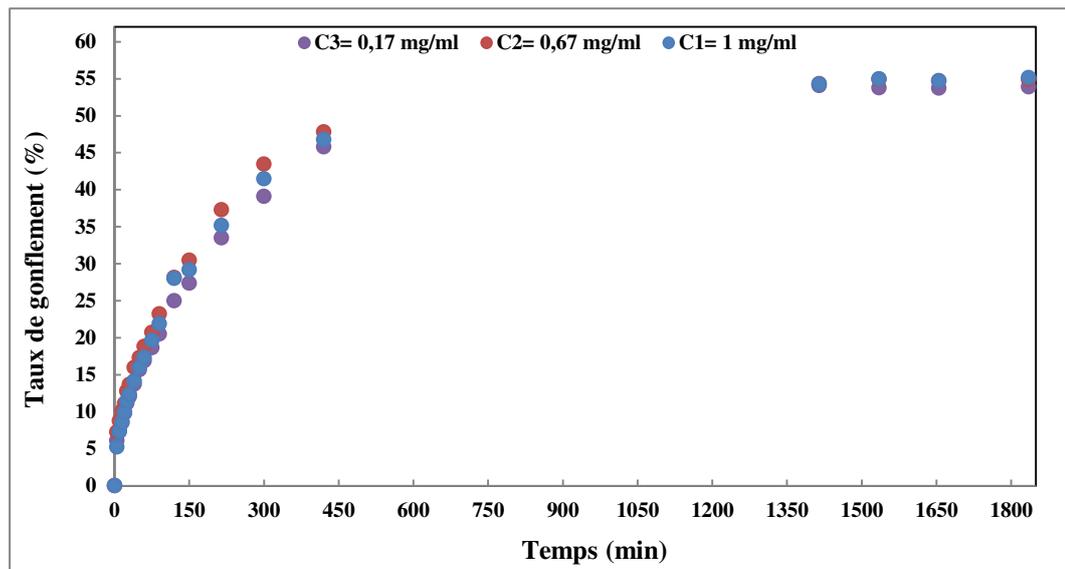


-II-Figure-7-: Rétention du colorant Eosine Y par le réseau PHEMA (0,5% HDDA).

Le réseau polymérique PHEMA (0,5% HDDA) peut ainsi être utilisé pour la rétention du colorant le Vert de Malachite.

4.4- Cinétique de gonflement du réseau PHEMA dans les solutions colorées par le Vert de Malachite :

Nous préparons des solutions colorées par le Vert de Malachite de concentration ($C_1= 1 \text{ mg/ml}$; $C_2= 0,67 \text{ mg/ml}$ et $C_3= 0,17 \text{ mg/ml}$). Le réseau PHEMA est immergé dans ces solutions pour suivre son gonflement et aussi la rétention du colorant utilisé.

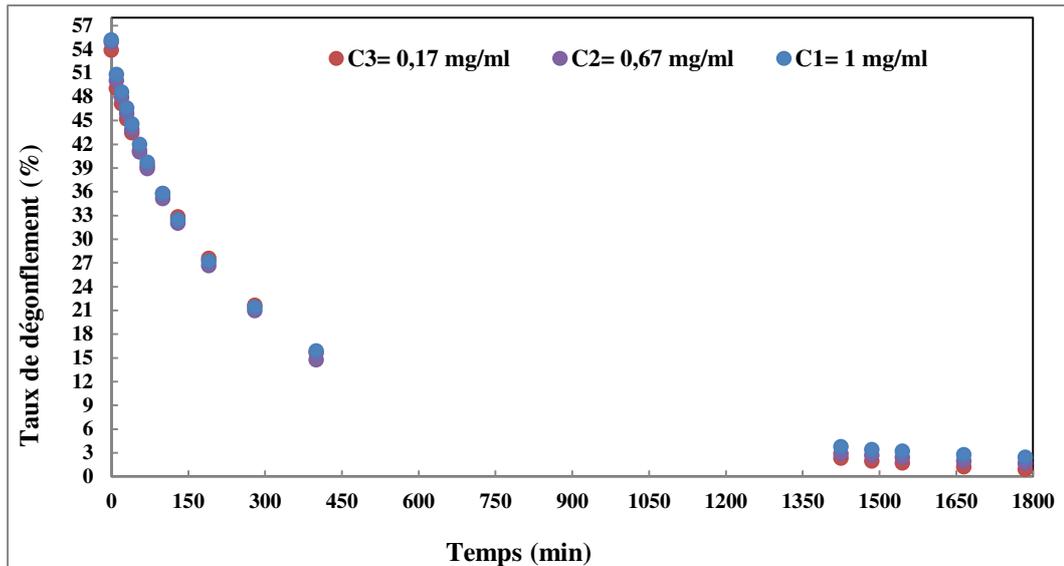


-II-Figure-8- : Cinétique du gonflement de PHEMA (0,5% HDDA) dans le Vert de Malachite à température ambiante.

La figure-8- montre que le réseau de polymère PHEMA de taux de réticulation (0,5% HDDA) gonfle dans les solutions colorées par le Vert de Malachite et atteint son maximum de gonflement à 24 heures ($t=1415 \text{ minutes}$) pour chaque concentration C_1 , C_2 et C_3 . La variation de la concentration n'influe pas sur le maximum du taux de gonflement : pour C_1 : $\tau_1= 55,15\%$; C_2 : $\tau_2= 54,86\%$ et C_3 : $\tau_3= 53,88\%$.

4.5- Cinétique de dégonflement de PHEMA (0,5% HDDA) à l'air libre :

Le réseau de polymère PHEMA gonflé est retiré de la solution colorée et laissé à l'air libre.

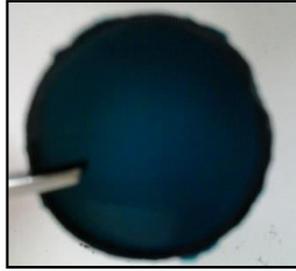


-II-Figure-9- : Cinétique du dégonflement de PHEMA (0,5% HDDA) à l'air libre à température ambiante (20°C).

La cinétique de dégonflement du réseau de polymère de PHEMA de taux de réticulation (0,5% HDDA) à l'air libre et à température ambiante montre que le réseau de polymère PHEMA revient presque à son poids initial (quantité de colorant atteint par le réseau) à 24 heures (t= 1425 minutes). pour C_1 : $\tau_1= 2,44\%$; C_2 : $\tau_2= 1,67\%$ et pour C_3 : $\tau_3= 0,89\%$.

4.6- Rétention du Vert de Malachite par le réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA) :

La cinétique de gonflement et de dégonflement présenté par les Figures-8- et -9- précédentes, montre que le réseau de polymère PHEMA devient coloré. Le colorant utilisé Vert de Malachite est donc retenu par le réseau polymérique PHEMA comme est montré par la figure-10-.



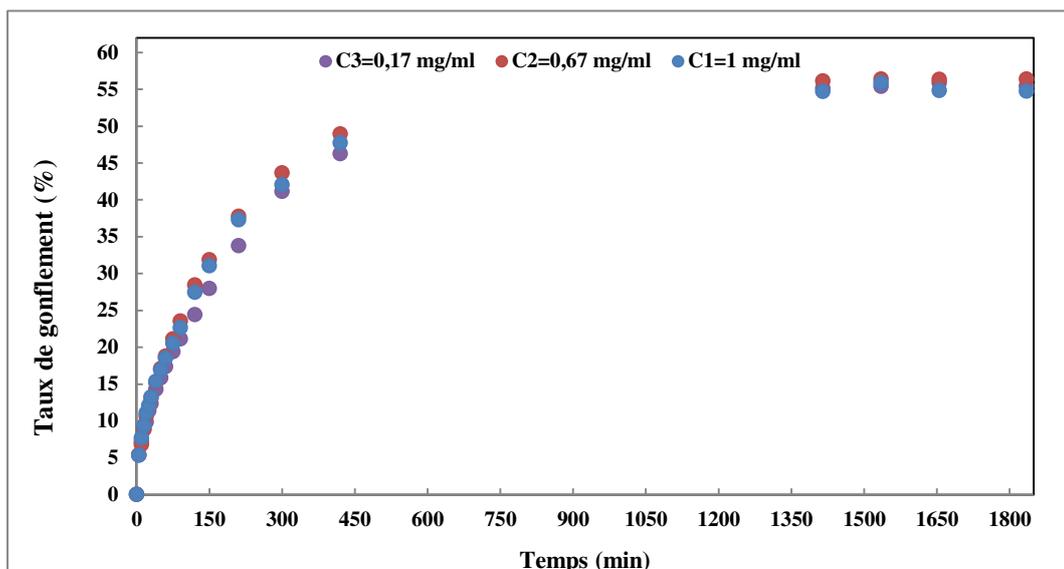
-II-Figure-10- : Rétention du colorant Vert de Malachite par le réseau PHEMA (0,5% HDDA).

4.7- Variation du taux de gonflement avec la variation du taux de l'agent réticulant (HDDA):

Nous préparons d'autres solutions de Vert de Malachite avec les mêmes concentrations utilisées précédemment, nous faisons l'étude du gonflement du même réseau de polymère PHEMA mais en variant le taux de réticulation du réseau PHEMA.

Les réseaux PHEMA utilisés ont été préparés avec des taux de réticulation de 0,25% HDDA et 0,1% HDDA.

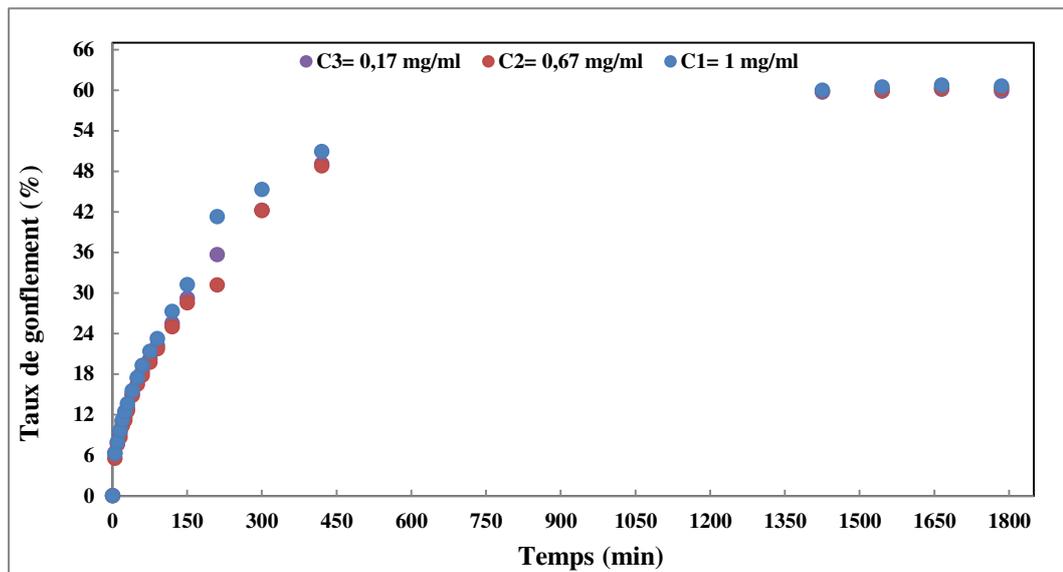
- *Cinétique de gonflement de PHEMA (0,25% HDDA) :*



-II-Figure-11- : Cinétique de gonflement de PHEMA (0,25% HDDA) dans le Vert de Malachite à température ambiante.

La figure-11- montre que le réseau de polymère PHEMA de taux de réticulation de 0,25% HDDA, gonfle dans les solutions colorées par le Vert de Malachite et atteint son maximum de gonflement à 24 heures (t=1415 minutes) pour chaque concentration C_1 , C_2 et C_3 . Pour C_1 : $\tau_1 = 55,87\%$; C_2 : $\tau_2 = 56,36\%$ et C_3 : $\tau_3 = 55,42\%$.

- *Cinétique de gonflement de PHEMA (0,1% HDDA) :*



-II-Figure-12- : Cinétique de gonflement de PHEMA (0,1% HDDA) dans le Vert de Malachite à température ambiante.

La figure-12- montre que le réseau de polymère PHEMA de taux de réticulation (0,1% HDDA) gonfle dans les solutions colorées par le Vert de Malachite et atteint son maximum de gonflement à 24 heures (t=1425 minutes) pour chaque concentration C_1 , C_2 et C_3 . Pour C_1 : $\tau_1 = 60,56\%$; C_2 : $\tau_2 = 60,19\%$ et C_3 : $\tau_3 = 59,80\%$.

Les résultats présentés par Figures (-8-, -11-et 12) présentant la cinétique de gonflement du même réseau de polymère PHEMA avec des pourcentages différents d'agent réticulant HDDA (0,5%, 0,25% et 0,1%) dans des solutions colorées par le Vert de Malachite, montrent que le taux (τ) de gonflement du réseau de polymère PHEMA augmente légèrement avec la diminution de l'agent

réticulant HDDA. Donc plus le réseau polymérique est moins réticulé plus la rétention du colorant par le réseau est importante, comme il est montré par le tableau-2-.

-II-Tableau-02- : Variation du taux de gonflement du réseau PHEMA avec la variation de la quantité de l'agent réticulant HDDA.

	HDDA=0,5%	HDDA=0,25%	HDDA=0,1%
$C_1=1\text{mg/ml}$	$\tau_1(\%)$		
	55,15	55,87	60,56
$C_2=0,67\text{mg/ml}$	$\tau_2(\%)$		
	54,86	56,36	60,19
$C_3=0,17\text{mg/ml}$	$\tau_3(\%)$		
	53,88	55,42	60,09

B : Analyse spectrale des solutions et des réseaux utilisés

1- Introduction :

Dans cette partie, nous étudions les spectres d'absorbances d'une part pour des solutions colorées par l'Eosine Y et le Vert de Malachite, pour voir la variation de l'absorbance avec la variation de la concentration et d'autre part pour les réseaux de polymères PHEMA colorés par ces deux colorants, pour déterminer les interactions possibles entre le réseau polymérique PHEMA et le colorant retenu par ce réseau. Nous utilisons les techniques de spectroscopie d'absorption UltraViolet- Visible et l'Infra- Rouge à T.F.

2- La spectroscopie d'absorption UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption UV- Visible est l'une des méthodes les plus utilisées de l'analyse quantitative dans divers domaines tels que : la physique, la chimie, la biochimie, etc[11].

Le principe de la spectroscopie d'absorption UV- Visible, repose sur des transitions électroniques ; i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions Ultra Violet (200- 400 nm) et Visible (400- 800 nm) [12].

Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement dans le domaine UV- Visible, les spectres sont dus aux transitions électroniques et correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption. Pour toutes les molécules mises en solution, le solvant vient masquer la structure fine du spectre et celui-ci se présente alors sous la forme de bandes plus ou moins larges.

Lorsque la spectroscopie d'absorption UV- Visible est utilisée sur des eaux naturelles ou des eaux usées, la diminution de l'intensité du rayonnement lumineux mesurée après traversée de la cellule résulte de la conjonction de la diffusion du rayonnement par les particules et l'absorption moléculaire du rayonnement par la molécule [13].

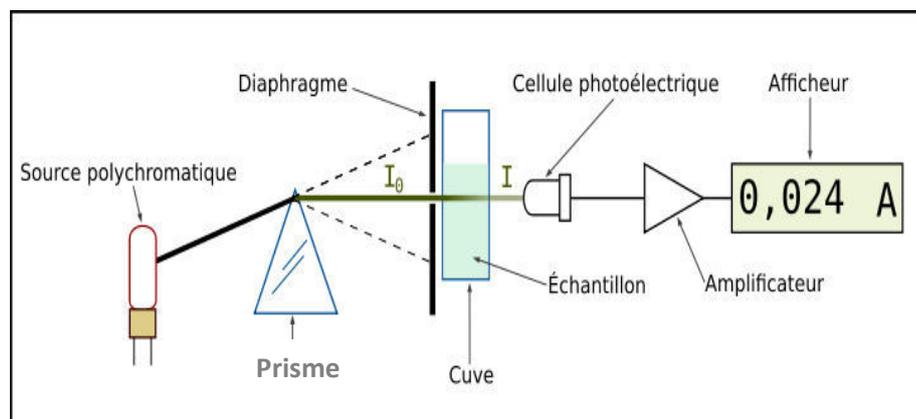
3- Dispositif et mécanisme :

La structure de base d'un spectroscope UV-Visible est représenté par la Figure-13-. Un spectrophotomètre, en général, se compose d'un spectromètre et un photomètre.

Le spectromètre produit une gamme de longueur d'onde de la lumière. D'abord, un collimateur (lentille) transmet un faisceau droit de lumière (photons) qui passe à travers un monochromateur (prisme), le divise en plusieurs longueurs d'onde composantes (spectre). Ensuite un sélecteur de longueur d'onde (à fente) ne transmet que les longueurs d'onde désirées. Après que la gamme désirée de longueurs d'onde de la lumière passée à travers la solution de l'échantillon dans la cuvette, le photomètre détecte la quantité de photons qui est absorbée, puis envoie un signal à un afficheur numérique. Un spectrophotomètre UV-Visible mesure l'intensité passant à travers un échantillon (I) et la compare à l'intensité de la lumière avant qu'elle ne passe à travers l'échantillon (I_0), exprimé en Absorbance (A) [ou : Transmittance (T)] [11] ; selon la loi de Beer Lambert.

$$I = I_0 \cdot e^{-klc}$$

k : Coefficient molaire d'absorption ; l : épaisseur de la cuve de l'échantillon ;
 c : concentration de la solution.



-II-Figure-13- : Structure de base de spectrophotomètre UV- Visible.

4- Résultats expérimentaux:

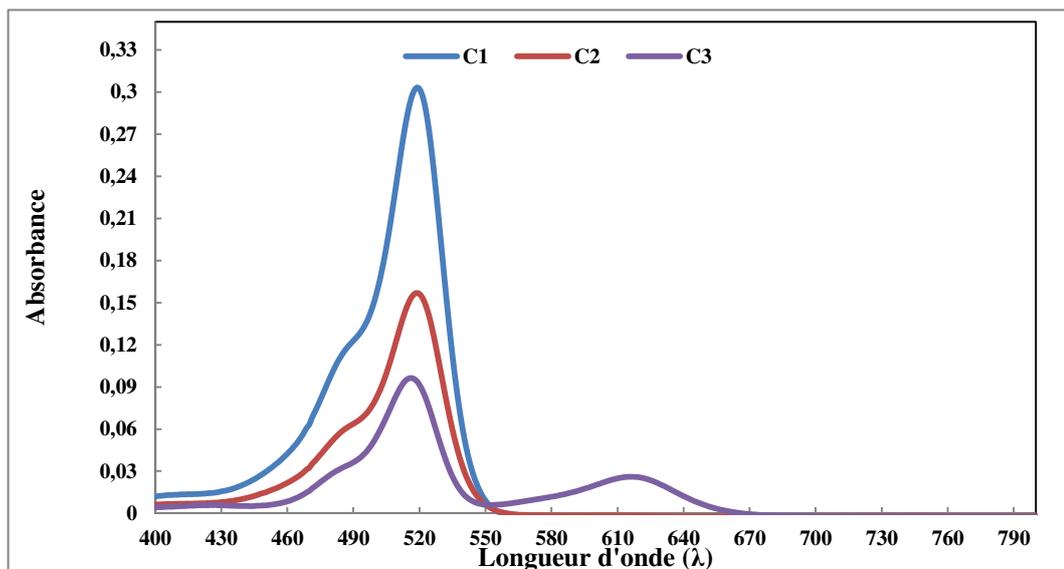
L'analyse des échantillons étudiés a été faite dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de Tlemcen à l'aide de spectromètre UV- Visible « Specord 200 plus- Analytic Jena » présenté par la figure -14-.



-II-Figure-14- : Spectrophotomètre Ultra Violet- Visible.

4-1. Spectre UV-Visible des solutions colorées par l'éosine Y après gonflement :

Après avoir terminé la cinétique de gonflement, les solutions de concentrations C_1 , C_2 et C_3 sont placées dans le spectromètre UV Visible pour voir la variation de l'absorbance avec la concentration.

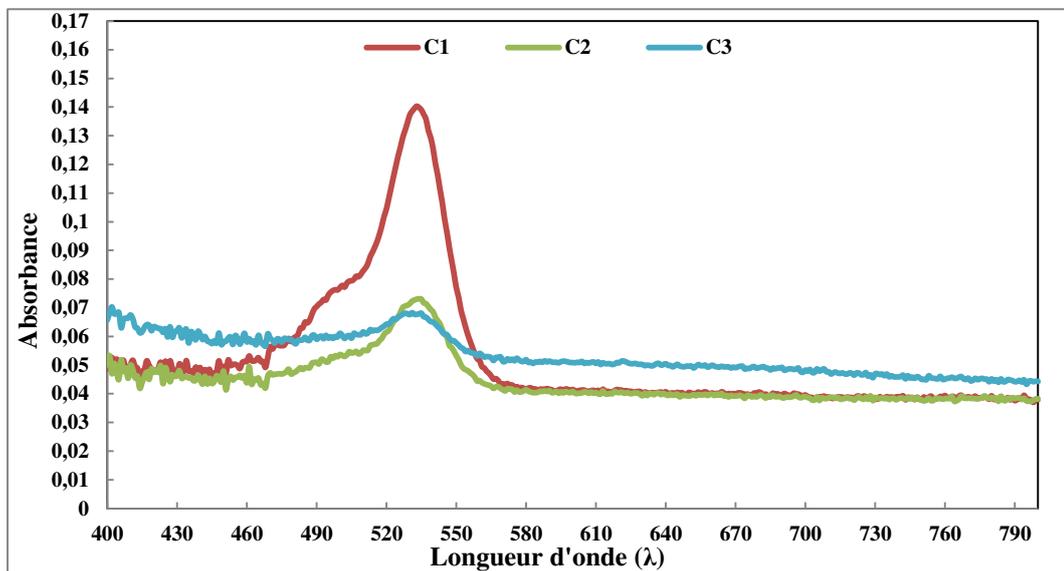


-II-Figure-15- : Spectre UV-Visible des solutions colorées par l'éosine Y après gonflement.

Les résultats montrés par la figure-15- du spectre UV Visible des solutions colorées par l'Eosine Y (après gonflement du réseau de polymère PHEMA) montrent que l'absorbance diminue avec la diminution de la concentration du colorant présent dans les solutions.

4-2. Spectre UV-Visible des réseaux de PHEMA colorée par l'éosine Y:

Les pastilles des réseaux de polymères PHEMA dégonflées et colorées par l'Eosine Y sont placées dans l'appareil UV- Visible, pour voir la variation de la concentration avec l'absorbance.

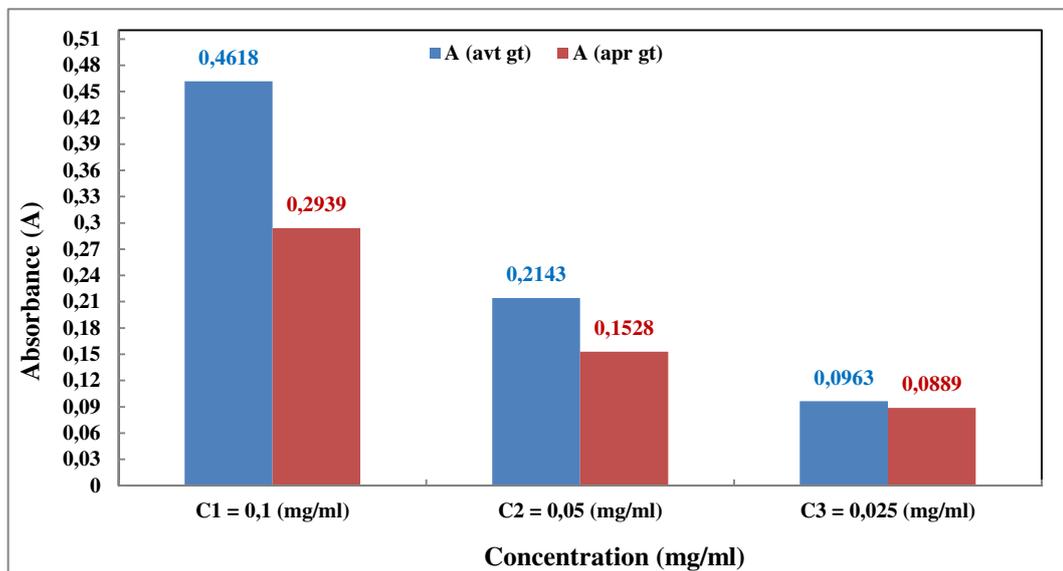


-II-Figure-16- : Spectre UV-Visible des réseaux de PHEMA (0,5% HDDA) colorée par l'éosine Y.

Les résultats présentés par la figure-16- du spectre UV Visible des réseaux de polymères PHEMA (0,5% HDDA) colorés par l'Eosine Y montre que l'absorbance diminue avec la concentration du colorant.

4-3. L'absorbance des solutions colorées par l'Eosine Y avant et après l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux polymérique PHEMA :

Les solutions colorées préparées avec l'Eosine Y sont analysée avec la spectroscopie UV-Visible à l'état initial (c.à.d. avant de placer le réseau dans la solution colorées). Après avoir terminé l'étude de gonflement des pastilles du réseau PHEMA dans les solutions colorées, nous passons les solutions dans l'UV-Visible ; pour voir la variation de l'absorbance avant et après le gonflement du réseau de polymère. La Figure -17-, montre la variation de l'absorbance avant et après gonflement de PHEMA pour chaque concentration.



-II-Figure-17- : Variation de l'absorbance avec la concentration des solutions avant et après gonflement de PHEMA.

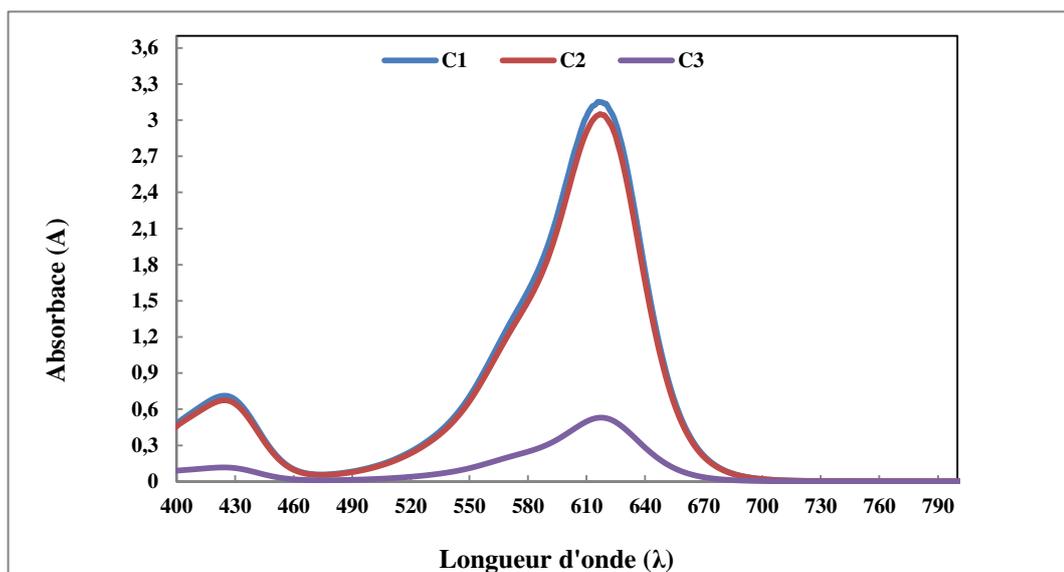
La figure-17- montre que la concentration du colorant Eosine Y présent dans chaque solution (C_1 , C_2 , C_3) diminue après le gonflement du réseau de polymère PHEMA. Donc le colorant diffusé dans le réseau de polymère PHEMA du gonflement dans la solution colorée est bien retenu par le réseau de polymère PHEMA après son dégonflement.

4-4. Spectres UV- Visible des solutions colorées par le Vert de Malachite :

Pour les solutions colorées par le colorant Vert de Malachite nous avons utilisé des réseaux de polymères PHEMA avec des taux de réticulations de (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA). Pour chaque taux de réticulation nous avons fait l'étude de gonflement du réseau polymérique, ensuite nous avons analysé les solutions, de concentrations C_1 , C_2 et C_3 , par la spectroscopie UV- Visible, pour voir la variation de l'absorbance avec la concentration.

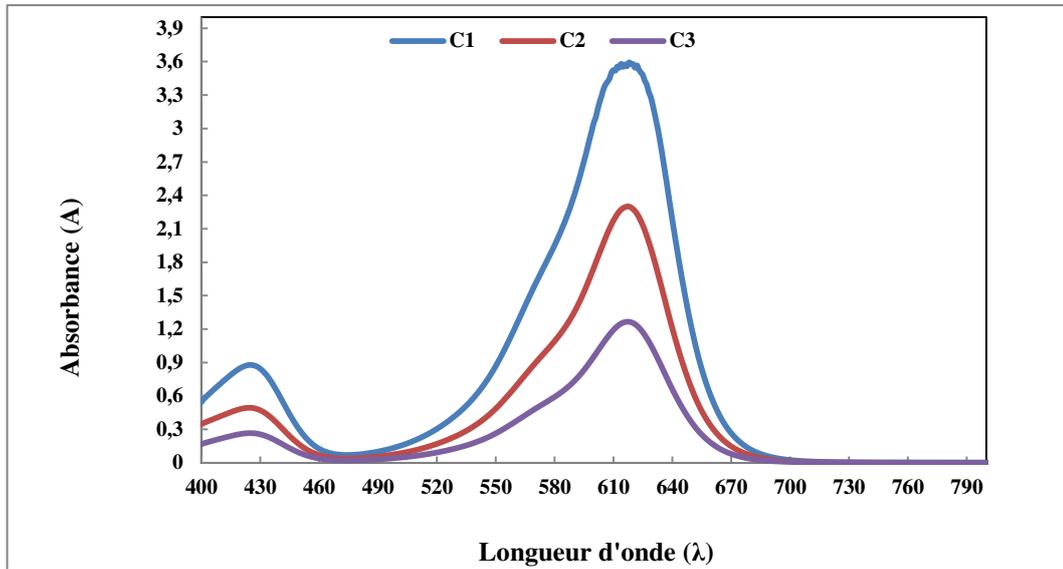
Les variations de l'absorbance (A) des solutions colorées par le Vert de Malachite pour les différentes concentrations C_1 , C_2 et C_3 sont présentées par les figures suivantes :

4-4-1. Solutions utilisées par PHEMA (0,1% HDDA) :



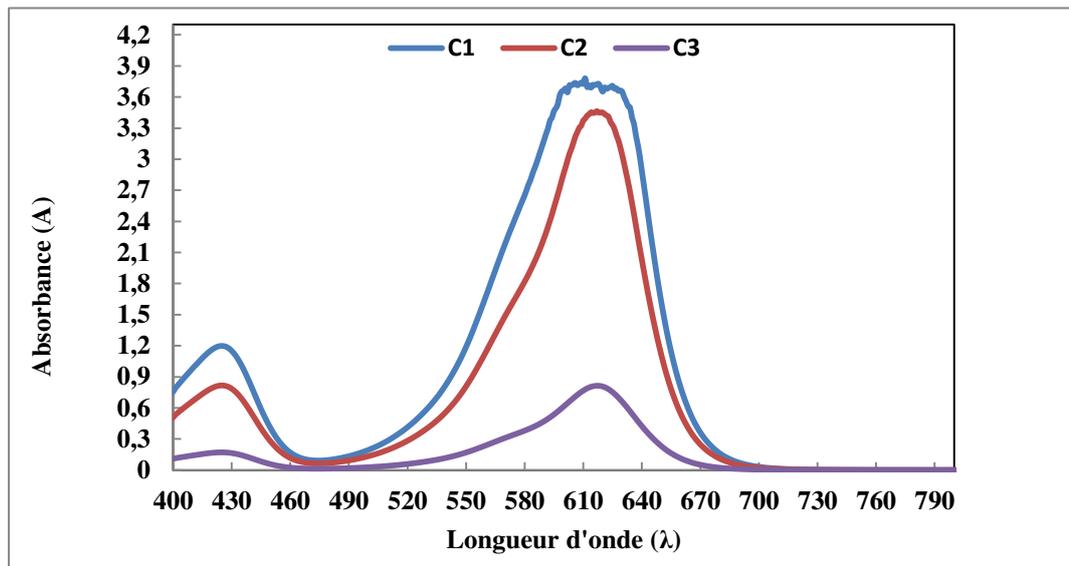
-II-Figure-18- : Spectre UV-Visible des solutions colorées par le Vert de Malachite après gonflement de PHEMA (0,1% HDDA).

4-4-2. Solutions utilisées par PHEMA (0,25% HDDA) :



-II-Figure -19- : Spectre UV-Visible des solutions colorées par le Vert de Malachite après gonflement de PHEMA (0,25% HDDA).

4-4-3. Solutions utilisées par PHEMA (0,5% HDDA) :

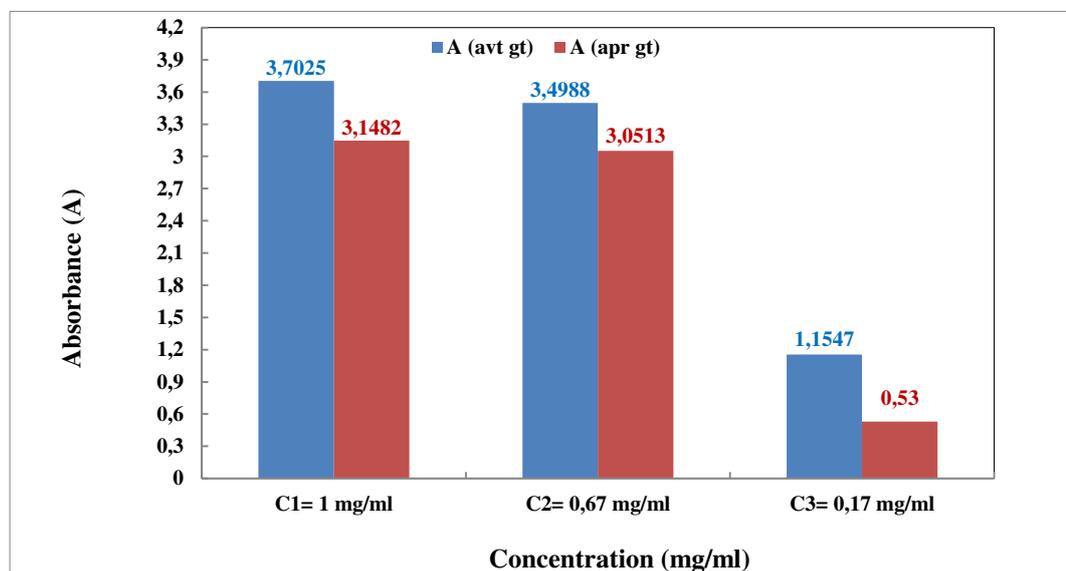


-II-Figure -20- : Spectre UV-Visible des solutions colorées par le Vert de Malachite après gonflement de PHEMA (0,5% HDDA).

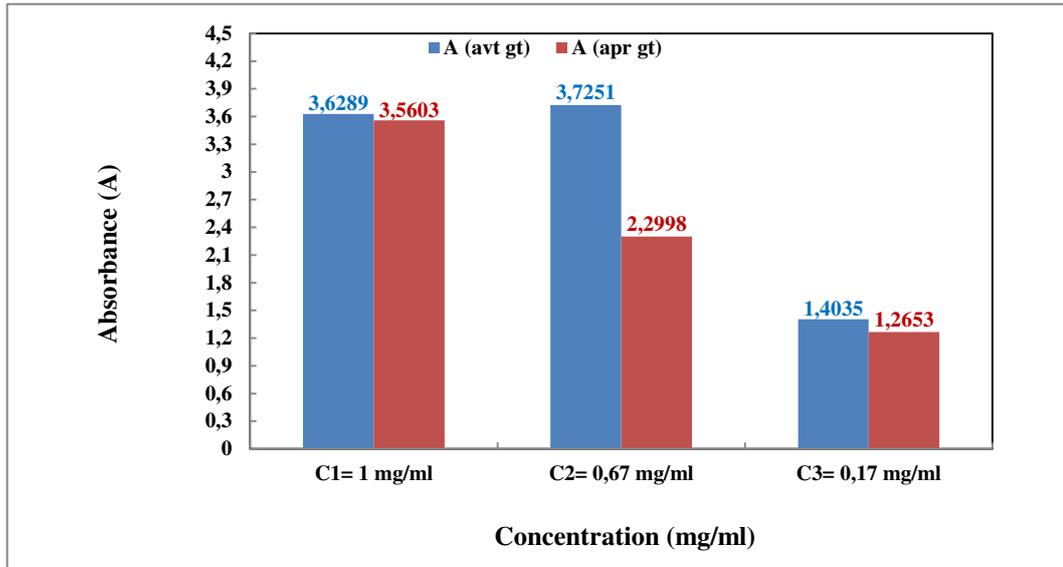
Les résultats présentés par les Figures-18-, -19- et-20- du spectre UV Visible des réseaux de polymères PHEMA (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA) colorés par le Vert de Malachite, montrent que l'absorbance diminue avec diminution de la concentration du colorant dans l'eau.

4-5. L'absorbance des solutions colorées par le Vert de Malachite avant et après l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux polymérique PHEMA :

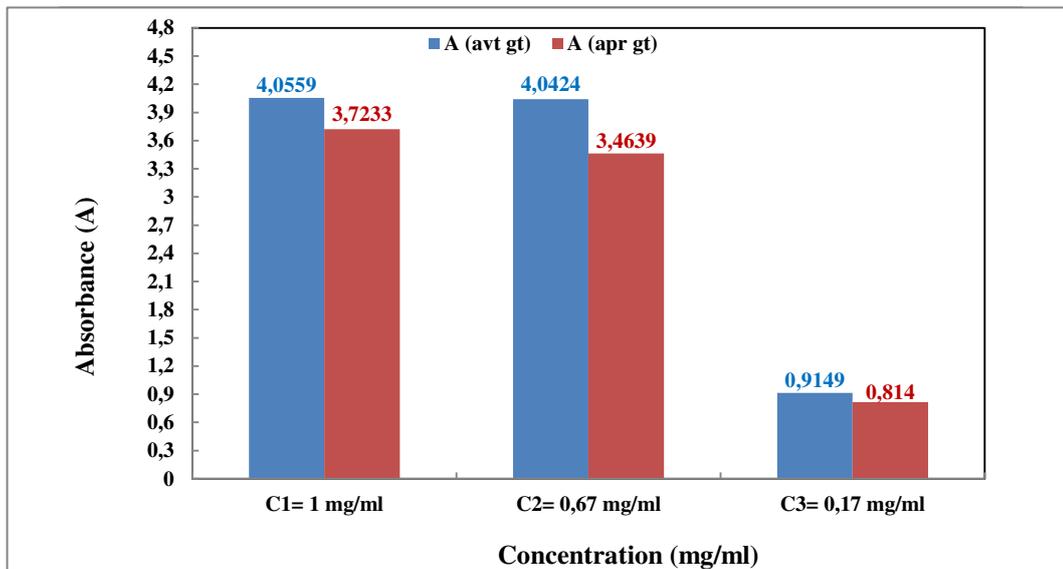
Les solutions préparées sont passées dans l'UV-Visible à l'état initial (c.à.d. avant de placer le réseau dans la solution). Après avoir terminé l'étude de gonflement du réseau PHEMA dans les solutions colorées, nous passons les solutions colorées dans l'UV-Visible ; pour voir la variation de l'absorbance avant et après le gonflement du réseau de polymère. Les figures-21-, -22- et-23-, montrent la variation de l'absorbance avant et après gonflement de PHEMA (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA) pour chaque concentration.



-II-Figure-21- : Variation de l'absorbance avec la concentration des solutions avant et après gonflement de PHEMA (0,1% HDDA).



-II-Figure-22- : Variation de l'absorbance avec la concentration des solutions avant et après gonflement de PHEMA (0,25% HDDA).



-II-Figure-23- : Variation de l'absorbance avec la concentration des solutions avant et après gonflement de PHEMA (0,5% HDDA).

Les résultats présentés par les figures-21-, -22- et -23- montrent que la concentration du colorant Vert de Malachite présent dans chaque solution (C_1 , C_2 , C_3) diminue après le gonflement du réseau de polymère PHEMA (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA). La différence de concentration de la solution colorée avant et après gonflement la pastille indique bien, que le colorant a été diffusé dans le réseau de polymère PHEMA et a été retenu par le réseau de polymère PHEMA.

5- La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est un outil simple et rapide pour la caractérisation de la composition moléculaire globale des matériaux [14].

La principale application des spectres d'absorption infrarouge est l'analyse fonctionnelle et la recherche de différents groupements constituant une molécule [15].

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchi ou transmise sera alors enregistrée [16].

En pratique, nous exploitons les bandes comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . La fréquence ou la longueur d'onde, d'absorption dépend des masses relatives des atomes [15].

Dans notre travail, l'analyse par la spectroscopie infrarouge à TF est utilisée pour caractériser les réseaux de polymères réticulés de PHEMA, utilisés pour la rétention des colorants (l'Eosine Y et le Vert de Malachite) présents dans les solutions d'eau. Cette technique est réalisée au sein du laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de Tlemcen (LRM). La Figure-24- montre le Spectromètre d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier utilisé (Cary 600 FTIR de Agilent Technologies).



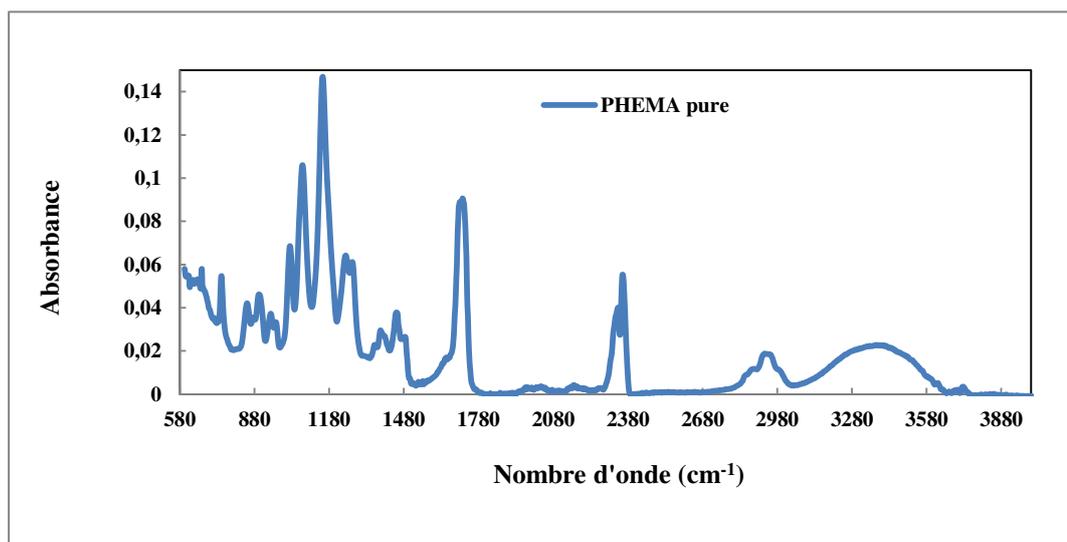
-II-Figure-24- : Le spectromètre Infrarouge utilisé à FTIR (ATR).

6- Résultats expérimentaux :

Après avoir terminé l'étude de l'absorption des colorants par les réseaux polymériques (PHEMA), la spectroscopie d'absorption infrarouge est utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels du réseau de polymère PHEMA pur et du réseau de polymères contenant le colorant utilisé (éosine Y et/ou Vert de Malachite).

6.1- Spectre infrarouge du réseau de polymère réticulé PHEMA pur :

Nous plaçons un réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA) pur (sans colorant) dans l'appareil et on détermine ses principaux groupes fonctionnels.



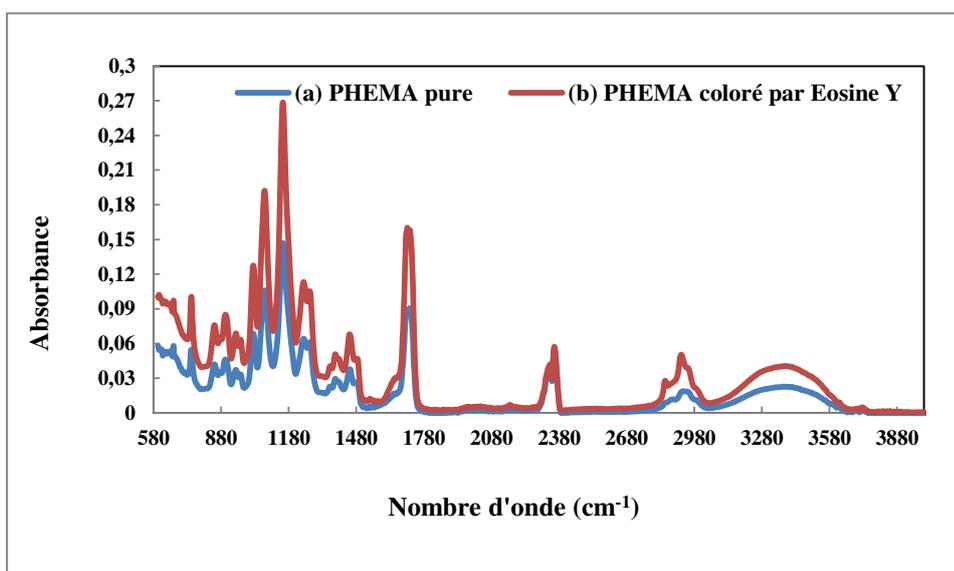
-II-Figure-25- : Spectre FTIR du réseau de polymère PHEMA (0,5% HDDA) pur.

La figure-25- du spectre FTIR du réseau de polymère PHEMA pur montre les principaux groupes fonctionnels du réseau. Une large bande de (3300 à 3400) cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle $-\text{OH}$; la Vibration d'élongation des groupes méthyle et méthylène CH_2-CH_3 à 2896 et 2956 cm^{-1} ; vibration de flexion de CH_2-CH_3 à 2350 et 2360 cm^{-1} et à (1352- 1450 et 1486) cm^{-1} . Un pic attribué à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{O}$ à 1720 cm^{-1} contribue à la bande polyacrylate ; et vibrations angulaires $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ et $-\text{C}-\text{O}-$ à (1025- 1076- 1155) cm^{-1} . [17-20].

Le spectre Infrarouge des colorants Eosine Y et le Vert de Malachite sont présentés par les Figures (A, B) respectivement (Voir Annexe).

6.2- Spectre infrarouge du réseau PHEMA (0,5% HDDA) coloré par l'Eosine Y :

Nous plaçons, dans l'appareil, un réseau de polymère PHEMA coloré par l'éosine Y et on détermine ces groupes fonctionnels.



-II-Figure-26- : Spectre FTIR de : (a) PHEMA pur; (b) PHEMA coloré par l'Eosine Y.

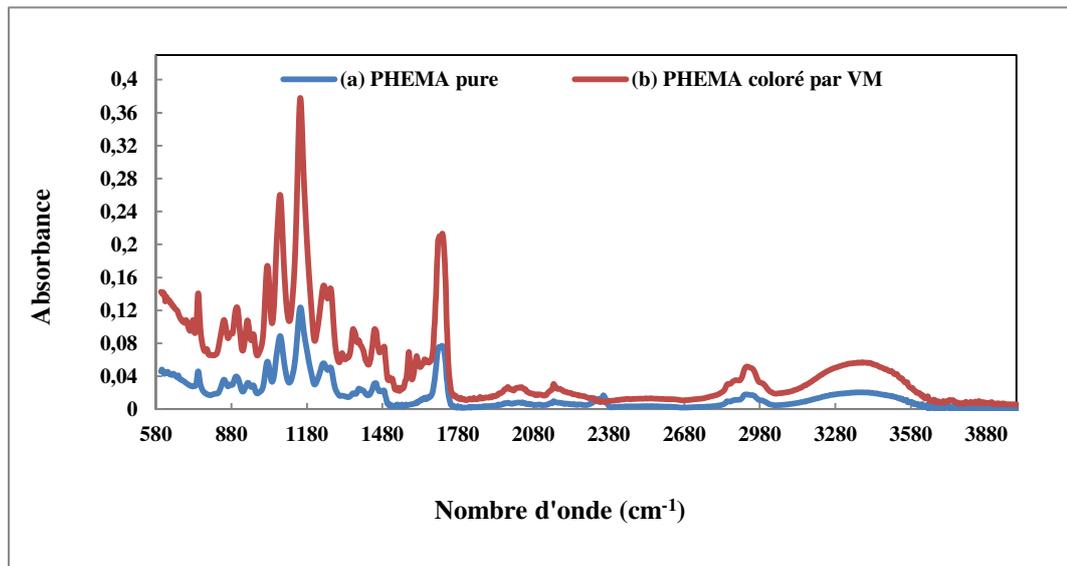
Le spectre infrarouge, présenté par la figure-26-, du réseau de polymères PHEMA après absorption du colorant Eosine Y montre la formation d'une bande

vers 1650 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du groupement carboxylique C=O de l'Eosine Y. [20].

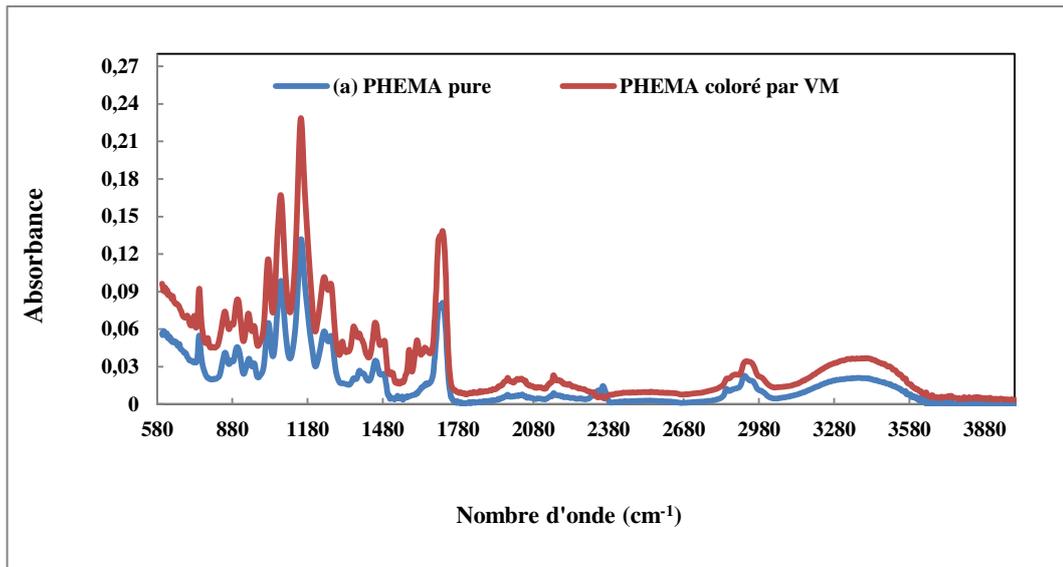
Pour les bandes $(3300-3400)\text{ cm}^{-1}$; $(2896\text{ et }2956)\text{ cm}^{-1}$; $(2350\text{ et }2360)\text{ cm}^{-1}$; $(1352-1450\text{ et }1486)\text{ cm}^{-1}$ et $(1025-1076-1155)\text{ cm}^{-1}$, l'intensité augmente ce qui explique que le colorant Eosine Y est absorbé par le réseau de polymères PHEMA [21].

6.3- Spectre infrarouge du réseau PHEMA (0,5% HDDA) coloré par le Vert de Malachite :

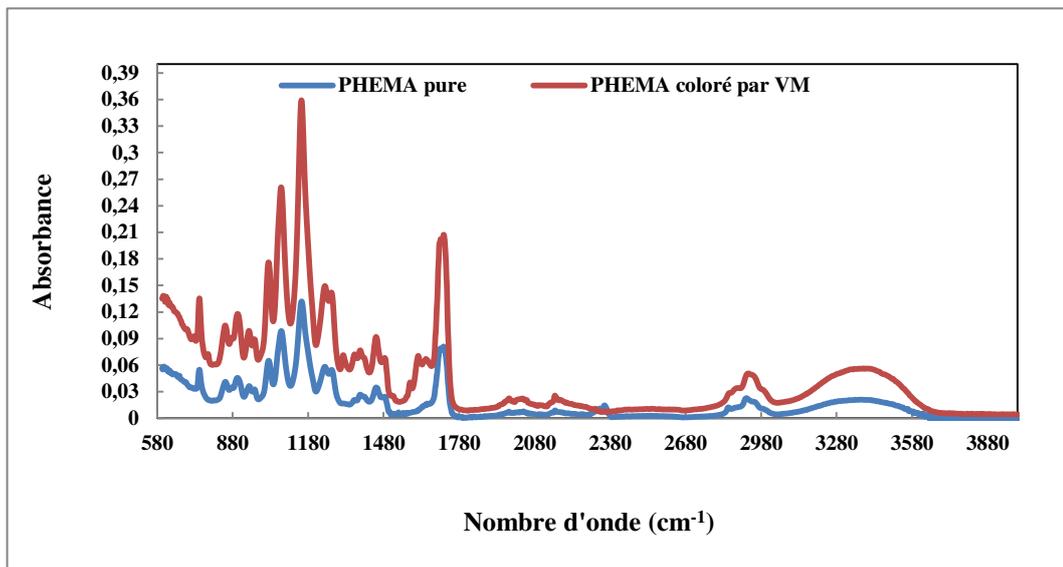
Les pastilles des réseaux de polymères PHEMA (0,5% ; 0,25% et 0,1% HDDA) respectivement colorées par le Vert de Malachite sont placées dans le spectromètre FTIR, pour déterminer les groupes fonctionnels. Les résultats sont présentés par les figures-27-, -28- et -29-.



-II-Figure-27- : Spectre FTIR de : (a) PHEMA pur ; (b) PHEMA coloré par le Vert de Malachite (VM).



-II-Figure-28- : Spectre FTIR de : (a) PHEMA pur ; (b) PHEMA coloré par le Vert de Malachite (VM).



-II-Figure-29- : Spectre FTIR de : (a) PHEMA pur ; (b) PHEMA coloré par le Vert de Malachite (VM).

Comme il est montré par les figures-27-, -28- et -29-, le spectre IR de PHEMA coloré par le VM montre des différences par rapport au spectre IR de PHEMA pur.

Les pics à 1370 cm^{-1} et la présence des pics à 1585 cm^{-1} montrent l'absorption du colorant VM par le réseau PHEMA. L'apparition des pics importants vers 1654 cm^{-1} et à 1455 cm^{-1} correspondent aux groupes carboxyliques C=O et C-O, ils peuvent être attribués aux interactions entre le réseau PHEMA et le colorant VM. La variation de l'intensité des pics observés à 1155 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} et la bande entre $(3200-3400)\text{ cm}^{-1}$, sont indicatifs de vibration d'élongation de C-O, C=O et liaison O-H, sont après l'absorption du VM par PHEMA. Enfin, le changement des pics à 850 cm^{-1} (C-H aromatique), 2950 cm^{-1} (C-H aliphatique) et 1488 cm^{-1} (C=C aromatique) suggèrent des interactions entre PHEMA et le VM lors de l'absorption [22].

7- Conclusion :

Lors de cette partie de notre étude, nous avons préparé des réseaux de polymères acryliques réticulés et nous les avons utilisés pour retenir des quantités de molécules colorantes présentes dans des solutions d'eau colorées (modèle d'eau usée).

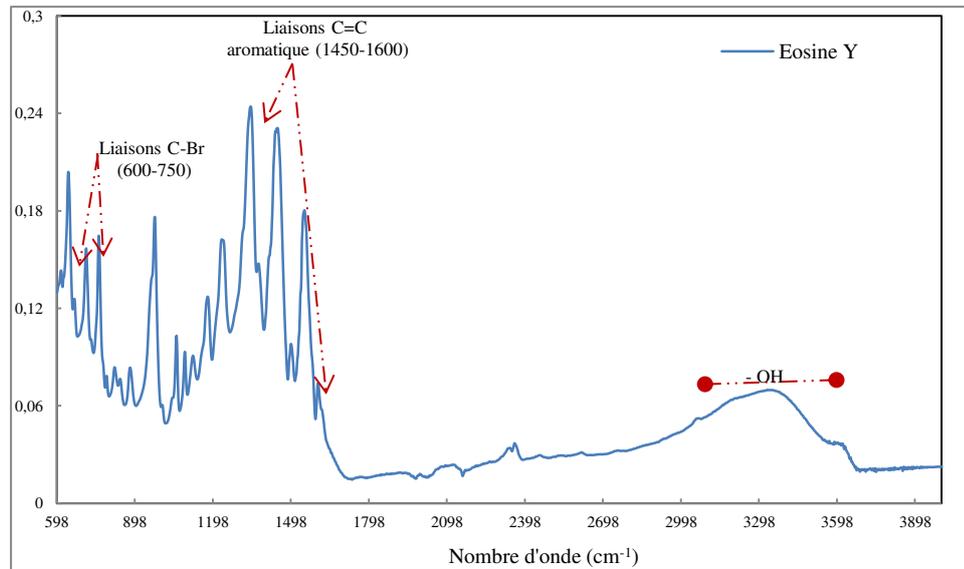
Les réseaux polymériques réticulés PHEMA, ont montré un bon gonflement dans les solutions colorées par l'Eosine Y et le Vert de Malachite, et une diffusion des molécules colorantes au sein des réseaux. L'étude de la cinétique de dégonflement, de ces réseaux à l'air libre, nous montre que les réseaux polymériques reviennent presque à leurs poids initiaux et restent colorés, donc les colorants utilisés sont retenus par les réseaux de polymère PHEMA.

L'analyse des solutions, colorées par l'Eosine Y et le Vert de Malachite, par spectroscopie UV Visible, nous montre la variation de l'absorbance des solutions avant et après le gonflement du réseau de polymère PHEMA dans les solutions d'eau colorées.

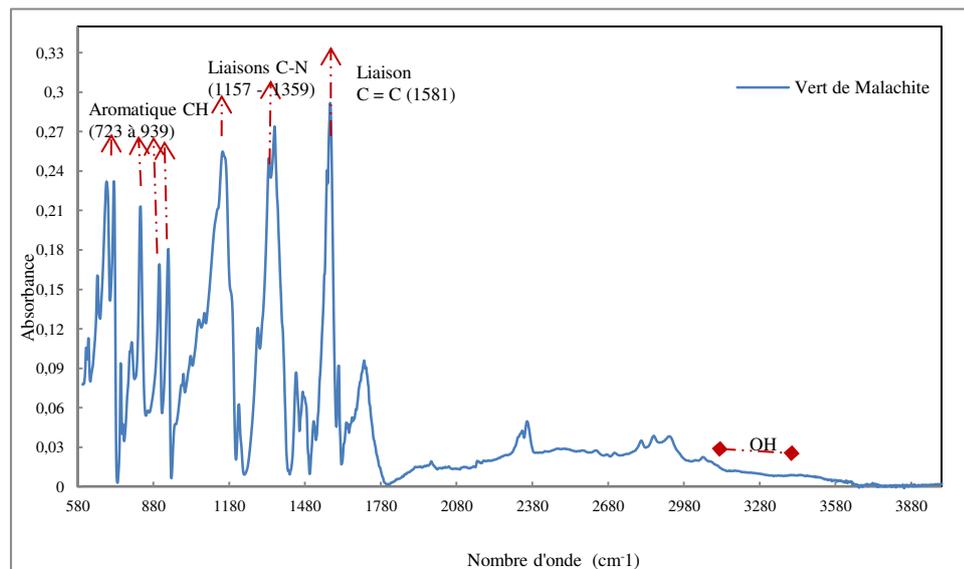
L'analyse des réseaux de polymères PHEMA par spectroscopie Infrarouge, nous montre les groupes fonctionnels du réseau PHEMA pur et le réseau PHEMA coloré (avec l'Eosine Y ou Vert de Malachite).

Annexe : Spectre Infrarouge des colorants Eosine Y et le Vert de Malachite

Le spectre Infrarouge des colorants Eosine Y et le Vert de Malachite sont présentés par les Figures (A, B) montrent les groupes fonctionnels de l'Eosine Y et du Vert de Malachite respectivement.



-II-Figure-A- : Spectre infrarouge de l'Eosine Y (poudre).



-II-Figure-B- : Spectre infrarouge de Vert de Malachite poudre.

Références :

- [1] :B. Le Droumaguet et al. « Engineering functional doubly porous PHEMA-based materials », *Polymer* 55, 373-379, (2014).
- [2] :H. Sadegh et al. « Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA) », *Journal of Molecular Liquids* 20, 21–27, (2015).
- [3] :R.-E. Ghitescu et al. « Encapsulation of polyphenols into pHEMA e-spun fibers and determination of their antioxidant activities », *International Journal of Pharmaceutics* 494, 278–287, (2015).
- [4] :A.V. Whitney et al. « An innovative surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs », *Journal Of Raman Spectroscopy. J. Raman Spectrosc.* 37: 993–1002, (2006).
- [5] :Bahramifar et al. « Removal of eosin Y and eosin B dyes from polluted water through biosorption using *Saccharomyces cerevisiae*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies », *Journal of Applied Research in Water and Wastewater* 3, 108-114, (2015).
- [6] :Ansari R et al. « Removal of Eosin Y, an Anionic Dye, from Aqueous Solutions Using Conducting Electroactive Polymers », *Iranian Polymer Journal* 19 (7), 541-551, (2010).
- [7] :Olukanni et al. « Biodegradation of Malachite Green by Extracellular Laccase Producing *Bacillus thuringiensis* RUN », *Journal of Basic & Applied Sciences*, 9, 543-549, (2013).
- [8] :Y. Zheng et al. « Highly efficient and selective adsorption of malachite green onto granular composite hydrogel », *Chemical Engineering Journal* 257, 66–73, (2014).
- [9] : Utkarsha Shedbalkar and Jyoti P. Jadhav . « Detoxification of Malachite Green and Textile Industrial Effluent by *Penicillium ochrochloron* », *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 16: 196-204 (2011).

- [10] : Pourbabaee et al. « Biodegradation of Malachite Green by *Klebsiella Terrigenaptcc 1650*: The Critical Parameters Were Optimized Using Taguchi Optimization Method », *J Bioremed Biodeg* 4:1,(2013).
- [11] : F.M.Sanda et al. « Spectrophotometric measurements techniques for fermentation process. (part one) base theory for uv-vis spectrophotometric measurements ». *HURO 1001/121/2.2.2, University of Oradea, Romania. Internal Report, (2012)*.
- [12] : F. Messemeche ;« Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif ». Master en Chimie. Université Med Khider Biskra, (2013).
- [13] : D. KUSS ;« Gestion intégrée de rejets d'assainissement : applicabilité de la mesure de pollution par spectrophotométrie UV/ Visible et des techniques d'identification ». Thèse de Doctorat. Université Strasbourg, (2010).
- [14] : E. Pellizzi ;« Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes ». Thèse de Doctorat. Université d'Évry Val d'Essonne, (2012).
- [15] : A. Benaissa ;« Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ». Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine,(2010).
- [16] :B. Mechlaoui ; « Elaboration et caractérisation des mélanges à base de polyvinyle alcool et de diisocyanate renforcés par la farine de bois ». Magister, Université M'hamed Bougara, (2011).
- [17] :S.-L. Huang et al. « Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA ». *Polymer* 46, 1865–1877, (2005).
- [18] : Lívio Bruno et al. « Correlation Between Morphological Properties and Ionic Conductivity in an Electrolyte Based on Poly(Vinylidene Fluoride) and Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) ». *Materials Research*. 17(1): 115-120, (2014).

- [19] :Li Zhang et al. « Preparation of novel biodegradable pHEMA hydrogel for a tissue,engineering scaffold by microwave-assisted polymerization ». *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine* 136-140, (2014).
- [20] : Fan Zhang et al. « Controlling Adsorption Structure of Eosin Y Dye on Nanocrystalline TiO₂ Films for Improved Photovoltaic Performances ». [dx.doi.org/10.1021/jp404439p](https://doi.org/10.1021/jp404439p) | *J. Phys. Chem. C* 117, 14659–14666, (2013).
- [21] : K. Madoui et al. « Etude de la stabilité chimique de deux colorants utilisés dans la conception des cellules photovoltaïques à colorant ». *Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa* 165 – 173, (2012).
- [22] :L. Leng et al. « Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption ». *Fuel* 155, 77–85, (2015).

Chapitre III :

**Exploitation théorique des résultats
expérimentaux avec le modèle de Fick**

1- Introduction :

Dans la partie expérimentale de notre travail, nous avons fait une étude de la cinétique de gonflement de réseau de polymère acrylique réticulé PHEMA dans des solutions d'eau colorée. Les résultats expérimentaux ont montré que le réseau de polymère gonfle et devient coloré. Ces résultats peuvent être expliqués par le phénomène de diffusion de la matière.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser la cinétique de gonflement et la diffusion par le modèle théorique de Fick, basé sur une loi exponentielle et l'exploiter pour nos résultats expérimentaux.

2- Diffusion de la matière :

Le phénomène de diffusion de la matière doit être vu comme un processus de retour à l'équilibre d'un système non homogène. Si le système n'est soumis à aucune contrainte, le phénomène de diffusion, permet d'atteindre un état d'équilibre puis se stabilise [1].

L'approche classique de la diffusion dans les matériaux poreux commence par la loi de Fick. Pour une solution contenant une espèce chimique, le déplacement naturel se fait des régions de fortes concentrations vers les régions de concentrations plus faibles, jusqu'à l'atteinte d'un équilibre pour lequel la solution redevient homogène. La loi mathématique décrivant ce phénomène est formalisée par Adolf Fick en 1855 qui définit le flux unidimensionnel [2].

Le principe de cette diffusion est le mouvement brownien. C'est le botaniste Robert Brown, en 1827, qui observa le mouvement aléatoire de particule de pollen en suspension dans un liquide, et en 1905 Albert Einstein mit en évidence cette découverte [3].

La diffusion de petites molécules colorantes dans une matrice de polymère est fonction de la structure de la matrice de polymère et du pénétrant. Le comportement du pénétrant peut être classé en trois catégories et qui sont

argumentées par deux paramètres, la relaxation des chaînes et la vitesse de diffusion du pénétrant à l'intérieur de la matrice de polymère [4].

- Cas I : Comportement Fickien : le processus de diffusion s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible que celles des modes de relaxation de la matrice polymérique. L'équilibre de l'adsorption est rapidement atteint [5]. Ce comportement est observé dans les cas des polymères ayant une faible température de transition vitreuse [4].
- Cas II : Comportement non Fickien : la vitesse de diffusion des particules est plus rapide que celle du processus de relaxation des chaînes de polymères.
- Cas III : dans ce cas nous faisons intervenir les deux processus pour expliquer le phénomène de diffusion [4]. La sorption et le transport des molécules sont affectés par la présence de micro-vides préexistant dans la matrice, le déplacement de molécules étant influencé par la structure du polymère [5].

3- Modèle théorique de Fick :

Nous considérons une membrane polymérique (réseau de polymère PHEMA) d'épaisseur l de surface A soumise à un fluide (solution d'eau colorée) et Q la quantité totale du pénétrant qui passe à travers le réseau polymérique pendant un temps t [5].

$$J = \frac{Q}{At} \quad (01)$$

La première loi de Fick établit une relation proportionnelle entre le flux de substance diffusante à travers la membrane (réseau de polymère) et le gradient de concentration entre les deux côtés de la membrane. [05].

$$J = -D\nabla c \quad (02)$$

Cette première loi est applicable à l'état d'équilibre. Quand la diffusion se passe seulement dans une seule direction x (unidimensionnelle), la relation se réduit à :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (03)$$

Avec D le coefficient de Diffusion de l'espèce considérée (m^2/s); c la concentration (mol/m^3) et x : la position (c'est donc le gradient de la concentration qui est le moteur de la diffusion, le signe négatif (-) indiquant que le flux est dirigé dans la direction de faible concentration [2].

La diffusion s'effectue dans une seule direction, ce qui permet d'écrire la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J \quad (04)$$

La relation (04) combinée à la loi de Fick, avec l'hypothèse que le coefficient de diffusion est indépendant de la distance (x) ou en dépend un peu, elle donne l'équation suivante : [6]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (05)$$

La détermination de D s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. Selon Crank, la formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour tracer des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [7].

$$\frac{m_t}{m_\infty} < 0.5, \text{ ou } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2, \quad : \text{ on a } \quad \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (06)$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 0.5 \quad : \text{ on a } \quad D = \frac{0.005}{\left(\frac{t}{L^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (07)$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} > 0.5 : \quad : \text{ on a } \quad \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{L^2}\right) \quad (08)$$

4- Exploitation des résultats expérimentaux :

La vérification des résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement du réseau de polymère réticulé (PHEMA) dans les solutions d'eau colorées par (l'Eosine Y et le Vert de Malachite), est faite par le modèle théorique de Fick.

4.1. Modèle théorique :

Le modèle théorique consiste à considérer le passage d'absorption de la solution colorée, avec une absorption de la solution fractionnée ($m_t / m_f < 0,6$), par l'équation suivante : [8]

$$\frac{m_t}{m_f} = kt^n \quad (09)$$

Où m_t et m_f représentent respectivement la masse de la solution colorée absorbée par le réseau de polymère réticulé (PHEMA) à l'instant t est celle à l'équilibre.

k est une constante caractéristique du réseau polymérique. n est un exposant caractéristique décrivant le mécanisme du transport du pénétrant (la diffusion). Où : $n = 0,5$ indique une diffusion Fickienne, $0,5 < n < 1$, la diffusion et à la relaxation sont comparables et $n = 1$ correspond au de la relaxation contrôlée.

Les constantes k et n sont calculées à partir du graphe de $\ln (m_t / m_f)$ en fonction de $\ln (t)$.

La dynamique du gonflement du polymère réticulé dépend de la contribution relative de la diffusion du pénétrant (solution d'eau colorée par l'Eosine Y ou Vert de Malachite) et la relaxation du réseau de polymère réticulé.

Le modèle discuté ci-dessus ne donne pas une analyse précise au-dessous de $m_t/m_f = 0,6$.

Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose pour les longues périodes, l'adsorption du solvant qui est dominée par la relaxation du réseau de polymère réticulé. [4].

Dans ce cas, pour m_t/m_f supérieure à 0,6, l'équation de Berns-Hopfenberg donnée par la relation (10) est utilisée [8].

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2 (m_f - m_t) \quad (10)$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{m_t}{m_f} = 1 - Ae^{(-k_2 t)} \quad (11)$$

Où, k_2 représente le taux de relaxation, A est une constante.

Les constantes k_2 et A sont calculées à partir du graphe $\ln [1 - (m_t / m_f)]$ en fonction du temps t .

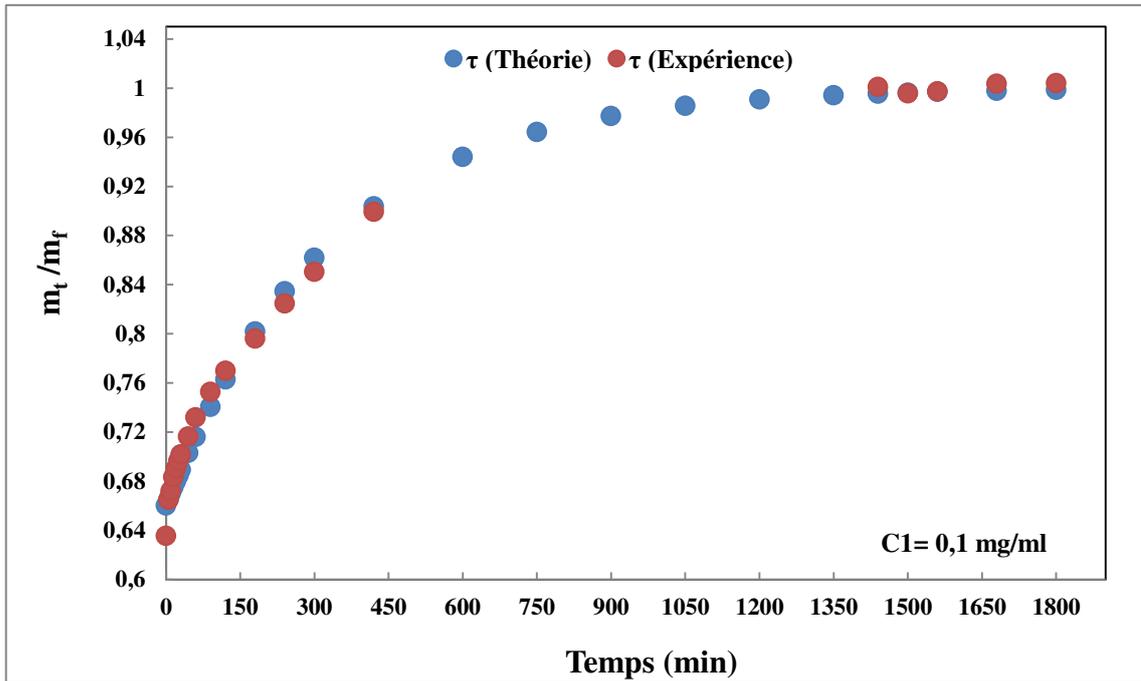
Comme les résultats de calculs obtenus par notre étude pour le rapport $\left(\frac{m_t}{m_f}\right)$ sont supérieurs à 0,6, donc seule la relation (11) est utilisée.

4.2. Résultats et discussions :

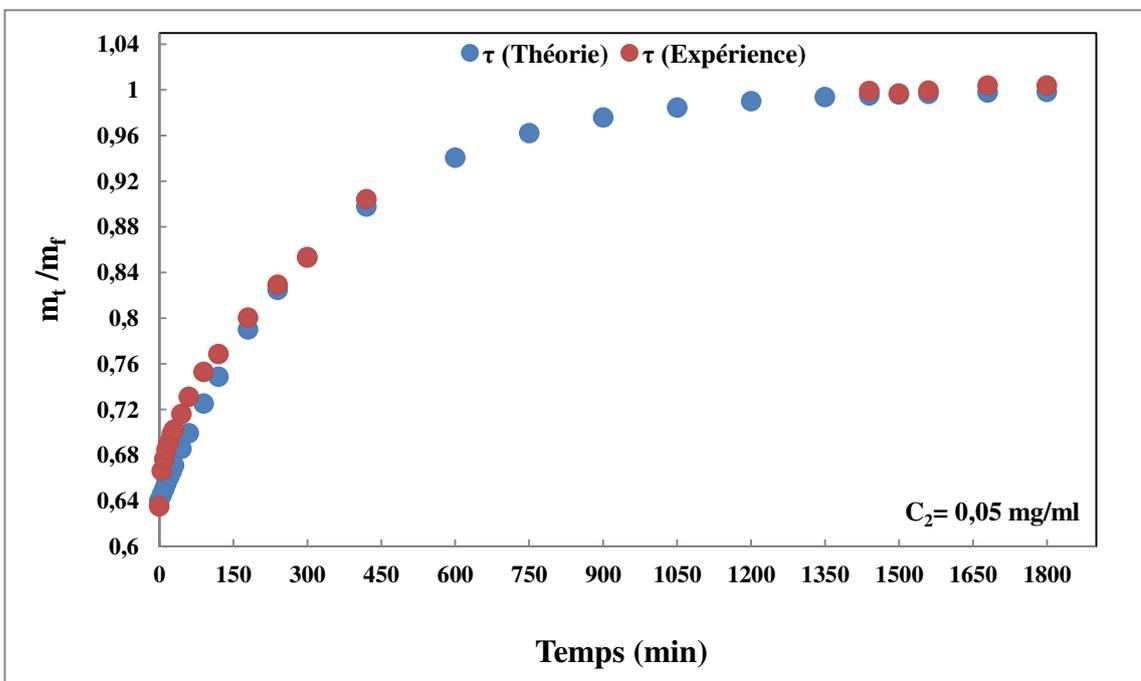
4.2.1. Réseau de polymère réticulé PHEMA et colorant Eosine Y :

Les résultats théoriques et expérimentaux de la cinétique de gonflement du réseau de polymère réticulé (PHEMA) dans l'eau colorée par l'éosine Y, pour les différentes concentrations C_1 , C_2 et C_3 ; sont représentés par les figures suivantes.

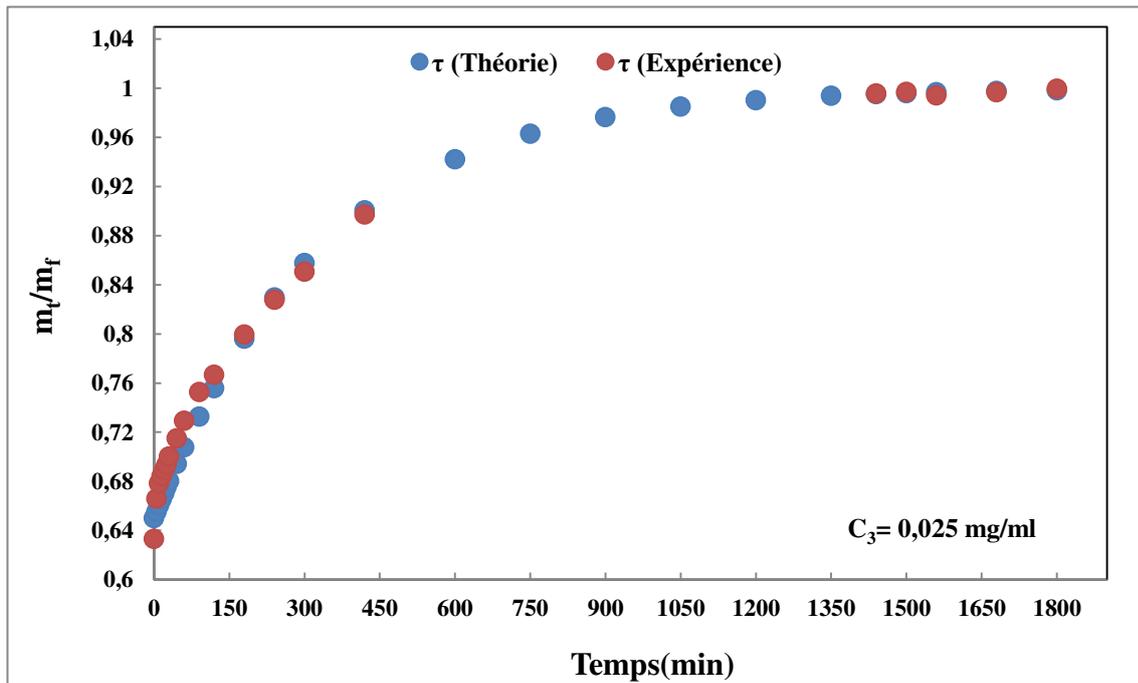
➤ PHEMA (0,5% HDDA) et l'Eosine Y :



-III-Figure-1- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau (PHEMA) dans l'eau colorée par l'Eosine Y : C₁= 0,1 mg/ml



-III-Figure -2- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau (PHEMA) dans l'eau colorée par l'Eosine Y : C₂= 0,05 mg/ml



-III-Figure-3- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau (PHEMA) dans l'eau colorée par l'Eosine Y : $C_3 = 0,025 \text{ mg/ml}$

Les valeurs de A et k_2 sont représenté par le tableau -1-

Tableau (01) : Valeurs de A et k_2 pour PHEMA (0,5% HDDA) et l'Eosine Y.

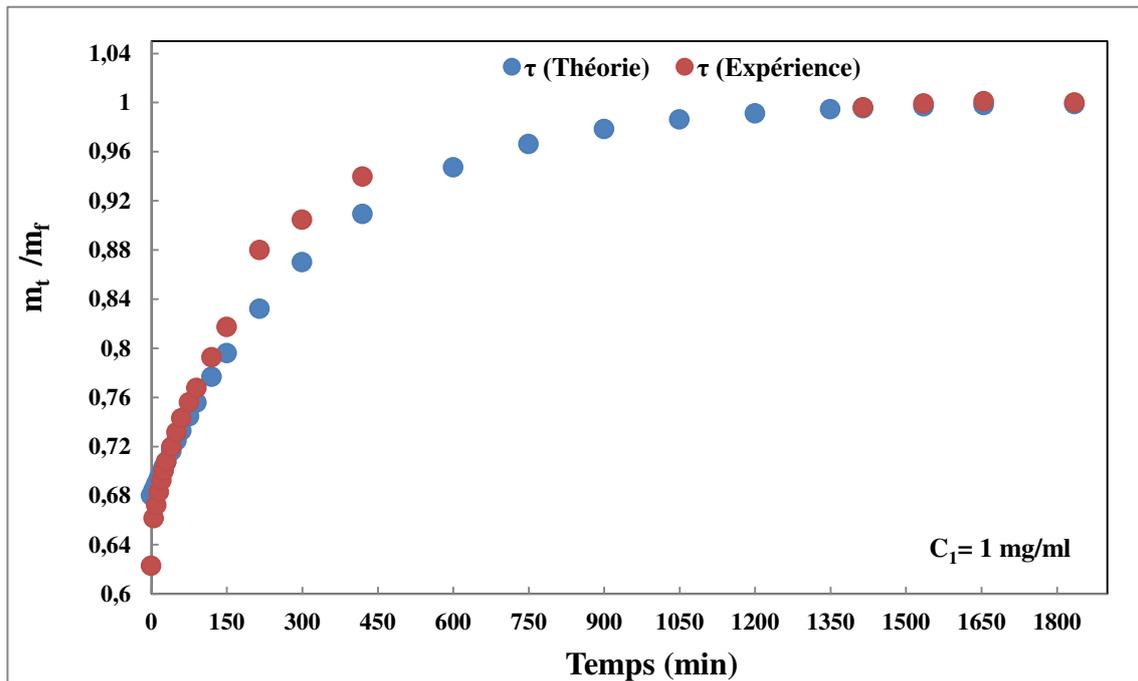
PHEMA (0,5% HDDA) et Eosine Y	A	K_2
$C_1 = 0,1 \text{ mg/ml}$	0,34	0,003
$C_2 = 0,05 \text{ mg/ml}$	0,36	0,003
$C_3 = 0,025 \text{ mg/ml}$	0,35	0,003

Les résultats de la cinétique de gonflement théorique et expérimental du réseau PHEMA avec le taux de réticulation (0,5% HDDA) dans l'eau colorée par l'Eosine Y représentés dans la figure-1-, montrent une bonne corrélation entre la théorie de diffusion de Fick, pour $(m_t/m_f) > 0,6$, et l'expérience de la cinétique de gonflement de ce réseau. Le maximum du gonflement est atteint à 24 heures ($t = 1440$ minutes) pour les différentes concentrations : la variation de la concentration n'influe pas la cinétique de gonflement du réseau polymérique.

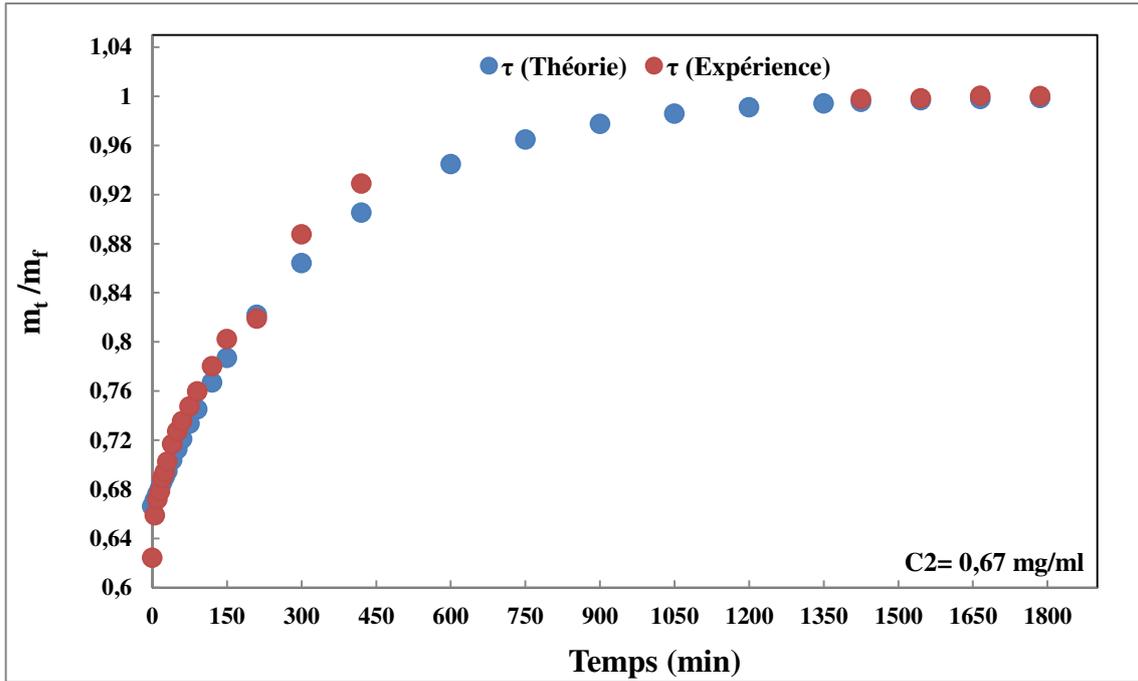
4.2.2. Réseau de polymère réticulé PHEMA et colorant Vert de Malachite :

Les résultats théoriques et expérimentaux de la cinétique de gonflement du réseau de polymère réticulé (PHEMA), de différents taux de réticulations (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA) respectivement, dans l'eau colorée par le Vert de Malachite, pour les différentes concentrations C_1 , C_2 et C_3 ; sont représentés par les figures suivantes :

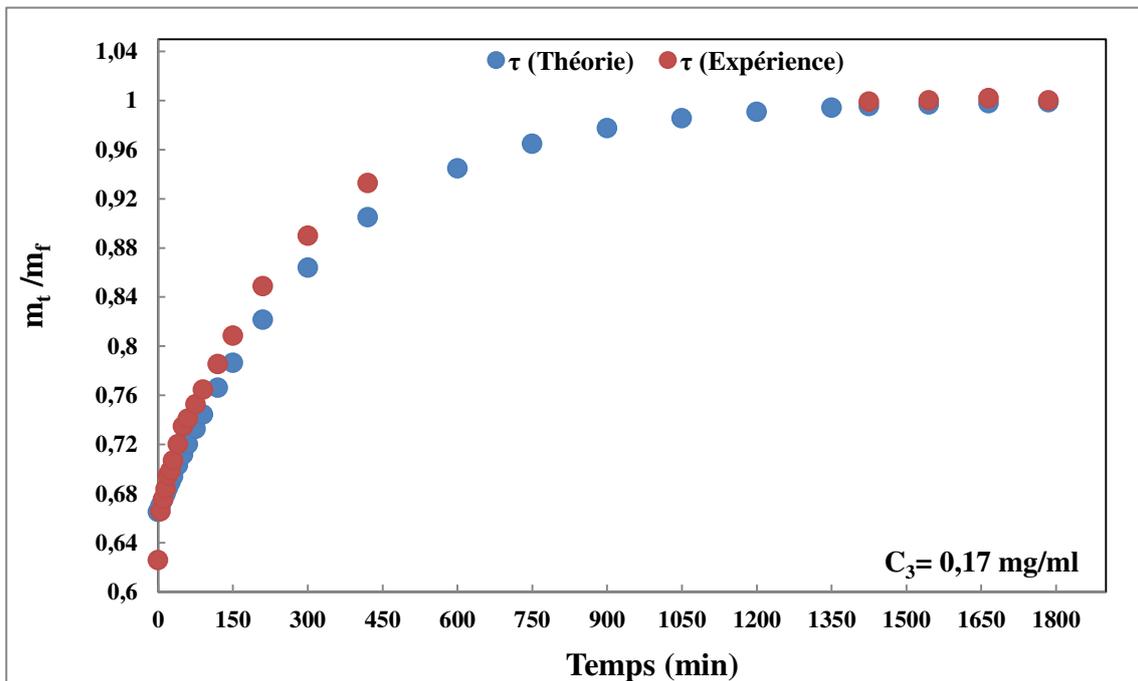
- *PHEMA (0,1% HDDA) et Vert de Malachite :*



-III-Figure -4- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,1% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_1=1\text{mg/ml}$

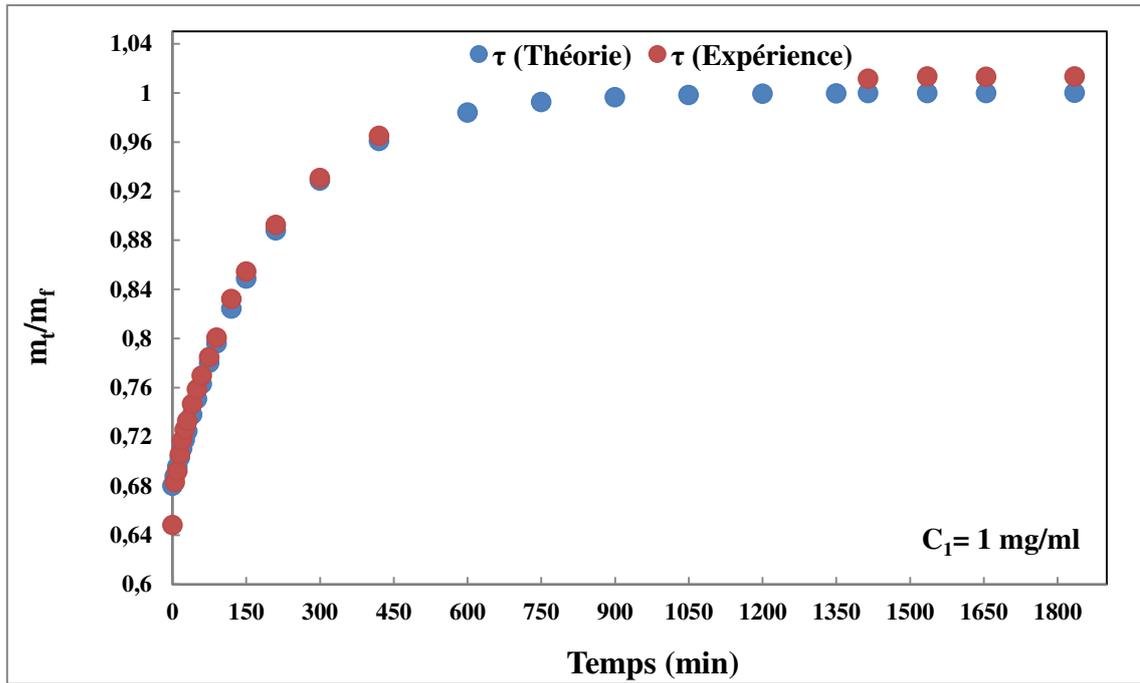


-III-Figure -5- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,1% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_2=0,67 \text{ mg/ml}$.

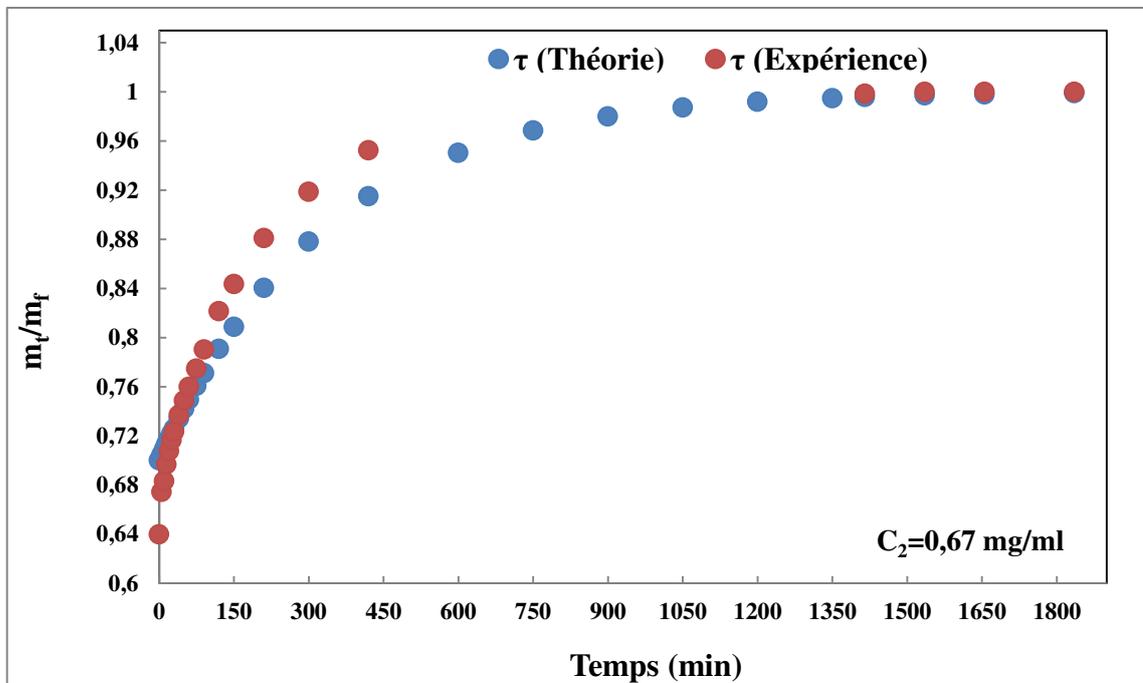


-III-Figure -6- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,1% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_3=0,17 \text{ mg/ml}$.

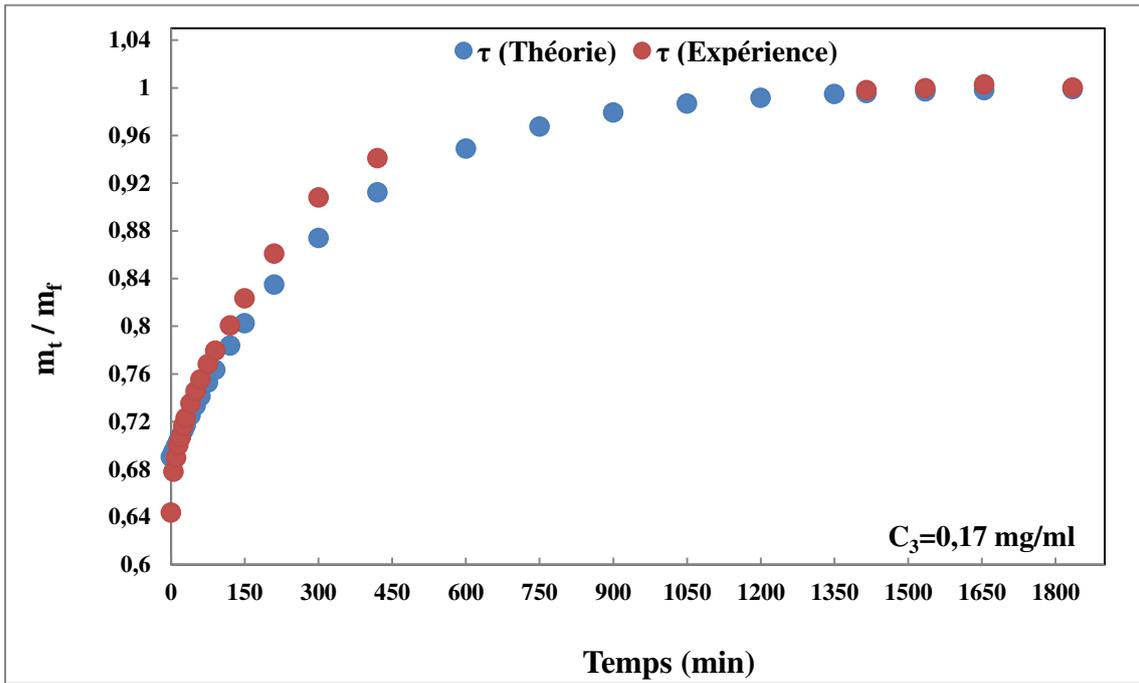
- PHEMA (0,25% HDDA) et Vert de Malachite :



-III-Figure -7- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,25% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_1=1\text{mg/ml}$.

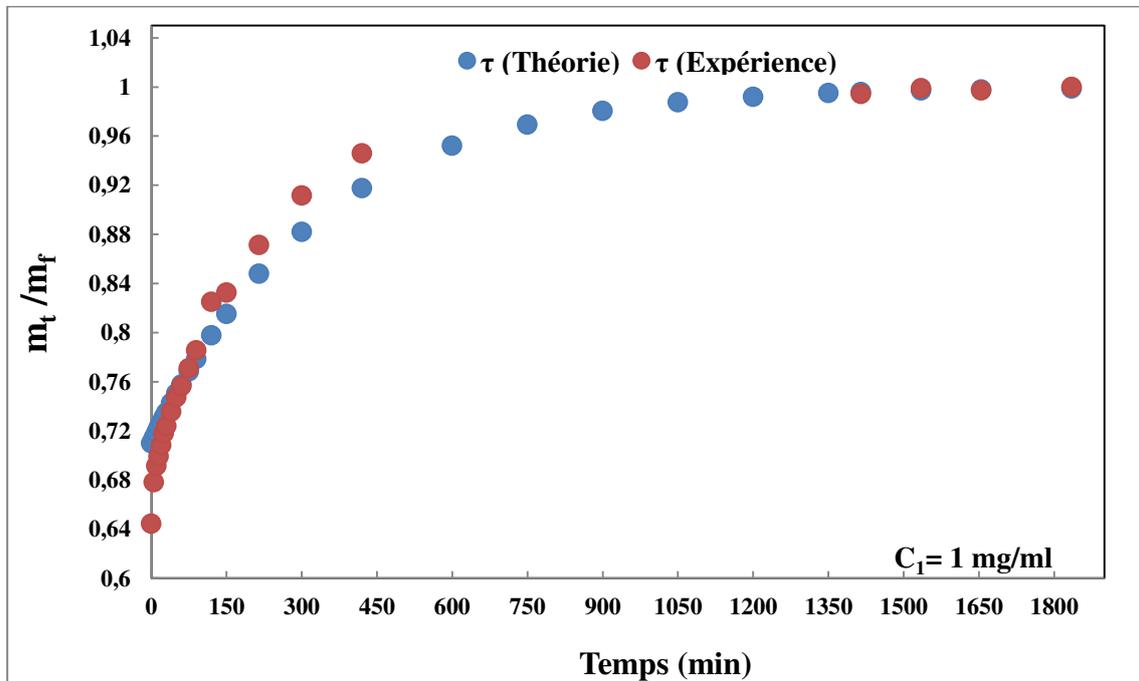


-III-Figure -8- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,25% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_2=0,67\text{mg/ml}$.

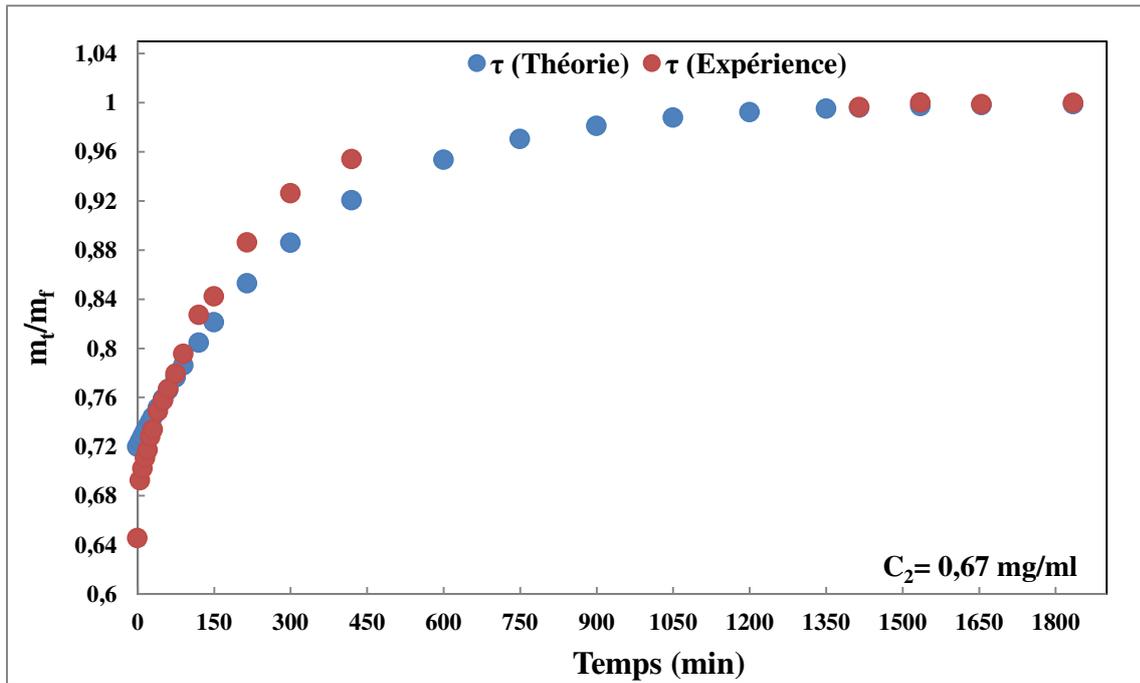


-III-Figure-9- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,25% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_3=0,17$ mg/ml.

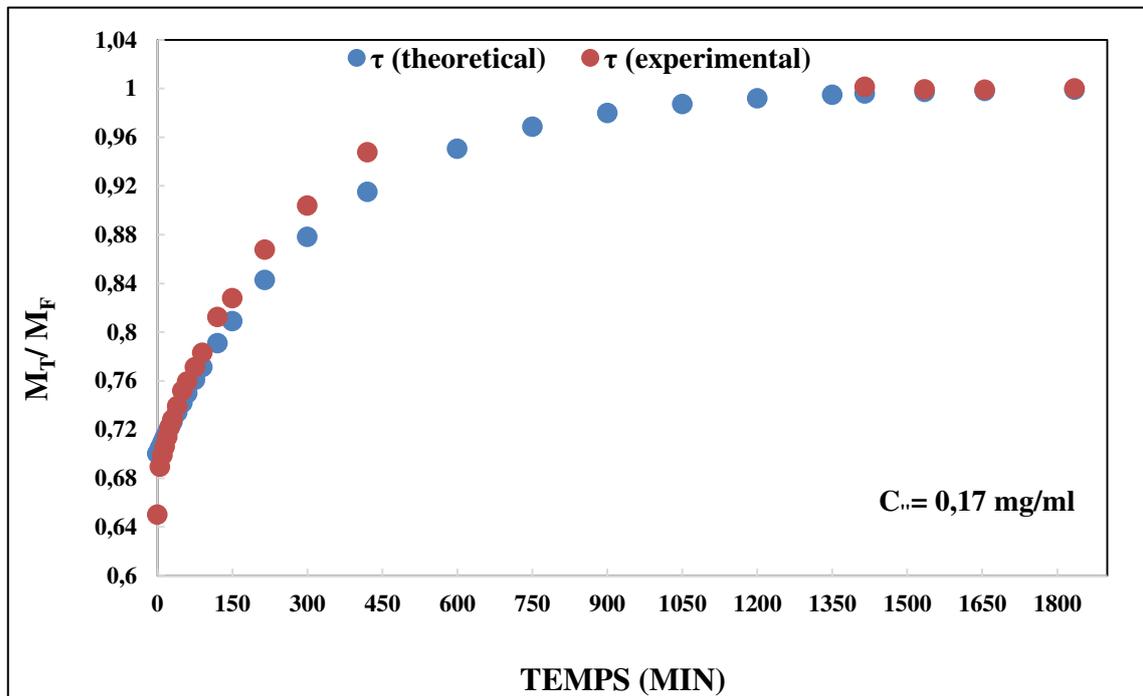
- PHEMA (0,5% HDDA) et Vert de Malachite :



-III-Figure-10- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,5% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_1=1$ mg/ml.



-III-Figure-11- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,5% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_2=0,67\text{mg/ml}$.



-III-Figure -12- : Cinétique de gonflement théorique et expérimental pour un réseau PHEMA (0,5% HDDA) dans l'eau colorée Vert de Malachite : $C_3=0,17\text{mg/ml}$.

Les valeurs de A et k_2 sont représenté par les tableaux -2-, -3- et -4- :

-III-Tableau-2- : Valeurs de A et k_2 pour PHEMA (0,1% HDDA) et Vert de Malachite.

PHEMA (0,1% HDDA) et Vert de Malachite	A	K_2
$C_1 = 1$ mg/ml	0,32	0,003
$C_2 = 0,67$ mg/ml	0,334	0,003
$C_3 = 0,17$ mg/ml	0,335	0,003

-III-Tableau-3- : Valeurs de A et k_2 pour PHEMA (0,25% HDDA) et Vert de Malachite.

PHEMA (0,25% HDDA) et Vert de Malachite	A	K_2
$C_1 = 1$ mg/ml	0,32	0,003
$C_2 = 0,67$ mg/ml	0,3	0,003
$C_3 = 0,17$ mg/ml	0,31	0,003

-III-Tableau-4- : Valeurs de A et k_2 pour PHEMA (0,5% HDDA) et Vert de Malachite.

PHEMA (0,5% HDDA) et Vert de Malachite	A	K_2
$C_1 = 1$ mg/ml	0,29	0,003
$C_2 = 0,67$ mg/ml	0,28	0,003
$C_3 = 0,17$ mg/ml	0,28	0,003

Les résultats de la cinétique de gonflement théorique et expérimental du réseau PHEMA avec des taux de réticulations différentes (0,1% ; 0,25% et 0,5% en HDDA) dans l'eau colorée par le Vert de Malachite sont donnés respectivement dans les figures-2-, -3- et -4- ; ils montrent une bonne corrélation entre la théorie de diffusion de Fick, pour $(m_t / m_f) > 0,6$ et l'étude expérimentale de la cinétique de gonflement de ce réseau. Le maximum du gonflement est atteint à 24heures ($t = 1415$ minutes) pour les différentes concentrations du colorant et aussi pour chaque taux de réticulation. Donc la concentration et la variation du taux de réticulation du réseau de polymère PHEMA n'influent pas sur le gonflement du réseau polymérique.

Les valeurs de k_2 obtenus dans le cas de l'Eosine Y et le Vert de malachite sont faibles, donc la relaxation des chaînes est faible aussi [04].

5- Paramètre de solubilité et la solubilité :

Le paramètre de solubilité est une mesure des forces d'attraction entre les molécules d'une substance. Un solvant dissout bien un soluté lorsque leurs paramètres de solubilité sont proches [09].

Les paramètres de solubilités ont trouvé leurs plus grands usages dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection des solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique et le taux de pénétration d'additif [04].

5.1. Paramètre de solubilité d'Hildebrand :

C'est Hildebrand qui a utilisé pour la première fois le terme de paramètre de solubilité, dans le but de prévoir la solubilité entre un solvant et un soluté [10].

En 1936, Hildebrand a proposé définir le paramètre de solubilité δ , comme la racine carré de la densité cohésive d'énergie définie par la relation (12). Le paramètre de solubilité a pour unité $(MPa^{\frac{1}{2}})$ [11,12].

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V_m}} \quad (12)$$

E : L'énergie de vaporisation ;

V_m : Volume molaire du solvant.

5.2. Paramètre de solubilité d'Hansen :

En 1966, en s'appuyant sur les travaux d' Hildebrand, Hansen a proposé la théorie suivante : la valeur du paramètre d' Hildebrand comporte trois composantes : dispersives δ_D ; Polaires δ_P et Hydrogène δ_H . Ces composantes sont liées aux paramètres d'Hildebrand, considéré comme un paramètre total δ_T donné par la relation (13). [10] :

$$\delta_T = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (13)$$

Où : δ_T est le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND (totale), ($MPa^{\frac{1}{2}}$) ;

$\delta_D, \delta_P, \delta_H$ sont les paramètres de solubilités d'HANSEN, ($MPa^{\frac{1}{2}}$).

Le principe des théories d' Hildebrand et Hansen est que : plus les paramètres de solubilités sont proches et plus les composées sont solubles [10].

5.3. Modèle de Fedors :

Le modèle de Fedors est plus utilisé, car il nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. Dans ce modèle, l'énergie de cohésion de l'édifice moléculaire est prise en compte « Δe_i », le volume « V » du composé considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires « Δv_i » de chaque atome ou groupe d'atomes. [07].

Le paramètre de solubilité est donné par la relation (14):

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i e_i}{\sum_i v_i}} = \sqrt{\frac{E_i}{V_i}} \quad (14)$$

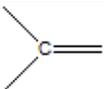
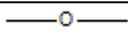
$E_i = \sum_i \Delta e_i$ est l'énergie cohésive ; $V_i = \sum_i \Delta v_i$ est le volume.

5.4. Calcul des paramètres de solubilités :

Le modèle de Fedors est utilisé pour le calcul des paramètres de solubilités des composants utilisés dans notre étude, présenté par les tableaux suivants :

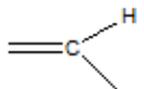
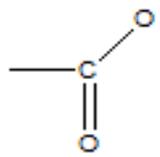
- *2-Hydroxyethyl métacrylate (HEMA) :*

-III-Tableau-5 : Les composants chimiques du monomère HEMA.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}} (\text{J/mol})$	$V(\text{Cm}^3 / \text{mol})$
2		4310	-5,5
3	CH ₂	4940	16,5
1	CH ₃	4710	33,5
1		3350	3,8
1	OH	29800	10
Total		61300	85,8

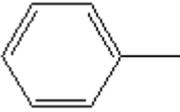
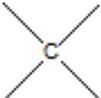
- *1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) :*

-III-Tableau-6- : Les composants chimiques du monomère HDDA.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}} (\text{J} / \text{mol})$	$V(\text{Cm}^3 / \text{mol})$
2	= CH ₂	4310	28.5
2		4310	13.5
2		17370	10.8
6	= CH ₂	4940	16.1
Total		81620	202.2

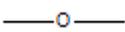
- *Darocur 1173 :*

-III-Tableau-7- : Les composants chimiques du monomère DAROCUR1173.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}}(\text{J/mol})$	$V(\text{Cm}^3/\text{mol})$
1		31940	71,4
1		4310	-5,5
1		1470	-19,2
2	- CH ₃	4710	33,5
1	-OH	29800	10,0
Total		76940	123,7

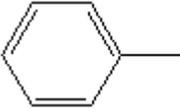
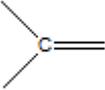
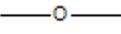
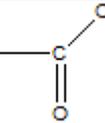
- *L'eau distillée H₂O:*

-III-Tableau-8- : Les composants chimiques l'eau distillée.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}}(\text{J/mol})$	$V(\text{Cm}^3/\text{mol})$
1		3350	3,8
Total		3350	3,8

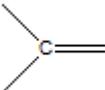
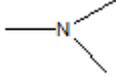
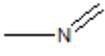
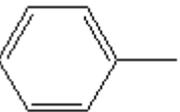
- *Eosine Y* :

-III-Tableau-9 : Les composants chimiques l'Eosine Y.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}}(\text{J/mol})$	$V(\text{Cm}^3/\text{mol})$
3		31940	71,4
4	Br	15940	30,0
2		4310	-5,5
1		3350	3,8
2		17370	10,8
Total		206290	348,6

- *Vert de Malachite* :

-III-Tableau-10- : Les composants chimiques Vert de Malachite.

Nombre de groupement	Nature de groupement	$E_{\text{cohésion}}(\text{J/mol})$	$V(\text{Cm}^3/\text{mol})$
1		4310	-5,5
1		4190	-9,0
1		11720	5,0
3		31940	71,4
Total		116040	204,7

- **Paramètres de solubilité des réseaux de polymères PHEMA :**

Dans notre étude nous avons utilisé des réseaux de polymères PHEMA réticulés avec des taux de réticulations de (0,1% ; 0,25% et 0,5% HDDA) et 0,5% photo-amorceur (DAROCUR) présentés par le tableau-11-:

-III-Tableau-11- : Le pourcentage des constituants des réseaux de PHEMA utilisé.

Constituants du réseau de Polymère	Pourcentage des constituants (%)		
	Réseau 1	Réseau 2	Réseau 3
HEMA	99	99,25	99,4
HDDA	0,5	0,25	0,1
DAEOCUR	0,5	0,5	0,5

- **Méthode de calcul du paramètre de solubilité :**

Pour le calcul des paramètres de solubilité des réseaux (1,2 et 3), de l'eau distillée, l'Eosine Y et le Vert de Malachite nous avons utilisé l'équation (14) citée précédemment :

Réseau 1 : (99% HEMA ; 0,5% HDDA ; 0,5% DAROCUR) :

$$\delta_{PHEMA} = \sqrt{\frac{0,99\Delta E_{HEMA} + 0,005\Delta E_{HDDA} + 0,005\Delta E_{DAROCUR}}{0,99\Delta V_{HEMA} + 0,005\Delta V_{HDDA} + 0,005\Delta V_{DAROCUR}}}$$

Réseau 2 : (99,25% HEMA ; 0,25% HDDA ; 0,5% DAROCUR) :

$$\delta_{PHEMA} = \sqrt{\frac{0,9925\Delta E_{HEMA} + 0,0025\Delta E_{HDDA} + 0,005\Delta E_{DAROCUR}}{0,9925\Delta V_{HEMA} + 0,0025\Delta V_{HDDA} + 0,005\Delta V_{DAROCUR}}}$$

Réseau 3 : (99,4% HEMA ; 0,1% HDDA ; 0,5% DAROCUR) :

$$\delta_{PHEMA} = \sqrt{\frac{0,994\Delta E_{HEMA} + 0,001\Delta E_{HDDA} + 0,005\Delta E_{DAROCUR}}{0,994\Delta V_{HEMA} + 0,001\Delta V_{HDDA} + 0,005\Delta V_{DAROCUR}}}$$

Les résultats de calcul sont présentés par le tableau suivant :

-III-Tableau-12- : Paramètres de solubilités des constituants utilisés.

Paramètres de solubilités $\delta \left(j^2 Cm^{-\frac{3}{2}} \right)$	
Réseau 1	26,65
Réseau 2	26,68
Réseau 3	26,7
Eau distillée	29,7
Eosine Y	24,33
Vert de Malachite	23,81

5.5. Interprétation des résultats de calculs des paramètres de solubilités :

Selon le principe des théories d' Hildebrand et Hansen cité précédemment: plus les paramètres de solubilités sont proches et plus les composés sont solubles ; et d'après les résultats de calculs obtenus donnés dans le tableau-12-, on remarque que les deux colorants, l'Eosine Y et le Vert de Malachite, sont solubles dans l'eau distillée.

Les paramètres de solubilités des réseaux polymériques PHEMA utilisés (1,2 et 3) sont proches des paramètres de l'eau distillée et les colorants, ce qui indique que les solutions colorées pénètrent dans les réseaux de polymères réticulés. Donc les résultats de calcul sont en accord avec les résultats expérimentaux.

6- La solubilité :

La solubilité d'un polymère donné dans différents solvants est largement déterminée par sa structure chimique [11]. Un polymère est par définition soluble ou miscible dans un solvant si la valeur de la solubilité est proche du zéro [4].

La solubilité d'un constituant dans une solution (polymère dans une solution d'eau colorée), est définie par la relation (15). L'unité de la solubilité est : $(J^{1/2} cm^{-3/2})$.

$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (15)$$

Où :

δ_p : Paramètre de solubilité du polymère ;

δ_s : Paramètre de solubilité de la solution colorée.

6.1. Calcul de la solubilité des constituants :

Les résultats de calcul de la solubilité du réseau de polymère PHEMA dans les solutions colorées par l'Eosine Y et le Vert de Malachite sont présentés par le tableau (13).

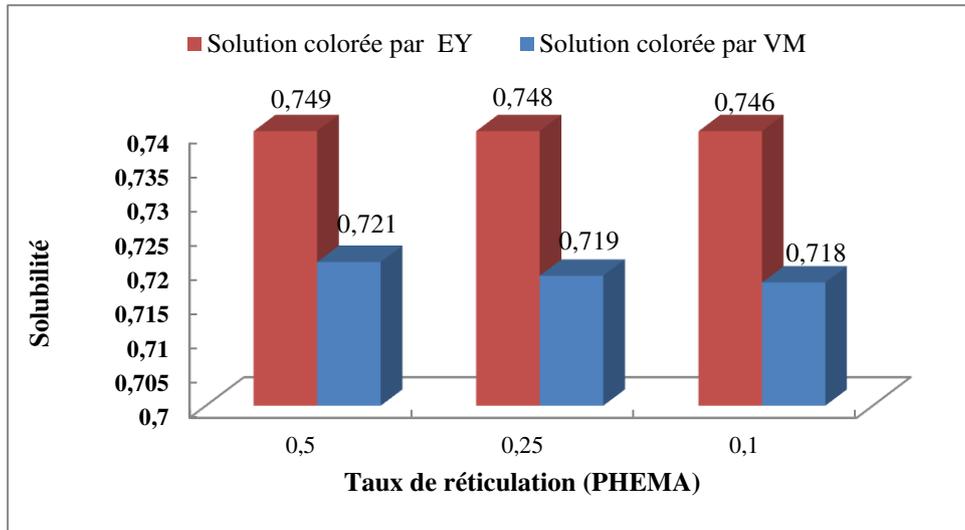
-III-Tableau-13- : La solubilité de réseau PHEMA et eau distillée colorée.

Solubilité « S » $\left(j^2 C m^{-\frac{3}{2}} \right)$		
Solution colorée Réseaux	Eau distillée & Eosine Y	Eau distillée et Vert de Malachite
<u>Réseau 1</u> : PHEMA (0,5% HDDA)	0,749	0,721
<u>Réseau 2</u> : PHEMA (0,25% HDDA)	0,748	0,719
<u>Réseau 2</u> : PHEMA (0,1% HDDA)	0,746	0,718

6.2. Interprétation des résultats:

Les résultats obtenus (Figure-13-) montrent qu'il y'a solubilité entre le réseau de polymère réticulé PHEMA et les colorants (Eosine Y et Vert de Malachite). Les résultats obtenus pour le Vert de Malachite sont plus proches du zéro que ceux de l'Eosine Y donc le Vert de Malachite présente une solubilité meilleur que celle de l'Eosine Y.

Aussi pour les deux colorants utilisés on a la solubilité qui diminue avec la diminution du taux de réticulation du réseau de polymère PHEMA.



-III-Figure -13- : Variation de la solubilité des solutions colorées par EY et VM avec le taux de réticulation du réseau de polymère PHEMA.

7- Conclusion :

Dans cette partie de notre étude, nous avons utilisé le modèle théorique de Fick pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux. L'analyse des courbes montre une bonne corrélation des résultats expérimentaux, de la cinétique de gonflement du réseau de polymère réticulé PHEMA dans les solutions colorées par l'Eosine Y et le Vert de Malachite, avec les résultats théoriques pour les valeurs de $m_t / m_f > 0,6$.

Le calcul des paramètres de solubilités « δ » et de la solubilité S des constituants utilisés dans notre étude, confirme la bonne solubilité des colorants Eosine Y et Vert de Malachite dans l'eau distillée, aussi la bonne solubilité du réseau de polymère réticulé PHEMA dans les solutions colorées.

Références :

- [1] : V. Renvoizé. Physique PSI-PSI* cours complet avec tests, exercices et problèmes corrigés. Pearson Education France ; (2010).
- [2] : F. DEBY. Rapport de synthèse sur la prédiction de la diffusion ionique. Université de Toulouse ; (2010).
- [3] : Y.H. Bendahma, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen ; (2011).
- [4] : S. Hamri, « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen ; (2013).
- [5] : M.Moutounet, « Interaction Vin/Emballage/Environnement. Application au Bag-in-Box ». Thèse de Doctorat. Montpellier SupAgro ; Centre International d'études supérieure en sciences agronomiques ; (2009).
- [6] : C. Raoul. Le sol propriétés et fonctions, tome 2, phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales. France Agricole/Dunod ; (2003).
- [7] : D -Y. Boumédiène, « Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes ». Thèse de Doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen ; (2009).
- [8] : S.Karim et al. Chimie générale et organique, B.P. cahier du préparateur en pharmacie. Walters Kluwer ; (2000).
- [9] : M.Gérin. Solvants industriels. Santé, sécurité, substitution. Masson, Paris ; (2002).
- [10] : N.C. Nohilé, « Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle ». Thèse de Doctorat. Ecole de Technologie Supérieure. Université du Québec ; (2010).

[11] : D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions. Elsevier B.V; (2009).

[12]: S. Feng, « Etude des propriétés physico-chimiques de surfaces microstructurées : application à la fabrication de verres organiques ophtalmiques digitaux ». Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse ; (2006).

Chapitre IV :

Modélisation moléculaire

A : Modélisation moléculaire

1- Introduction :

La modélisation moléculaire est le terme générique regroupant les méthodes qui permettent de simuler le comportement d'un système de particules. La taille du système étudié peut aller d'une simple molécule diatomique à des macromolécules de plusieurs dizaines de milliers d'atomes [1]. Pour simuler ces systèmes moléculaires, il est nécessaire de déterminer une expression de l'énergie d'interaction des atomes du système en fonction de leurs positions relatives. Pour évaluer cette énergie d'interaction la modélisation moléculaire repose sur des méthodes de calculs théoriques appelées la Mécanique Quantique (MQ) et la Mécanique Moléculaire (MM).

2- Mécanique Quantique (MQ) :

La mécanique quantique (MQ) repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire les interactions aux niveaux atomiques en tenant compte des électrons et des noyaux de chaque atome de système :

$$H\Psi = E\Psi$$

Où : Ψ décrit la fonction d'onde du système, H est l'opérateur Hamiltonien (contenant les énergies cinétiques et potentielles du système) s'appliquant à Ψ et E est l'énergie du système.

3- Mécanique Moléculaire (MM) :

En mécanique moléculaire (MM) la description des systèmes se base sur un formalisme proche de mécanique classique. En effet, les atomes sont considérés comme des sphères dures, portant des charges partielles fixes, liées les uns aux autres par des liaisons assimilées à des ressorts [2]. La molécule est alors mécaniquement simplifiée à un ensemble de masses auxquelles des charges ont été attribuées. Ces masses interagissent entre elles par des forces classiques, décrites par des fonctions d'énergies potentielles [1].

La mécanique moléculaire (MM) s'appuie sur le champ de force qui est une somme de termes énergétiques, harmoniques, représentant les interactions liantes et non liantes qui ont lieu à l'intérieur d'une molécule ou entre plusieurs molécules [2].

3.1. Champ de force : [1, 2].

Un champ de force utilise un ensemble d'équations pour définir comment l'énergie potentielle du système varie en fonction de la position des atomes.

L'énergie totale peut être décomposée en deux termes.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liante}} + E_{\text{non-liante}}$$

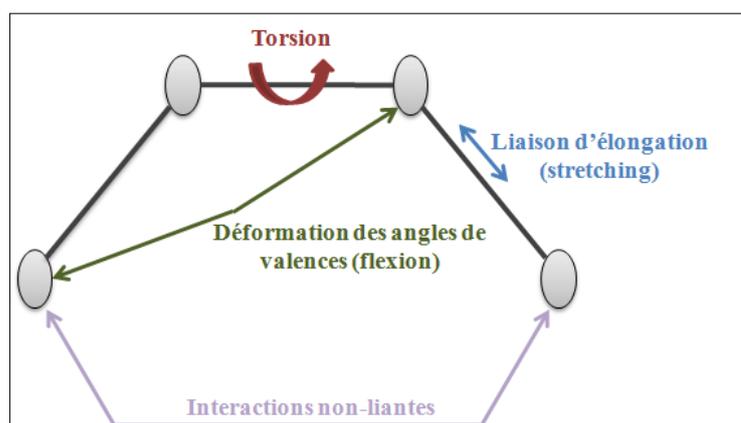
L'énergie liante regroupe les atomes liés par au plus deux ou trois liaisons covalentes.

$$E_{\text{liante}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{flexion}} + E_{\text{torsion}}$$

L'énergie non-liante définit les propriétés chimiques pour chaque atome.

$$E_{\text{non-liante}} = E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{van der Waals}}$$

La figure-1- représente une vue schématique globale d'un champ de force [2].



-IV-Figure-1- : Décomposition énergétique classique d'un champ de force.

3.2. Minimisation de l'énergie :

Un des intérêts majeurs de la mécanique moléculaire est la recherche de la structure de plus basse énergie afin de déterminer la conformation la plus stable [2]. La minimisation d'énergie implique une succession de calculs itératifs de détermination de la structure d'une molécule à partir d'une conformation initiale, laquelle est soumise à une optimisation géométrique complète [1]. En effet, les états stables d'une molécule ou d'un complexe moléculaire correspondent à un minimum local le plus proche qui est donc rarement le minimum global correspondant à l'énergie la plus basse [1, 2].

4- Dynamique Moléculaire (DM) :

Alors que la mécanique moléculaire a pour objet d'étudier une structure figée, la dynamique moléculaire produit une succession de conformations qui décrit l'évolution au cours du temps de la position des atomes (leur trajectoire) [2, 3].

La dynamique moléculaire consiste à bien connaître les différentes molécules dont nous disposons. Donc, il faut déterminer leur flexibilité ainsi que leurs conformations les plus probables [1, 2].

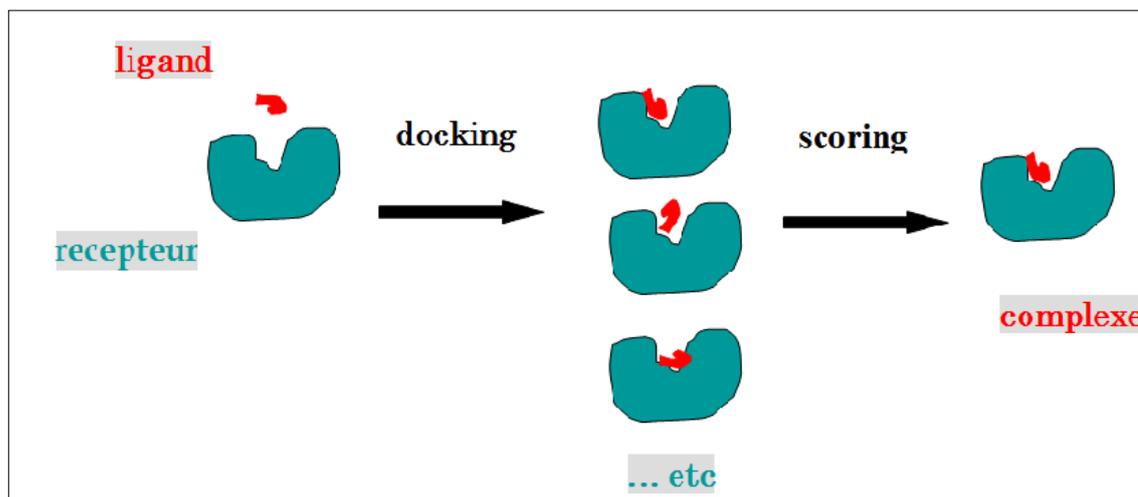
5- Docking Moléculaire : « Amarrage Moléculaire » :

L'amarrage moléculaire peut être utilisé en complément d'une étude de la dynamique moléculaire [2]. Cette méthode permet de simuler l'approche et l'interaction entre ligand et son récepteur [1, 4]. L'amarrage moléculaire permet donc d'explorer un ensemble de conformations du ligand dans le site de fixation de la cible afin de classer dans un second temps le ligand selon sa capacité à interagir dans la cavité d'intérêt [2].

Une simulation de docking comprend essentiellement deux étapes : le docking proprement dit et le scoring Figure-2-.

- La première (le docking) est l'étape de sélection, consistant à placer le ligand dans le site actif de la protéine et à échantillonner les conformations, positions et orientations (poses) possibles, en ne retenant que celles qui représentent les modes d'interactions les plus favorables.

- La deuxième (le scoring) est l'étape de classement, qui consiste à évaluer l'affinité entre le ligand et la protéine et de donner un score aux poses obtenues lors de la phase de docking. Ce score permettra de retenir la meilleure pose parmi toutes celles proposées [6].



-IV-Figure-2- : Principe général d'un programme de docking.

Dans notre étude nous avons assimilé le ligand à un colorant (Eosine Y et/ou Vert de Malachite) et le récepteur au réseau de polymère réticulé PHEMA.

B : Etude conformationnelle résultats et discussion

1- Introduction :

La modélisation d'un système est aujourd'hui présente dans tous les domaines de la recherche : physique, chimie, biologie, économie...

Plus particulièrement, la modélisation moléculaire permet d'explorer la matière et ses propriétés structurales et mécaniques.

Dans cette partie, nous allons déterminer la conformation la plus stable du modèle de réseau de polymère réticulé PHEMA / colorant.

2- Méthode de calcul :

Pour effectuer les calculs d'optimisation de la géométrie du système moléculaire (réseau/colorant), nous avons utilisé le logiciel UCSF Chimera [7], et son champ de force AMBERff 03.r1 comme logiciel de calcul.

Avant de commencer notre calcul nous présenterons d'abord les molécules étudiées :

Nous dessinerons la structure chimique des molécules étudiées (réseau PHEMA) et colorants (Eosine Y, Vert de Malachite) en deux dimensions en utilisant le logiciel ChemDraw Ultra 8.0 [8].

Nous représenterons ensuite nos molécules en trois dimensions et nous déterminons les interactions possibles entre les molécules de notre système par le logiciel UCSF Chimera.

3- Optimisation de l'énergie de la géométrie :

Une minimisation de l'énergie du système moléculaire est faite pour avoir une géométrie, la plus stable afin de déterminer les interactions existantes entre le réseau de polymère PHEMA et le colorant utilisé

Le programme AutoDock Vina implanté dans le logiciel UCSF Chimera a été conçu pour être compatible avec le format de fichier de structure PDBQT utilisé pour AutoDock [4,5]. Les paramètres d'un calcul d'AutoDock Vina sont :

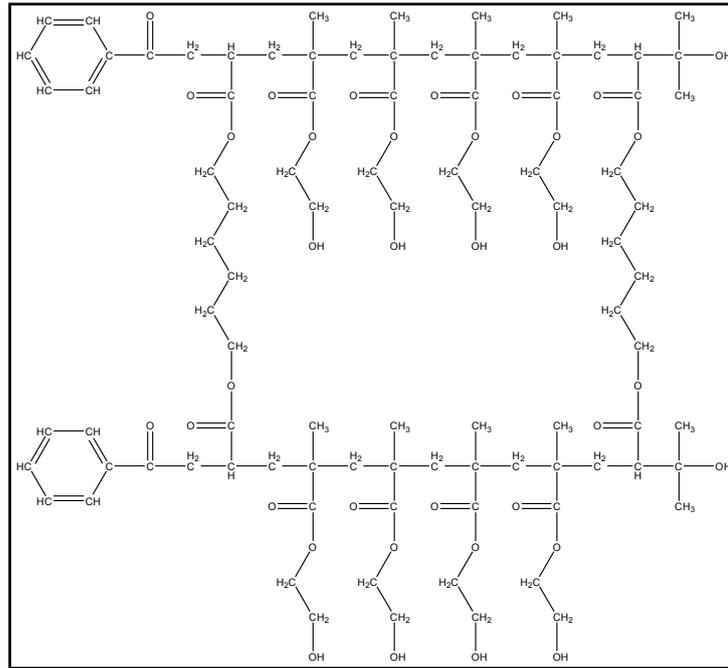
- Les noms des fichiers contenant le récepteur et ligand.
- L'état initial du ligand (position, orientation et conformation aléatoire ou précisée) ;
- Dimensions de la grille virtuelle à utiliser englobant le modèle du réseau PHEMA et colorant ;
- Enfin lancer le processus de Docking ;

A la fin de chaque cycle d'exploration, AutoDock Vina enregistre la meilleure interaction du réseau PHEMA avec le ligand (colorant).

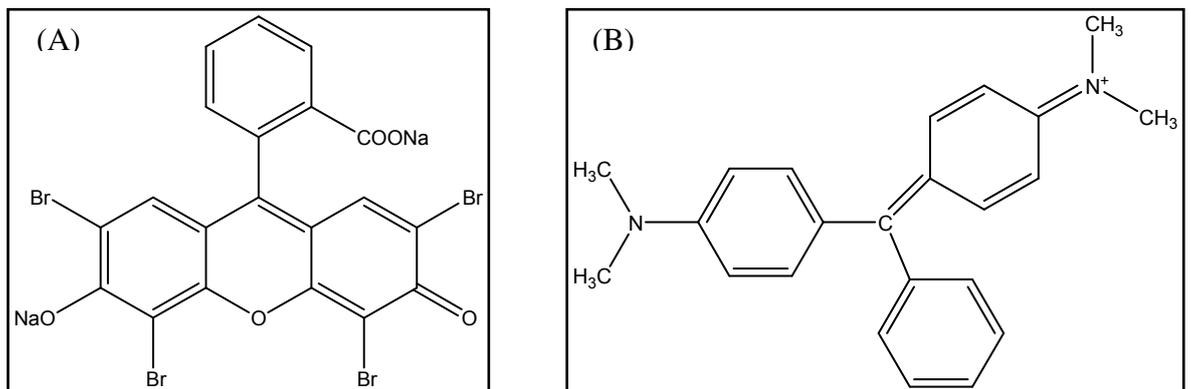
4- Représentation des molécules utilisées :

4.1. Réseaux de polymère PHEMA et colorants utilisés en deux dimensions :

Le modèle du réseau de PHEMA présenté par la Figure-3- est composé de 8 chaînes de monomère HEMA, 2 agents réticulant HDDA et 2 photo-initiateurs.

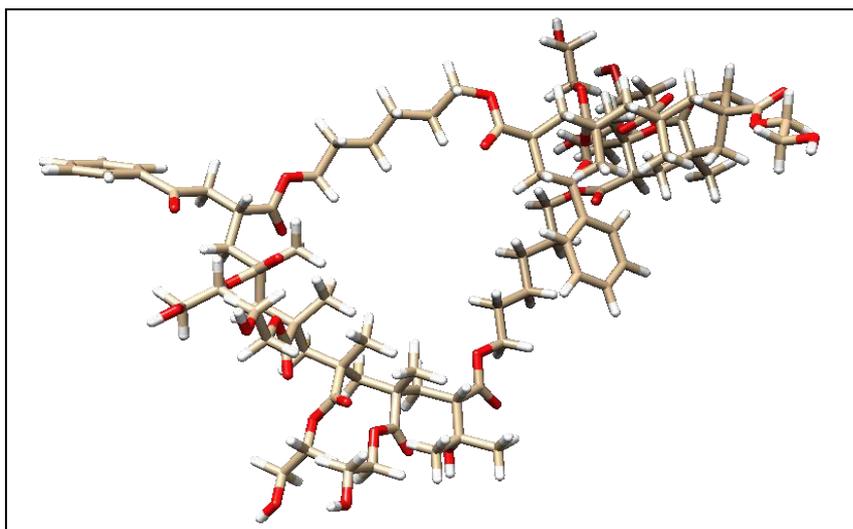


-IV-Figure-3- : Exemple de réseau de polymère PHEMA en deux dimensions.

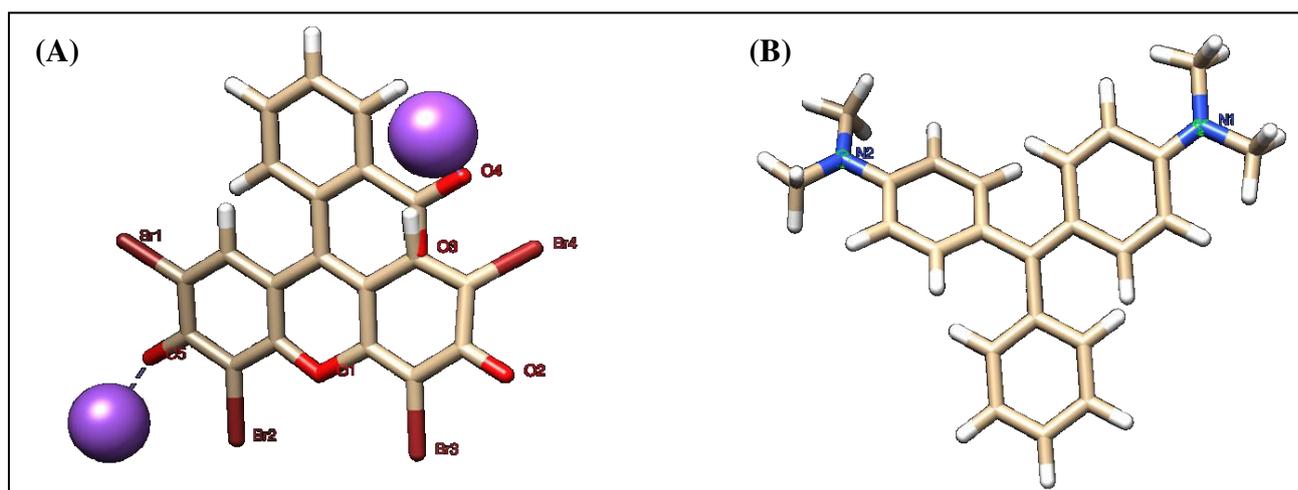


-IV-Figure-4- : (A) Molécule de l'Eosine Y ; (B) Molécule du Vert de Malachite ; en deux dimensions.

4.2. Réseau de Polymère PHEMA et colorants utilisés en trois dimensions :



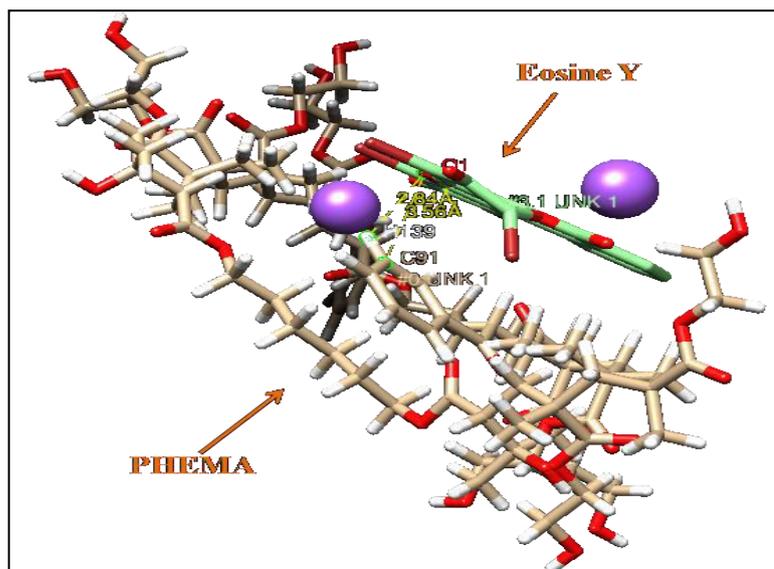
-IV-Figure-5- : Exemple de réseau de PHEMA en trois dimensions.



-IV-Figure-6- : (A) Molécule de l'Eosine Y ; (B) Molécule du Vert de Malachite ; en trois dimensions.

5- Interactions entre réseau de polymère PHEMA et Eosine Y :

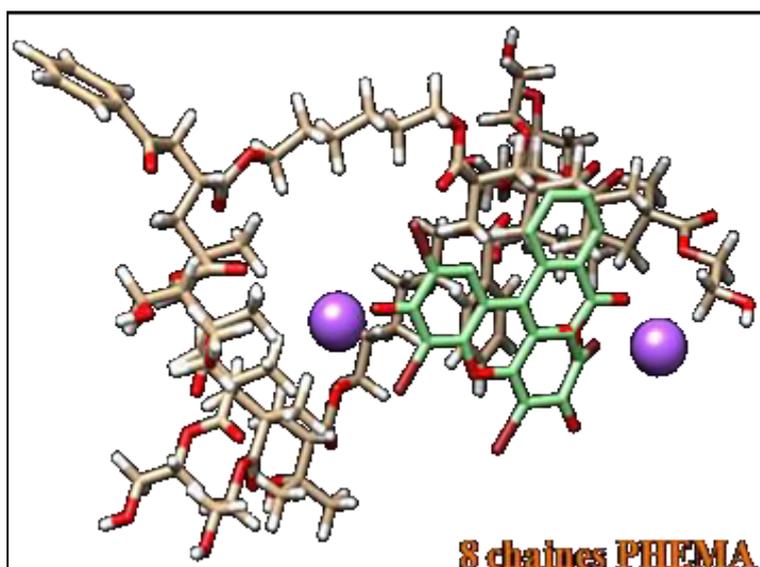
Dans cette partie nous allons présenter les interactions possibles entre le réseau de polymère PHEMA et le colorant Eosine Y ; en mesurant les distances entre les molécules du colorant Eosine Y et les molécules du réseau PHEMA responsables des interactions.

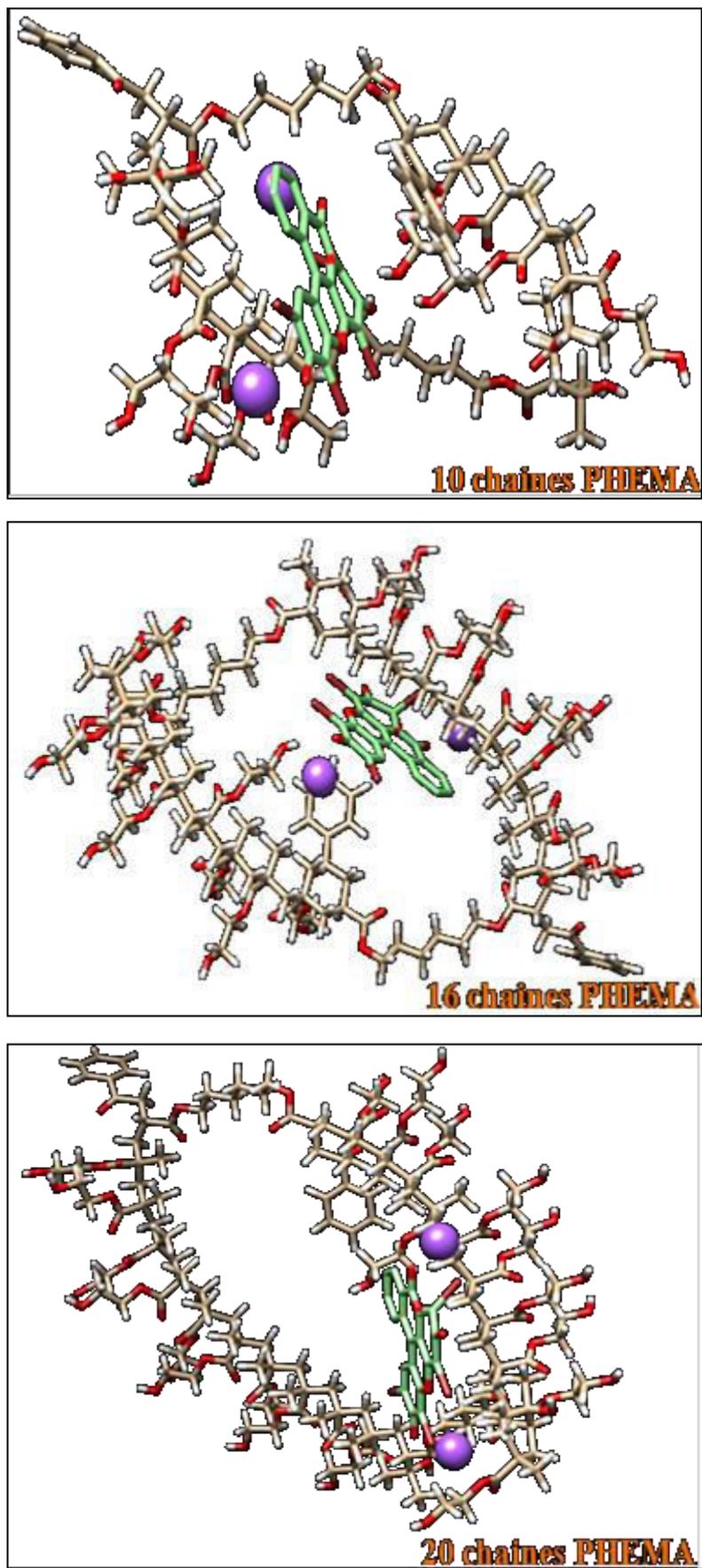


-IV-Figure-7- : Exemples d'interactions entre un réseau PHEMA et Eosine Y.

La figure-7- montre que l'Eosine Y interagit avec le réseau de polymère PHEMA (O_1 de EY et C_{91} , H_{139} de PHEMA).

Le même travail est refait avec le même système (PHEMA/ Eosine Y), tout en variant la dimension de la cavité du réseau de Polymère PHEMA (le nombre de chaînes existante entre deux agents réticulant). Nous choisissons comme exemple des réseaux PHEMA avec 8,10, 16 et 20 chaînes de HEMA.





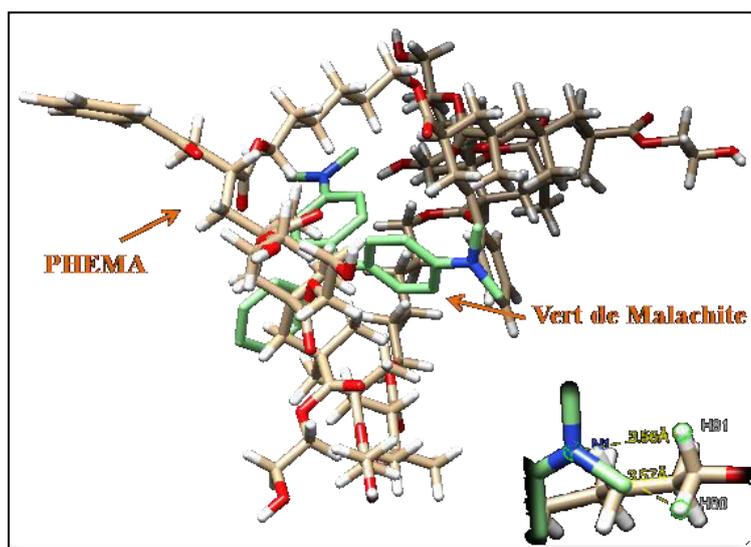
-IV-Figure (08) : (A-D) : Variation de la dimension de la cavité du réseau PHEMA.

Après les calculs des distances entre le colorant et le réseau de polymères, les résultats montrent qu'il y'a toujours des interactions, les distances mesurées varient entre 2,21Å et 3,59Å, pour les différents systèmes choisis.

Les interactions entre 2,5Å et 3,1Å sont considérées comme de fortes interactions, celle entre 3,1Å et 3,55Å sont des interactions moyennes et les interactions supérieures à 3,55Å sont très faibles ou absentes [8].

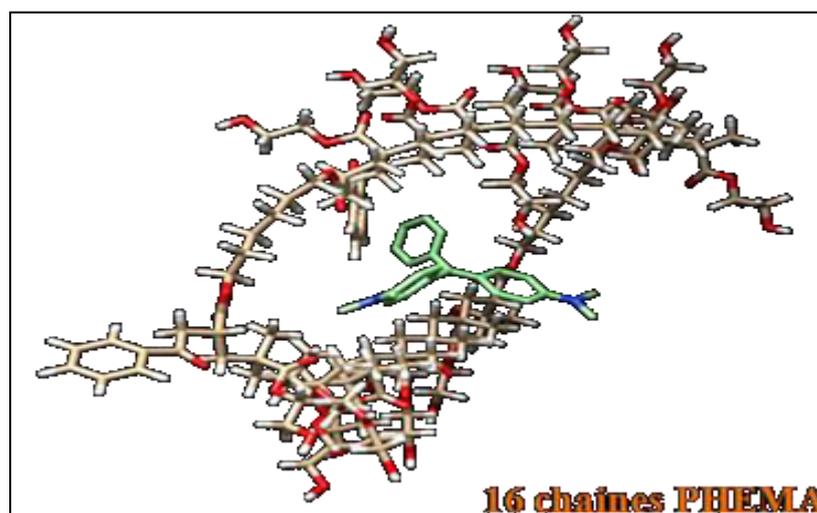
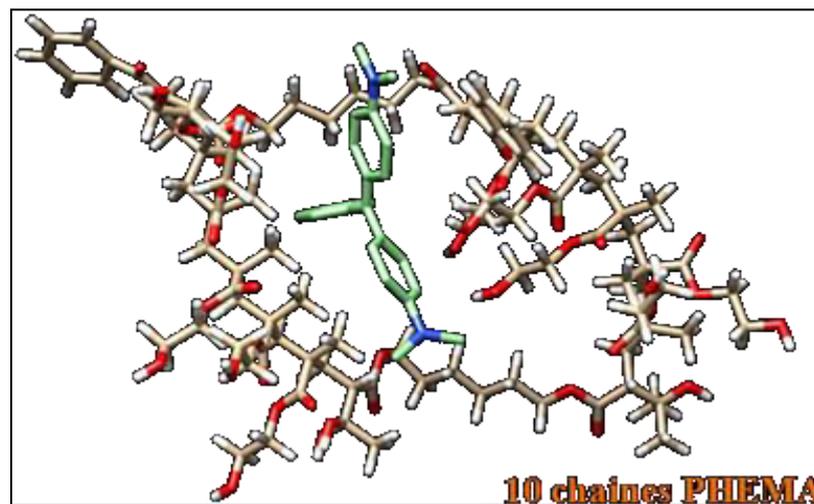
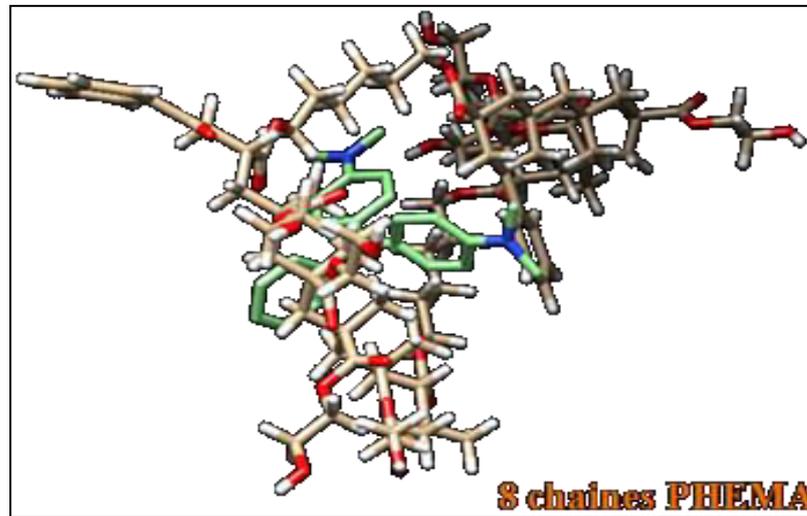
6- Interactions entre réseau de polymère PHEMA et Vert de malachite :

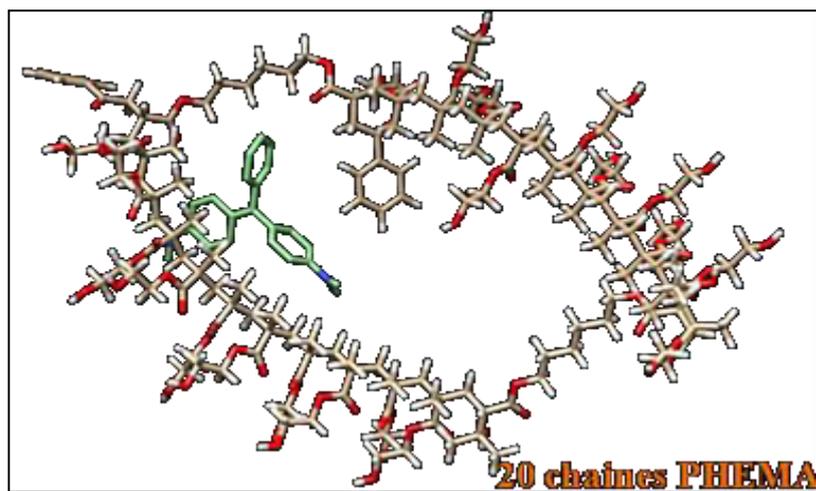
Nous gardons le même réseau de polymère PHEMA et nous changeons le colorant Vert de Malachite (VM). Les mêmes étapes suivies pour le système précédent (PHEMA/ Eosine Y) sont suivies pour le système (PHEMA/ VM). La figure-9- montre que le colorant (VM) présente aussi des interactions avec notre réseau de polymère (PHEMA).



-IV-Figure-9- : Exemples d'interactions entre un réseau PHEMA et Vert de Malachite.

Pour le Vert de Malachite aussi, nous varions la dimension de la cavité de notre réseau de polymère PHEMA, donc la réticulation du réseau PHEMA, (8, 10, 16 et 20 chaînes de HEMA) comme est montré par la figure-10-.





-IV-Figure-10- : (A-D) : Variation de la dimension de la cavité du réseau PHEMA.

Le Vert de Malachite présente aussi des interactions avec le réseau PHEMA, les distances mesurées varient entre $3,03\text{\AA}$ et $3,57\text{\AA}$ pour N_1 et $2,61\text{\AA}$ et $3,41\text{\AA}$ pour N_2 pour les différents systèmes choisis.

7- Conclusion :

L'étude conformationnelle du modèle moléculaire étudié colorant/ réseau de polymère nous a permis d'observer les interactions qui existent entre les atomes du colorant et le réseau de polymère.

Les résultats obtenus montrent que les deux colorants (l'Eosine Y, Vert de Malachite) interagissent avec le réseau de polymère PHEMA et les interactions varient entre fortes, moyennes et faibles.

Les interactions entre les atomes des molécules et celles du réseau de polymères varient avec la variation de la dimension de la cavité du réseau de polymère PHEMA (la réticulation du réseau polymérique).

Donc les résultats du docking moléculaire de notre modèle (colorants/polymère) confirment les résultats expérimentaux ; le colorant est bien retenu par le réseau de polymère PHEMA.

Références :

- [1]: N.Sail, « Analyse conformationnelle des macromolécules biologiques ». Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen ; (2011).
- [2] : C. Hercend, « Contribution de la modélisation moléculaire à l'étude de pathologies humaines : Application au transporteur ATP7B et au récepteur 5HT2B ». Thèse de Doctorat. Université Paris V ; (2012).
- [3]: A. Boutasta, « Etude Vibrationnelle Et Structurale De Composés Biologiques : Disaccharides Entrant Dans La Composition Du Miel Et Peptides ». Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen ; (2013).
- [4] : J.A.Chemelle, « Etude par modélisation moléculaire de l'effet allergène des antibiotiques de la famille des bêta-lactamines, tant sur le plan immédiat que retardé ». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1 ; (2010).
- [5] : H. Ayachi, « Compréhension du mécanisme enzyme-substrat par modélisation moléculaire : Cas du diabète de type 2 ». Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen ; (2017).
- [6]: G.L. Warren et al. « A critical assessment of docking programs and scoring functions ». *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 5912-5931; (2006).
- [7]: L.H. Mua et al. « Synthesis and inhibitory effect of piperine derivatives on monoamine oxidase ». *Bioorg Med Chem Let* 22, 3343–3348. (2012).
- [8]: W. Soufi et al, « The Complementarity Effect for Cdc25 Phosphatase Inhibitors ». *Advances in Molecular Imaging*, 1, 17-23. (2011).

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à identifier des colorants dans des solutions d'eaux préparées avec des concentrations différentes de colorants et à proposer une méthode de rétentions de ces molécules colorantes par des réseaux de polymères acrylique hydrophile.

Trois étapes essentielles ont été suivies dans notre travail :

La première concerne la méthode utilisée pour préparation de réseaux de polymères réticulés hydrophiles à base de monomère (HEMA) en utilisant un photo-initiateur Darrocur et un agent réticulant HDDA sous une lumière UV-Visible.

La seconde partie consiste à la caractérisation de ces réseaux de polymères par le gonflement dans des solutions d'eaux colorées en fonction de la concentration et la molécule de colorant choisie.

Les résultats du taux de gonflement du réseau de polymère dans les deux types de colorants (Eosine Y et Vert de Malachite) ont montré que le réseau de polymère présente un bon taux de gonflement (57% à 60%) et que le réseau polymérique a pris la couleur de la solution dans laquelle il était immergé.

L'analyse spectrale des solutions colorées par l'éosine Y et par le Vert de Malachite ont montré que l'absorbance a diminué avec la diminution de la concentration du colorant dissout dans l'eau.

L'analyse par spectroscopie Infrarouge était utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels du réseau de polymère PHEMA pur et PHEMA coloré par l'Eosine Y et le Vert de malachite.

La troisième partie consiste à faire une étude comparative entre les résultats expérimentaux de gonflement du réseau de polymère PHEMA et les résultats théoriques calculés par le modèle de diffusion de Fick. Les résultats obtenus ont montré une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

L'étude conformationnelle du système étudié réseau de polymère/ colorant (PHEMA/ Eosine Y ou aussi PHEMA/ Vert de Malachite) a permis de voir quelques interactions existantes entre les atomes du réseau de polymère et les atomes colorantes.

Les résultats obtenus ont montré que les deux molécules colorantes (Eosine Y et Vert de Malachite) ont interagi avec les molécules du réseau de polymères PHEMA, les types d'interactions varient entre faibles, moyennes et fortes. Les interactions varient aussi avec la dimension choisie de la cavité (la réticulation) du réseau de polymère PHEMA.

Les résultats du docking moléculaire de modèle réseau de polymère/ colorant choisi par le programme USCF Chimera ont confirmé que le colorant est adsorbé (retenu) par le réseau de polymères (PHEMA).

Le travail de notre thèse mérite une étude étendue sur d'autres types de colorants qui peuvent être adsorbés par des polymères hydrophiles et justifier les résultats expérimentaux par un programme de calcul avec des modèles appropriés de réseau de polymère/ colorant.

Annexes

Annexe I : les distances entre les molécules d'oxygènes (O) de l'Eosine Y et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA.

Réseau de polymère PHEMA	Atome du colorant Eosine Y	Interactions forte	Interactions moyenne	Interactions faible
		Distances (Å°)		
8 chaînes de monomères HEMA	O ₁	H ₁₃₉ (D= 2,84)	×	C ₉₁ (D= 3,56)
	O ₂	×	×	×
	O ₃	×	×	H ₈₉ (D= 3,54)
	O ₄	H ₉₄ (D= 2,59)	C ₈₃ (D= 3,47) H ₁₁₂ (D= 3,12)	×
	O ₅	×	×	×
10 chaînes de monomères HEMA	O ₁	×	H ₁₀₆ (D= 3,52)	×
	O ₂	O ₂₇ (D= 2,98) H ₁₀₅ (D= 2,21)	O ₂₉ (D= 3,13) O ₃₅ (D= 3,19) H ₁₀₇ (D= 3,49) H ₁₁₅ (D= 3,52) H ₁₂₃ (D= 3,42) H ₁₄₁ (D= 3,32) H ₁₄₂ (D= 3,06) H ₁₄₅ (D= 3,42)	×
	O ₃	×	H ₄₃ (D= 3,38) H ₈₄ (D= 3,41) H ₁₁₅ (D= 3,42)	×
	O ₄	×	H ₁₃ (D= 3,37) H ₁₄ (D= 3,08) H ₁₇ (D= 3,54)	×
	O ₅	×	×	×
16 chaînes de monomères HEMA	O ₁	H ₁₄ (D= 2,88) H ₁₂₆ (D= 2,72) H ₁₃₁ (D= 2,30)	C ₉₁ (D= 3,20) H ₁₃₂ (D= 3,26)	×
	O ₂	×	×	×
	O ₃	×	H ₁₁₈ (D= 3,21)	×
	O ₄	×	×	×
	O ₅	H ₁₀₈ (D= 2,42)	O ₂₈ (D= 3,06)	
20 chaînes de monomères HEMA	O ₁	H ₂₀₈ (D= 2,98) H ₂₁₃ (D= 2,28)	C ₁₄₄ (D= 3,38) H ₁₉₃ (D= 3,15)	
	O ₂	×	×	×
	O ₃	×	H ₂₀₈ (D= 3,42) H ₂₀₃ (D= 3,08)	×
	O ₄	×	×	×
	O ₅	H ₁₈₁ (D= 2,38)	H ₁₈₅ (D= 2,42)	

× : Absence d'interaction entre l'atome du colorant et le réseau polymérique.

Annexe II : les distances entre les atomes de Brome (Br) de l'Eosine Y et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA.

Réseau de polymère PHEMA	Atome du colorant Eosine Y	Interactions forte	Interactions moyenne	Interactions faible
		Distances (Å°)		
8 chaînes de monomères HEMA	Br ₁	×	×	×
	Br ₂	×	H ₄₁ (D= 3,28) H ₄₃ (D= 3,45)	×
	Br ₃	×	×	×
	Br ₄	×	H ₉₄ (D= 3,19) H ₁₀₁ (D= 3,44)	H ₅₃ (D= 3,58)
10 chaînes de monomères HEMA	Br ₁	×	×	×
	Br ₂	×	×	×
	Br ₃	×	H ₁₁₃ (D= 3,03) H ₁₂₃ (D= 3,50)	×
	Br ₄	×	H ₄₃ (D= 3,54) H ₁₁₅ (D= 3,09) H ₁₂₁ (D= 3,21)	×
16 chaînes de monomères HEMA	Br ₁	×	×	×
	Br ₂	H ₁₃₁ (D= 2,92) H ₁₃₆ (D= 2,54)	O ₂₈ (D= 3,53) H ₁₃₅ (D= 3,50)	C ₉₅ (D= 3,60) H ₁₀₈ (D= 3,59)
	Br ₃	×	H ₁₃₂ (D= 3,19)	H ₁₃₇ (D= 3,55)
	Br ₄	×	×	×
20 chaînes de monomères HEMA	Br ₁	×	H ₁₇₇ (D= 3,41) H ₁₈₁ (D= 3,12)	C ₁₈₂ (D= 3,55)
	Br ₂	H ₂₁₇ (D= 2,02) H ₂₄₆ (D= 2,75)	H ₁₈₅ (D= 3,46) H ₁₉₃ (D= 3,18) H ₂₁₃ (D= 3,53) H ₂₁₈ (D= 3,04)	×
	Br ₃	×	H ₁₉₁ (D= 3,21) H ₂₁₃ (D= 3,43)	×
	Br ₄	×	H ₂₀₄ (D= 3,41)	×

× : Absence d'interaction entre l'atome du colorant et le réseau polymérique.

Annexe III : les distances entre les atomes d'azote (N) du Vert de Malachite et de polymères PHEMA pour différentes dimensions de cavité du réseau PHEMA.

Réseau de polymère PHEMA	Atome du colorant Vert de Malachite	Interactions forte	Interactions moyenne	Interactions faible
		Distances (Å)		
8 chaînes de monomères HEMA	N ₁	×	×	H ₈₀ (D= 3,57) H ₈₁ (D= 3,56)
	N ₂	×	×	×
10 chaînes de monomères HEMA	N ₁	×	H ₂₂ (D= 3,19) H ₁₁₂ (D= 3,42)	×
	N ₂	×	H ₁₁₃ (D= 3,43)	×
16 chaînes de monomères HEMA	N ₁	×	H ₁₃₅ (D= 3,37)	×
	N ₂	×	H ₄₃ (D= 3,11) H ₁₂₂ (D= 3,24)	×
20 chaînes de monomères HEMA	N ₁	×	×	H ₃₄ (D= 3,03) H ₃₉ (D= 3,59)
	N ₂	H ₁₂₅ (D= 2,61)	H ₁₃₀ (D= 3,26)	×

× : Absence d'interaction entre l'atome du colorant et le réseau polymérique.

**Communications et
Publications**

Communications et Publications

I- Communications :

- International :

Tewfik Bouchaour, Yasmina Houda Bendahma, Ulrich Maschke ‘Diffusion of dye molecules in acrylic polymers networks with nanosized domains. *Colloque Franco-Maghrebin «Nanomatériaux : Microstructure et Propriétés » TRAMP2014 - 4-6 Juin 2014, Marrakech.*

Yasmina Houda Bendahma, Tewfik Bouchaour, Meriem Merad, Ulrich Maschke . « Dye retention by a photochemical crosslinked poly(2- Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylic) network in water ». Istanbul Turkey Jul 29-30, 2015, 17 (7) Part XXI.

- National :

Yasmina Houda Bendahma ,Tewfik Bouchaou, Meriem Merad, « La rétention de molécules colorantes par des réseaux de polymères acrylique. Etude conformationnelle du système réseau de polymère/colorant ». Conférence International Sur Les Matériaux Polymère Et Leurs Composite (CIMPC’17). 25-27 Avril 2017, Tlemcen.

II- Publication :

Yasmina Houda Bendahma, Salah Hamri, Meriem Merad, Tewfik Bouchaour and Ulrich Maschke. « Conformational modeling of the system pollutant/ three-dimensional poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in aqueous medium: a new approach ». *Polymer Bulletin* <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2455-2>. July 2018.



Conformational modeling of the system pollutant/ three-dimensional poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in aqueous medium: a new approach

Yasmina Houda Bendahma¹ · Salah Hamri^{1,2}  · Meriem Merad³ ·
Tewfik Bouchaour¹ · Ulrich Maschke⁴

Received: 25 February 2018 / Revised: 7 June 2018 / Accepted: 19 July 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

The polluted water, mixture of chemicals and dyes, discharged by various textile and paper industries, is a serious problem for the environment, peculiarly the water. Dyes are stable to light, heat and oxidizing agents and are usually biologically non-degradable, which makes them complicated environmental pollutants. To examine the removal of dye from water, a three-dimensional poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and eosin Y were used, respectively, as a dye retention support and pollutant. The study of the interaction between dye and a hydrophilic polymer networks by the conformational modeling using computer software represents the goal of the present work. Both the swelling and ultraviolet–visible spectrophotometry studies show that the pollutant was well retained by the porous polymer network PHEMA. The conformational study of the system composed of polymer network/dye shows

✉ Salah Hamri
salah_hamri@yahoo.fr

Yasmina Houda Bendahma
phyhouda@yahoo.fr

Meriem Merad
merad_meriem@yahoo.fr

Tewfik Bouchaour
bouchaour@yahoo.fr

Ulrich Maschke
ulrich.maschke@univ-lille1.fr

¹ Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid, BP119, 1300 Tlemcen, Algeria

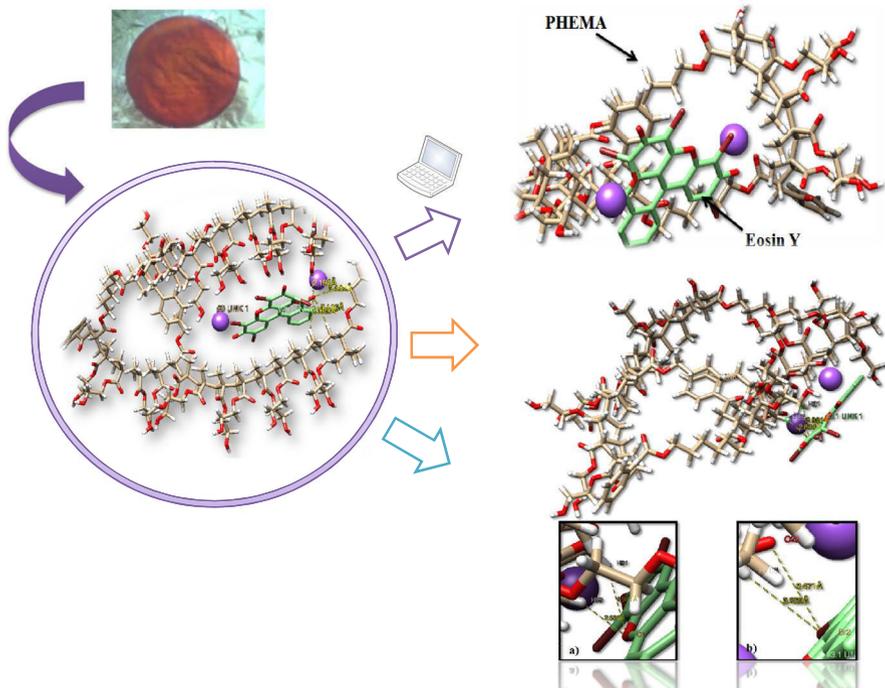
² Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques, BP 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl, 42004 Tipaza, Algeria

³ Laboratoire des Substances Naturelles et Bioactives (LASNABIO), Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid, BP119, 1300 Tlemcen, Algeria

⁴ Unité Matériaux et Transformation (UMET), UMR8207(CNRS), Université de Lille 1-Sciences et Technologies, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

that the interaction of the oxygen (O) and bromine (Br) of eosin Y with the hydrogen (H) of the PHEMA depends on the polymer porosity that was varied by the cross-linking rate of the three-dimensional polymer networks. The results obtained by this work can be applied to improve the retention efficiency of such material for use in wastewater application.

Graphical abstract



Keywords Molecular conformational · Eosin Y · Wastewater · Adsorption · Polymer networks

Introduction

Discharge disposed by various textile and paper industries is a major hazard to the environment, particularly water, due to the presence of a large number of contaminants like acids, bases, dissolved solids and dyes. These contaminated waters contain chemicals that are difficult to biodegrade, such as dye molecules that are a source of environmental degradation and affect aquatic life [1–4]. Dyes are toxic organic compounds [5]; they represent an important group of pollutants; they are used in various fields such as leather, plastic, paper industry and textile

industry [6–8]. These pollution problems can be reduced by biological, chemical and physical treatment methods [9–11].

The separation of pollutants by the adsorption method has a great interest in the current research [12, 13]. This method is used in a wide range of fields, ranging from petrochemical, chemical and environmental and pharmaceutical applications [14]. Many applications of adsorption can be found, such as the retention of the components at very low concentration, for example impurities or molecules and metal ions which give color products, odors or toxicity [15]. Adsorption is one of the methods of physicochemical treatment of polluted water in which a fluid mixture containing coloring particles was attached to the surface of a solid adsorbent [16]. The adsorption process begins with a porous diffusion of coloring molecules through the solution and filling the pores of the adsorbent material, and then the dye molecules diffuse through a diffusing layer from the surface inwardly of the adsorbent material; therefore, the dye molecules attach to the material [17]. Depending on the nature of the adsorbent and the dye, several interactions can be performed [18].

Among materials that can be used as an adsorbent, hydrogel and polymer networks, these material were considered as a porous macromolecules; they can swell in solvents and do not dissolve; they have a good application of adsorption and can be used in different fields of industry, pharmacy, medicine and environment [19–21].

Eosin Y is one of the complicated pollutant dyes for environment because of its good solubility in water. It is included in the class of xanthenes dyes and it is a heterocyclic containing bromine atoms and a single carboxyl group [22, 23]. It is widely used in biological research, thanks to its intense fluorescence; it is also used in pharmacy and textile industry in the dyeing of silk, wool, nylon. The textile industry uses this colorant for these strong coloring properties and its bright color. Eosin Y has a biological degradation once it reaches the environment and can be toxic to insects, also for aquatic life, because of its stability [24, 25].

In the present investigation, both the elaboration of porous methacrylic polymer networks by a facile technical and the photo-polymerization by UV radiation, and retention study were the first step of this work. Effectively, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) and 2-hydroxy-2-methyl-16-phenylpropane-1 (Darocur) were used, respectively, as a hydrophilic monomer, a cross-linked agent and a photo-initiator. The final polymeric material elaborated poly (HEMA/HDDA) was applied as an adsorption support, whereas the eosin Y dye was used as a pollutant. The examination of retention dye was followed experimentally by the study of the kinetics of swelling and deswelling of the PHEMA network in the eosin-Y-colored solutions. The study of the absorbance variation of the solutions colored by eosin Y before and after the swelling of the polymer network was carried out by an ultraviolet–visible (UV/Vis) spectrophotometer.

The conformational study based on a molecular modeling in the aim to simulate the behavior of a selected particle system is now present in several fields of research such as biology, pharmacy, chemistry, physics and this using different computing software [26]. The Chimera calculation software (UCSF) was used in the second step of this work to model the previous system composed of polymer/dye (PHEMA/eosin Y) in the goal to understand how macromolecular

conformational modeling can affect the retention of dye molecule by the nanopores of the methacrylic polymer network.

Experimental part

Materials

Monomer selected for this study is 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) (see Fig. 1b) exhibiting a purity of 97% (from Sigma-Aldrich). The cross-linking agent is 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA) with a purity of 98% supplied by Cray Valley (France), and the photo-initiator is 2-hydroxy-2-methyl-16-phenylpropane-1 (Darocur 1173) from Ciba-Geigy. The dye used is a xanthene dye, eosin Y (Sigma-Aldrich); it is water-soluble, heterocyclic acid pink in color, and the chemical structure is shown in Fig. 1a. The products were used with no modification.

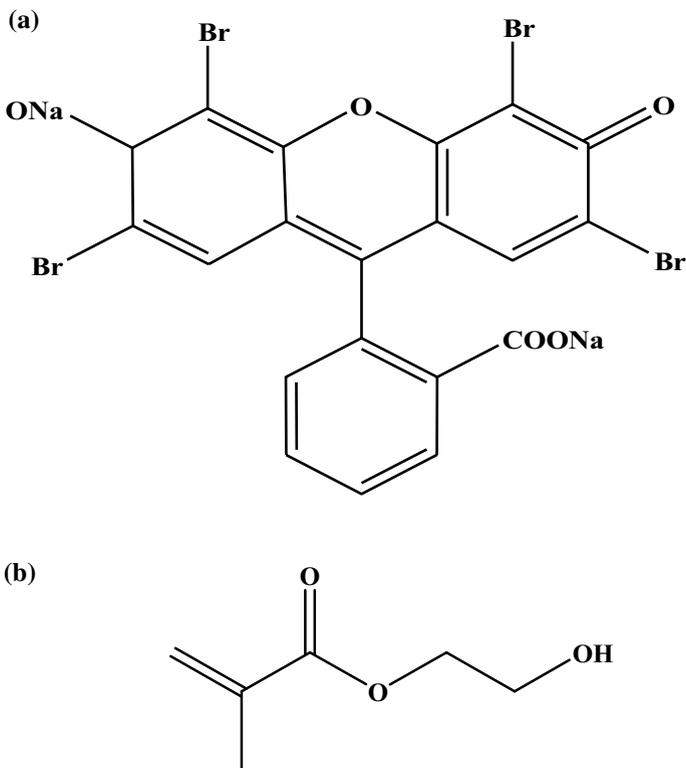


Fig. 1 Chemical structure of both **a** eosin Y and **b** 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)

Sample preparation

Polymer network poly (HEMA/HDDA)

The polymer networks were prepared from a photo-reactive solution consisting of 99% HEMA monomer, 0.5% HDDA cross-linking agent and 0.5% photo-initiator. The solution was prepared and placed in a stirrer for 30 min at room temperature, and then it was placed in circular molds in the polymerization chamber exposed to a UV radiation (TL80 UV lamp) for 30 min. The reaction was in a nitrogen atmosphere. The polymer network obtained after photo-polymerization had the circular shape of the mold (pellet).

Pollutant solutions

The colored solutions were prepared with a mixture of distilled water and eosin Y. Two solutions of different concentrations of eosin Y were prepared from the initial solution. There were therefore three different concentrating solutions $C_1 = 0.1$ mg/mL, $C_2 = 0.05$ mg/mL and $C_3 = 0.025$ mg/mL.

Swelling and deswelling measurements

The polymer network obtained was weighted in the initial state (dry state) and then immersed in colored solutions with different concentrations of eosin Y (C_1 , C_2 and C_3). The mass of the polymer network PHEMA was taken in a time interval until the maximum of its weight was obtained. The swelling kinetics of the polymer network PHEMA was therefore followed, and the swelling ratio is calculated by Eq. (1).

$$\tau = \frac{w_s - w_d}{w_d} \times 100 \quad (1)$$

where τ represents the swelling ratio (%), w_d is the weight of the dried polymer network, and w_s is the weight of the swollen polymer network at different time.

In the case of the deswelling measurements, the swollen sample was taken out of the solution and left under air atmosphere, and it was weighted in a time interval until the minimum of its weight was obtained.

Software of the conformational study

ChemDraw is the most complete tool of choice for chemists and biologists who want to create intelligent scientific drawings ready for use in electronic laboratory notebooks, publications and databases. ChemDraw Ultra version (8.0) was used in this study to draw the chemical structure of the model polymer network PHEMA/eosin Y dye.

The UCSF Chimera calculation software, version (2.3), was used with the AutoDock Vina interface to model the polymer/dye system (PHEMA/eosin Y). This software allows us to determine the most stable conformation of the chosen system by minimizing the energy of the system and then determining the existing and most important interactions between the atoms of the polymer and that of the dye.

AutoDock Vina uses a sophisticated optimization gradient method in its local optimization procedure. Its calculation parameters were [27]:

- The names of the files contain the model of polymer network and dye.
- The initial state of the model composed of polymer network/dye (random conformation).
- Introduction of the dimension of the virtual (3-D) grid which depends on the dimension of the model studied.
- Finally, the docking process starts and at the end of each scan cycle, AutoDock Vina records the most important interactions.

To allow the execution of the polymer network/dye calculations using the UCSF Chimera software [28], we must represent the model PHEMA/eosin Y with its polar hydrogen, as well as the partial charges of all its atoms.

Results and discussion

Swelling and deswelling studies

The swelling kinetics of polymer network PHEMA in colored distilled water with three different concentration ($C_1=0.1$ mg/ml, $C_2=0.05$ mg/ml and $C_3=0.025$ mg/ml) is presented in Fig. 2. The polymer network PHEMA swelled and followed two steps: In the first step, the diffusion of colored distilled water in the polymer network followed an exponential behavior in the time interval [0–24] h. The second step is what called a tray; in this step, during 6 h, from 24 to 30 h, a constant swelling ratio was noted, because the polymer networks was saturated and could not uptake more water. At this time, we note the equilibrium swelling ratio considered as a maximum of swelling ratio. For the three colored solutions as you can see in Fig. 2, the maximum swelling ratio was almost stable about 58%.

This is explained by the architecture of the polymer network. Forever, the chains of the polymer network are entangled in the initial state (dry state) and then the polymer network is immersed in the solutions stained by eosin Y, so there are a rapid diffusion of the colored solution and relaxation of the chains of the polymeric network; therefore, there is progressive adsorption on the surface and then progressively on the inside until the chains reach their maximum.

The deswelling kinetics of PHEMA was monitored once the polymer network reached its maximum swelling. Then, it was removed from eosin solutions and left at free air and room temperature (see Fig. 3).

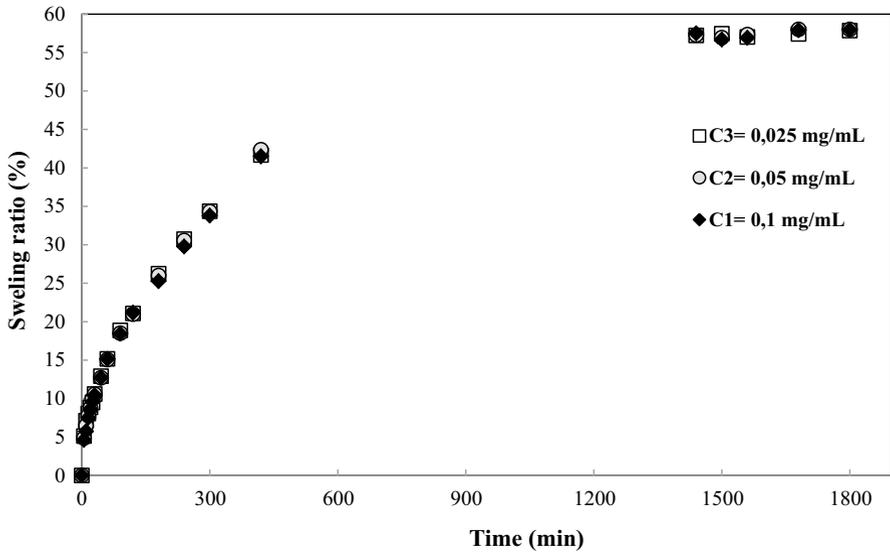


Fig. 2 Swelling kinetics of PHEMA in eosin Y solutions at room temperature

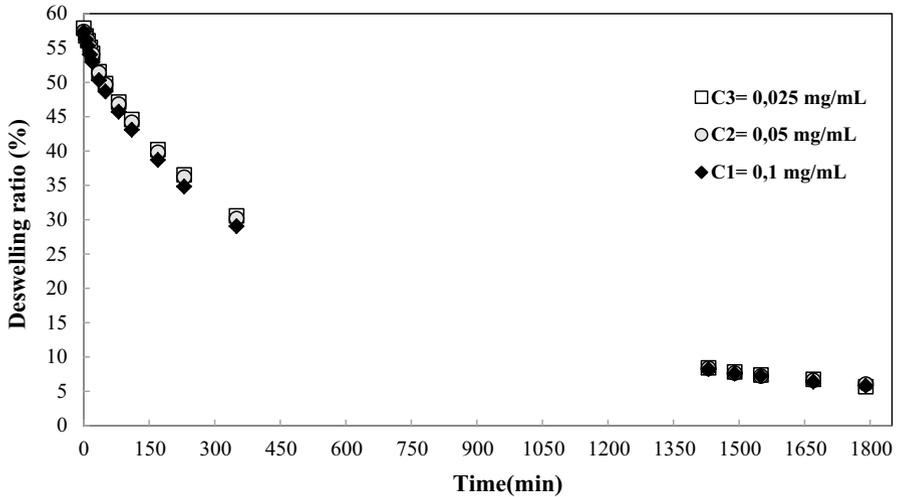


Fig. 3 Deswelling kinetics of PHEMA at free air and room temperature

The results show that the polymer network PHEMA returns almost to its initial weight after 24 h, so the PHEMA remains colored. It is concluded that the dye was adsorbed and trapped by the polymer network; which can be explained by the fact that there has been the retention of the dye molecule in the nano-pore of polymeric network.

Spectral analysis of colored solutions

The spectral analysis of the solutions colored by eosin Y was done by ultraviolet–visible spectrophotometer as shown in Fig. 4. The colored solutions were placed in the apparatus to determine the absorbance spectra in the initial and final states and to see the variation in the absorbance with the variation of dye concentration.

The results show that the concentration of eosin Y dye for each solution (C_1 , C_2 and C_3) decreases after swelling of the polymer network PHEMA. Thus, the dye was well experimentally retained by the polymeric support.

Conformational study of polymer network/dye system (PHEMA/eosin Y)

The objective of this part is to consider a molecular model of the polymer network/dye system and then to determine the most stable conformation of the chosen system, using the molecular modeling program UCSF Chimera, to simulate dye retention eosin Y, by the polymer network PHEMA.

Chimera is a highly usable program for interactive visualization and analysis of molecular structures, including supramolecular assemblages; it is widely used by biologists and biochemists to study protein/enzyme systems where proteins and enzymes are directly taken from database [29].

The principle is therefore to insert a coloring molecule eosin Y in a simplified model of the polymer network PHEMA (Fig. 5). The program permits to

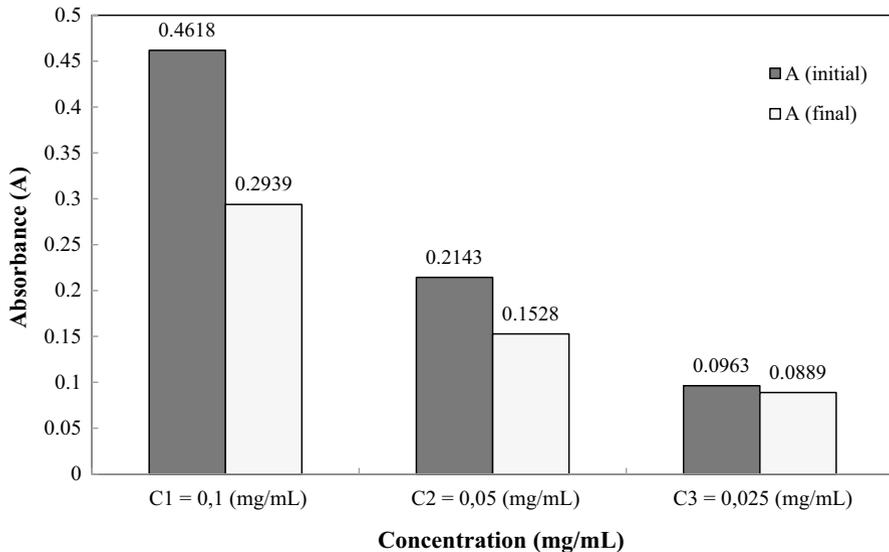


Fig. 4 Variation of absorbance of the eosin Y dye in the medium for both initial states without polymer (filled square) and after the swelling of the polymer networks PHEMA (square)

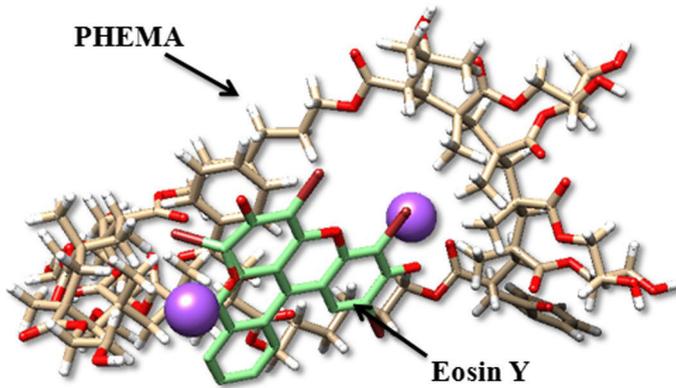


Fig. 5 Simplified model of a system composed of polymer network PHEMA and dye eosin Y

calculate the minimum energy of the model and then to determine the possible interactions between the atoms of the dye and the polymer network.

The introduction of data consists of drawing a model of the polymer network and the dye molecule using the ChemDraw software which gives conforming but random structures. The Chimera program permits to choose a parallelepiped-shaped virtual cavity that may contain the network/dye model.

The calculation of the energy minimization gives the most stable structure of the model and therefore a deduction of the most important interactions between the atoms of the dye and those of the polymer network [30].

Figure 6 shows a model of interaction between oxygen (O_1) of eosin Y and hydrogen (H_{139}) of the polymer network PHEMA which has a strong interaction (2.839 Å), and interaction between the bromine (Br_2) of the dye and the hydrogen (H_{41} and H_{43}) of the polymer network which has an average interaction (3.236 and 3.518 Å).

Another PHEMA/eosin Y system is made by adding a second cavity to the polymer network PHEMA, so the model has with two equal cavities. The same calculation steps of the first system are followed; the possible interactions between the molecules of the dye and the polymer network are observed as shown in Fig. 7.

The results show that the molecule of dye eosin Y is directed toward the part of the polymer network PHEMA where there are more atoms and therefore more interactions.

Strong interactions were observed between the oxygen of the dye (O_1) and hydrogen of the polymer network (H_{89} and H_{91}) with values (2.636 and 2.981 Å) shown in Fig. 7a and also less strong interactions between the bromine (Br_2) of the dye and hydrogen of the polymer network PHEMA (H_{106}) shown in Fig. 7b with values (3.253 Å).

In another model, a PHEMA/eosin Y system was formed from two cavities with different sizes, the same calculation steps in the first and second systems were followed, and the interactions existing between the polymer network PHEMA and the dye were observed as shown in Fig. 8.

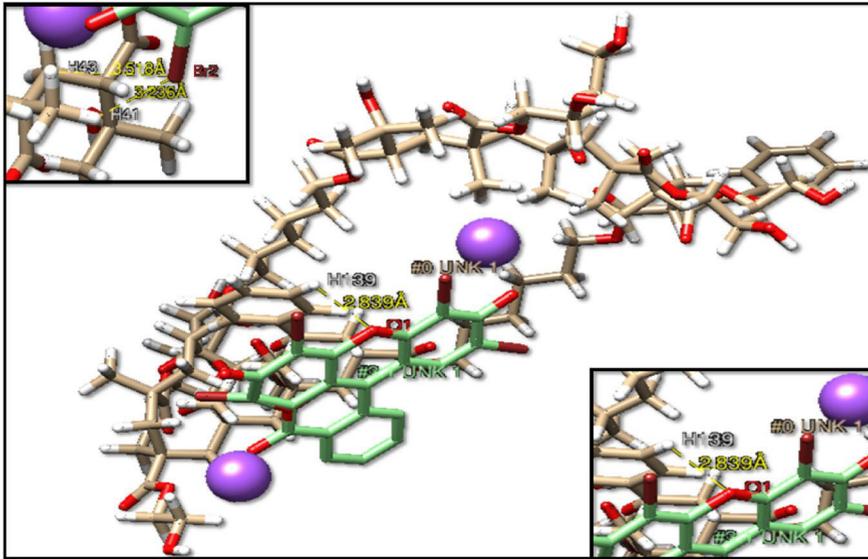


Fig. 6 Model of interactions between atoms of eosin Y dye and polymer network PHEMA; aggrandizements shows an example of interaction of oxygen (O_1) and bromine (Br_2) atoms of eosin Y dye with hydrogen atoms of polymer network PHEMA

The results show that the polymer networks were directed toward the large cavity where there were more interactions.

Strong and medium interactions were observed between the oxygen (O_4) of eosin Y and the hydrogen of the PHEMA polymer network (H_{232} , H_{236} , H_{290} and H_{321}) with values (3.309, 3.116 Å, 3.442 and 2.191 Å). There are also strong and medium interactions between eosin Y and hydrogen atoms of the polymer network PHEMA (H_{146} , H_{147} , H_{215} and H_{222}) with values (3.244, 2.833, 3.024 and 2.938 Å).

The interactions between the atoms of the system where the distances between 2.5 and 3.1 Å were considered as strong interactions, those between 3.1 and 3.55 Å were classified as a medium interactions, and a very weak or absent interactions for distances greater than 3.55 Å [31].

Conclusion

The hydrophilic methacrylic polymer network poly (HEMA/HDDA) elaborated by UV photo-polymerization was used as a retention support of the dye, whereas the eosin Y was considered as a pollutant. Both swelling and deswelling kinetics show that the polymer networks became colored and eosin Y was well encapsulated inside the polymeric support. The decrease in the absorbance from the initial to the final polluted solutions justified that the hydrogel polymer network PHEMA has retained an amount of the eosin Y dye molecule.

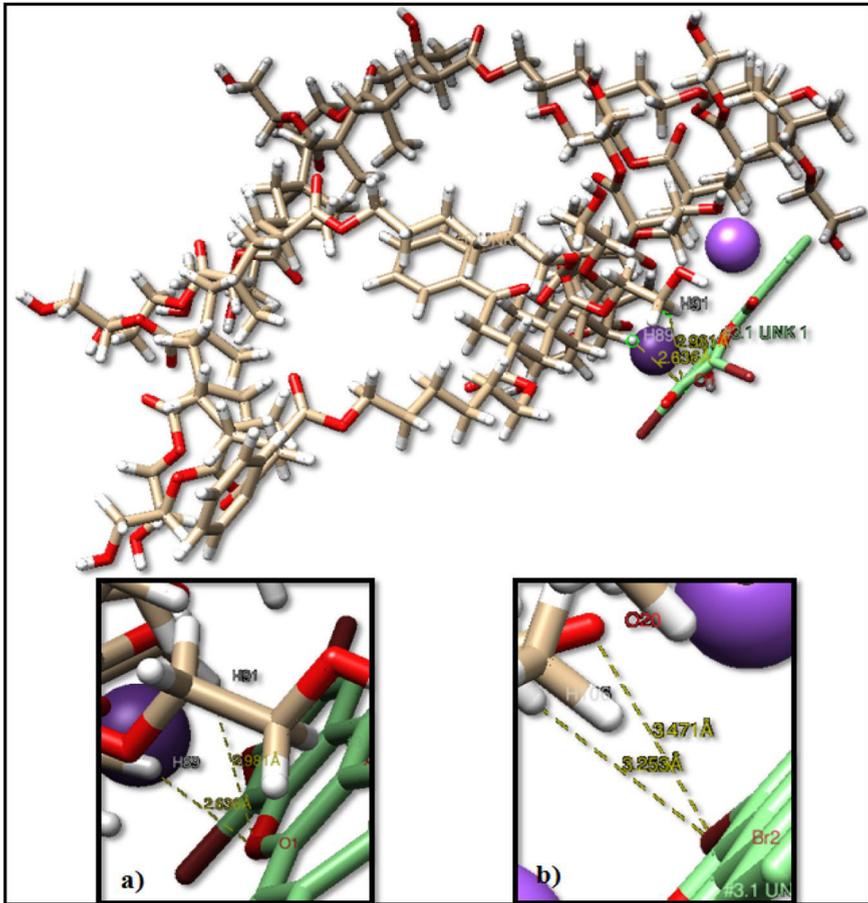


Fig.7 Model of interactions between polymer network PHEMA with two equal cavities and eosin Y dye. Aggrandizements: **a** interaction between oxygen (O_1) atoms of eosin Y and hydrogen atoms of the PHEMA. **b** Interaction between bromine (Br_2) atoms of eosin Y and hydrogen atoms of the PHEMA

The conformational study of the polymer network/dye system (PHEMA/eosin Y) shows the presence of strong, medium and weak interactions in the selected system. In the case of one cavity in the polymer network PHEMA, the oxygen and bromine of the eosin Y dye have interactions with the hydrogen atoms of PHEMA. When the polymer network has two cavities of the same size, the dye is directed to the part where there are more interactions; the oxygen and bromine of the dye interact with the hydrogen of the polymer networks. For the last system where the selected polymer network has two different cavities in sizes, the dye is directed toward the part where there are more interactions (the large cavity); the oxygen atoms and the bromine of the dye interact with the hydrogen atoms of the polymer network PHEMA. So for the three chosen systems the dye takes the most

References

- George ZK, Dimitrios NB, Athanasios CM (2017) Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polym Int* 66:1800–1811. <https://doi.org/10.1002/pi.5467>
- İnal M, Erduran N (2015) Removal of various anionic dyes using sodium alginate/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) blend hydrogel beads. *Polym Bull* 72:1735–1752. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1367-7>
- Aderonke AA, Idowu OA, Olugbenga SB (2017) Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl Water Sci* 7:543–568. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>
- Simphiwe PB, Ademola OO, Balakrishna P (2012) Textile dye removal from wastewater effluents using bioflocculants produced by indigenous bacterial isolates. *Molecules* 17:14260–14274. <https://doi.org/10.3390/molecules171214260>
- Ramaraju B, Reddy PMK, Subrahmanyam C (2013) Low cost absorbent from agricultural waste for removal of dyes. *Environ Prog Sustain Energy* 33:38–46. <https://doi.org/10.1002/ep.11742>
- Vieira SS, Magriotis ZM, Santos NAV, Cardoso MG, Saczk AA (2012) Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing. An efficient and low cost substrate for the adsorption of dye. *Chem Eng J* 183:152–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.047>
- Hamri S, Bouchaour T, Maschke U (2014) Erythrosine/triethanolamine system to elaborate crosslinked poly(2-hydroxyethylmethacrylate): UV-photopolymerization and swelling studies. *Macromol Symp* 336:75–81. <https://doi.org/10.1002/masy.201300018>
- Fleischmann C, Lievenbrück M, Ritter H (2015) Polymers and dyes: developments and applications. *Polymers* 7:717–746. <https://doi.org/10.3390/polym7040717>
- Tobiason JE, Bazilio A, Goodwill J, Mai X, Nguyen C (2016) Manganese removal from drinking water sources. *Curr Pollution Rep* 2:168–177. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0036-2>
- Ravi VK, Narayana SKV, Khasim BS, Gopinath R (2016) Dye removal by adsorption: a review. *J Bioremediat Biodegrad* 7:371. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000371>
- Elhami S, Abrishamkar M, Esmaelizadeh L (2013) Preparation and Characterization of diethylenetriamine-montmorillonite and its application for removal of eosinY dye: optimization, kinetic and isotherm studies. *J Sci Ind Res* 72:461–466
- Sasaki T, Lizuka A, Watanabe M, Hongo T, Yamasaki A (2014) Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Manag* 34:1829–1835. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.001>
- Debora LP, Carla AD, Francielle Z, Danielle CCM, Clovis AR (2016) Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *A E J* 55:1713–1723. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.017>
- Ebrahimi A, Arami M, Bahrami H, Pajootan E (2013) Fish Bone as a low-cost adsorbent for dye removal from wastewater: response surface methodology and classical method. *Environ Model Assess* 18:661–670. <https://doi.org/10.1007/s10666-013-9369-z>
- Kamran R, Rouhollah M, Ahmad A, Nourollah M (2018) Preparation of nanoparticle-modified polymeric adsorbent using wastage fuzzes of mechanized carpet and its application in dye removal from aqueous solution. *J Clean Prod* 178:373–383. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.213>
- Kokkarachedu V, Tippabattini J, Emmanuel RS (2017) Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. *Carbohydr Polym* 164:186–194. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.094>
- Nidheesh PV, Minghua Z, Mehmet AO (2018) An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197:210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- Fan H, Zhanghui W, Baoku Z, Liping Z, Youyi X (2018) Poly (N-vinyl imidazole) Gel-filled membrane adsorbents for highly efficient removal of dyes from water. *J Chromatogr A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.075>
- Hamri S, Bouchaour T (2016) pH-dependent swelling behaviour of interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(hydroxybutyl methacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Int J Plast Technol* 20:279–293. <https://doi.org/10.1007/s12588-016-9155-2>
- Boudraa K, Bouchaour T, Maschke U (2008) Swelling of acrylic interpenetrating polymer networks in liquid crystals. *Macromol Symp* 273:33–37. <https://doi.org/10.1002/masy.200851305>
- Dali-Youcef B, Bouchaour T, Bouberka Z, Bigan M, Maschke U (2017) Swelling behavior of poly(n-butyl acrylate)/1,6-hexane-diol-di-acrylate/nematic liquid crystal E7 systems: experimental

- measurements and modeling by factorial design method. *J Appl Polym Sci* 134:45230–45236. <https://doi.org/10.1002/app.45230>
22. Ernesto MA, Carlos MP, Sonia GB (2016) Photochemical study of Eosin-Y with PAMAM dendrimers in aqueous solution. *J Lumin* 180:369–375. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.017>
 23. Fan Z, Feng S, Wei M, Fei G, Yang J, Hui L, Jingchuan W, Xinyan S, Xinghua L, Sheng M (2013) Controlling adsorption structure of eosin Y dye on nanocrystalline TiO₂ films for improved photo-voltaic performances. *J Phys Chem C* 117:14659–14666. <https://doi.org/10.1021/jp404439p>
 24. Leonardo GF, Ricardo NDS, Glaucius O, Adriano DA (2015) Molecular docking and structure-based drug design strategie. *Molecules* 20:13384–13421. <https://doi.org/10.3390/molecules200713384>
 25. Sandhya G, Diptisoni Rakshitameta, Surbhi B (2015) Use of barium chromate in photocatalytic degradation of eosin yellow. *Chem Sci Trans* 4:851–857. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1069>
 26. Emmanuel OO, Johannes AMA, Sylvester KT (2017) Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of eosin yellow from aqueous solution using teak leaf litter powder. *Scientific Reports* 7:12198. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12424-1>
 27. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, Ferrin TE (2004) UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *J Comput Chem* 25:1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
 28. Li-Hua M, Bo W, Hao-Yang R, Ping L, Dai-Hong G, Fu-Meng W, Lin B, Yan-Shen G (2012) Synthesis and inhibitory effect of piperine derivates on monoamine oxidase. *Bioorg Med Chem Lett* 22:3343–3348. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.02.090>
 29. Miller FP, Vandome AF, Brewster JM (2010) Gebhart Factors. VDM Publishing House Ltd, England. ISBN: 6134096326
 30. Ayachi H, Merad M, Ghalem S (2013) Study of interaction between dipeptidyl peptidase-4 and products extracted from the Stevia plant by molecular modeling. *Int J Pharm Sci Rev Res* 23(1):87–90
 31. Soufi W, Merad M, Boukli F, Ghalem S (2011) the Complementarity Effect for Cdc25 Phosphatase Inhibitors. *Adv Mol Imag* 1:17–23. <https://doi.org/10.4236/ami.2011.12003>

Résumé :

Le travail de thèse a consisté à identifier des colorants dans des solutions d'eaux, préparées avec différentes concentrations et à proposer une méthode de rétention de ces molécules colorantes par des réseaux réticulés de polymères acrylique hydrophile le poly(héxylethylméthacrylate)[poly(HEMA)]. Les réseaux réticulés de poly(HEMA) ont été préparés par photo polymérisation sous rayonnement UV. Le comportement de gonflement et de dégonflement du réseau de poly (HEMA) dans des solutions d'eaux colorées est étudié en fonction de la concentration du colorant dans l'eau et de la nature du colorant (Eosine et Vert de Malachite). Les résultats montrent la rétention du colorant par le réseau de poly(HEMA) dans tous les cas étudiés. L'exploitation des résultats expérimentaux de la cinétique de gonflement par des modèles théoriques montre une bonne corrélation. Une étude conformationnelle d'un modèle du système réseau poly(HEMA)/colorant a permis de mettre en évidence les interactions existantes entre les atomes du modèle de réseau et les atomes du colorant considéré. Les résultats de docking moléculaire du modèle réseau de polymère/colorant choisi pour le programme USCF Chimera confirment que le colorant est adsorbé (retenu) par le réseau de polymères.

Abstract:

This work consists in identifying dyes in water solutions, prepared with different concentrations and in proposing a method for retaining these coloring molecules by crosslinked networks of hydrophilic acrylic polymers poly (hexylethylmethacrylate) [poly (HEMA)]. The crosslinked poly (HEMA) networks were prepared by UV photo polymerization. The swelling and deswelling behavior of the poly (HEMA) network in colored water solutions is studied as a function of the concentration of the dye in the water and the nature of the dye (Eosin and Malachite Green). The results show the retention of the dye by the poly (HEMA) network in all the cases studied. The exploitation of the experimental results of the kinetics of swelling by theoretical models shows a good correlation. A conformational study of a model of the poly (HEMA) / dye network system made it possible to highlight the interactions existing between the atoms of the network model and the atoms of the dye considered. The molecular docking results of the polymer / dye network model chosen for the USCF Chimera program confirm that the dye is adsorbed (retained) by the polymer network.

المخلص:

هذا العمل هو تحديد الأصباغ في حلول المياه، أعدت مع تركيزات مختلفة، وتوفير وسيلة للإبقاء على جزيئات الصبغة شبكات عبر ربط من ماء بولي البولييمرات الاكريليك (hexylethylmethacrylate) [بولي (HEMA)]. وقد أعدت شبكات البولي (HEMA) المتشابكة بواسطة بلمرة الصورة تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية. تدرس سلوك الشبكة التضخم والانكماش بولي (HEMA) في حل المياه الملونة وفقا لتركيز الصبغة في الماء وطبيعة الصبغة (يوزين والأخضر الملكيت). أظهرت النتائج الإبقاء على صبغ من قبل بولي شبكة (HEMA) في جميع الحالات التي تمت دراستها. استغلال النتائج التجريبية من حركية تورم النماذج النظرية يبين علاقة جيدة. دراسة بتكوين نموذج للبولي نظام شبكة (HEMA) / صبغ يسمح لتسليط الضوء على التفاعلات بين الذرات من طراز شبكة وذرات الصبغة المعنية. وتؤكد نتائج لرسو السفن الجزيئي للنموذج الشبكة البوليمر / صبغ المختار للبرنامج USCF الوهم أن الصبغة وكثف (الاحتفاظ) من خلال شبكة البوليمر.