



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: *Matériaux macromoléculaires et leurs applications*

Par :

***M<sup>elle</sup> MIHOUB Meriem***

Sur le thème

**Elaboration de réseaux de polymères naturels et acryliques réticulés et  
interpénétrés et leur caractérisation en vue d'application dans la  
rétention des colorants**

Soutenue publiquement le 27 septembre 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> BENMANSOUR Kamel

Professeur	Univ. de Tlemcen	Président	
M <sup>r</sup> HAMRI Salah	Directeur de Recherche	Centre CRAPC Tipaza	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> DALI YUCEF Boumédiène	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examineur
M <sup>me</sup> BEDJAOUI Lamia	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examinatrice
M <sup>me</sup> RAHAL Majda	Professeur	Univ. de Sidi Bel Abbès	Examinatrice
M <sup>r</sup> POPA Marcel	Professeur	Univ. Gheorghe Asachi Roumanie	Examineur
M <sup>r</sup> BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Univ. de Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## Remerciements

Qu'Allah Soit Loué et Remercié de nous avoir donné le courage, tant pour l'achèvement de la thèse que pour l'aboutissement de ce modeste travail, réalisé au sein de l'équipe, Réseaux & Gels, au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), à l'Université Abou Bekr Belkaïd, de Tlemcen.

Le sujet de cette thèse entre dans le cadre d'une première collaboration entre notre laboratoire LRM à Tlemcen et le laboratoire des Biopolymères à l'Université Technique Gheorghe Asachi d'Iași, en Roumanie.

Je commence par remercier, grandement, Monsieur Tewfik BOUCHAOUR Professeur à l'Université de Tlemcen, pour son encadrement, son assistance et ses conseils tout au long de ma période doctorale. J'ai eu le plaisir de travailler avec lui au sein de notre équipe 'gels et réseaux', car outre son appui scientifique, il a toujours été présent pour me soutenir et m'orienter, au cours de l'élaboration de cette thèse. Je le remercie également de m'avoir permis de participer à la mobilité Erasmus, ainsi qu'à de nombreuses conférences internationales. Étant, aujourd'hui, en retraite, je lui souhaite de bien en profiter, tout comme, je lui espère un repos bénéfique.

Je tiens à remercier tant aussi, mon directeur de thèse, Monsieur Salah HAMRI, Directeur de Recherche au Centre CRAPC à Tipaza, qui a été mon deuxième appui scientifique, depuis l'élaboration du plan de travail, suivi de la supervision de mes expériences au sein du laboratoire, ses critiques constructives, ses évaluations, ainsi que son accompagnement lors de la rédaction de l'article et sa publication, malgré les difficultés rencontrées, et enfin, la rédaction de la présente thèse. Je ne saurai lui être que reconnaissante pour tous ses efforts considérables.

J'adresse mes vifs remerciements à ma responsable de formation doctorale, Madame Lamia BEDJAOUI, Professeure à l'Université de Tlemcen, qui a toujours, été à notre écoute et à nous offrir l'aide. Grâce à ses encouragements, j'ai pu continuer ma thèse. Aussi, elle a toujours, été présente pour nous informer, nous guider et nous aider dans les démarches administratives. Et surtout, je dois la remercier, principalement, pour son soutien de m'avoir fait bénéficier d'une bourse Erasmus, en Roumanie, vu que cette mobilité a beaucoup contribué dans mon travail de recherches. Elle m'a honoré d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, qu'elle trouve, ici, ma profonde gratitude.

Comme je tiens, aussi, à remercier tant Monsieur Kamel BENMANSOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et d'avoir consacré le temps de lire mon manuscrit de thèse.

Je remercie également Monsieur Boumédiène DALI YOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier tant Madame Majda Rahal, Professeure à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens à remercier, particulièrement, Monsieur Marcel POPA, Professeur à l'Université Technique «Gheorge Asachi» d'Iasi de la Roumanie, qui m'a dirigé durant ma mobilité Erasmus dans son laboratoire. En plus de son aide dans le côté scientifique, il m'a aidé à s'installer, m'ayant bien accueilli et beaucoup aidé, durant tout mon séjour, m'a fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse. Il a consacré le temps pour m'écouter et pour discuter avec moi. Ses remarques et ses critiques constructives m'ont permis d'envisager, autrement, mon travail, sous un autre angle. Qu'il trouve, ici, l'expression de toute ma gratitude.

Comme je remercie Docteure Camelia qui a été présente le long de mon stage, m'ayant aidé à m'intégrer au laboratoire, tout comme elle m'a offerte son assistance et partagé son savoir-faire.

Un spécial merci aussi à mon collègue en Roumanie Docteur Rami qui m'a aidé dans la correction et l'amélioration de l'anglais de mon article.

Enfin, je tiens à remercier mes collègues au laboratoire des macromolécules, l'ingénieur de laboratoire (LRM), Sid Ahmed, tous nos professeurs aux départements de chimie et physique, aux membres de notre équipe de recherches, 'Gels et réseaux', spécialement notre ex-directeur de laboratoire, le Professeur Berrayah Abdelkader, ma collègue Dr. Bouchikhi, Pr. Boudrâa, mes collègues en doctorat et en Master, qui m'ont soutenu dans mon travail expérimental, m'ont conseillé et ont eu la générosité de partager leurs connaissances avec moi. Et aussi pour toutes nos discussions, ainsi que leurs conseils qui m'ont aidé durant mon cursus.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes parents et ma famille qui n'ont économisé aucun effort pour m'aider, et pour leur soutien moral et matériel permanent dans tout ce que j'ai entrepris avant et pendant ma thèse.

Je remercie aussi mes amies, spécialement Hammoudi Naima et Ibtissem d'avoir partagé les moments difficiles et joyeux avec moi tout le long de mon doctorat.

Enfin, mon dernier remerciement va à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce modeste travail de thèse.

# Sommaire

Remerciements	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
<b>Chapitre I : Recherche bibliographique</b>	
I.1. Introduction.....	07
<b>I.2 Polymères</b> .....	07
I.2.1 Définition.....	07
I.2.2 Utilisation des polymères.....	07
I.2.3 Fonction des polymères.....	08
<b>I.3 Les hydrogels</b> .....	08
I.3.1 Définition de l'hydrogel.....	08
I.3.2 Classification des hydrogels.....	08
I.3.2.1 Classification basée sur la source.....	09
I.3.2.2 Classification selon le type de polymères composants.....	09
I.3.2.3 Classification basée sur la structure supramoléculaire.....	09
I.3.2.4 Classification basée sur la formulation .....	09
I.3.2.5 Charges électriques.....	09
I.3.2.6 Classification selon la provenance du polymère linéaire .....	10
I.3.2.7 Classification selon les liaisons qui forment le réseau polymère.....	10
I.3.2.8 Les hydrogels chimiques .....	10
I.3.2.9 Les hydrogels physiques .....	11
<b>I.4 Méthode d'obtention des hydrogels: la réticulation</b> .....	11
I.4.1 Réticulation chimique.....	11
I.4.2 Réticulation physique.....	12
<b>I.5 Réseaux de polymères interpénétrés (IPN)</b> .....	12
I.5.1 Définition.....	12
I.5.2 Classification.....	12
I.5.2.1 Réseaux semi-interpénétrés.....	13
I.5.2.2 Réseaux full-interpénétrés.....	13
I.5.2.3 Charges électriques.....	13
I.5.3 Méthodes d'obtention des IPNs.....	14
I.5.3.1 Elaboration simultanée.....	14
I.5.3.2 Elaboration séquentielle.....	14
<b>I.6 Applications des hydrogels</b> .....	15
<b>I.7 Absorption des colorants</b> .....	15
I.7.1 Pollution de l'eau par les colorants.....	15
I.7.2 Types de colorants.....	17
I.7.2.1 Colorants naturels.....	17
I.7.2.2 Colorants synthétiques.....	17
I.7.2.3 Colorants anioniques.....	18
I.7.2.4 Colorants cationiques.....	18
I.7.2.5 Colorants directs.....	19
I.7.3 Toxicité des colorants .....	19
I.7.4 Méthodes de traitements déjà utilisées.....	19
<b>I.8 L'absorption des colorants</b> .....	20
I.8.1 Le mécanisme d'absorption.....	20

I.8.2 Les facteurs influençant l'absorption.....	21
I.8.3 Absorption sur charbon actif.....	21
I.8.4 Absorption par hydrogels.....	22
I.8.4.1 Historique de l'utilisation des hydrogels.....	22
I.8.4.2 Avantages de l'absorption.....	22
I.8.4.3 Régénération des IPN.....	23
<b>I.9 Produits utilisés.....</b>	<b>23</b>
I.9.1 Polymères.....	23
I.9.1.1 La cellulose.....	23
I.9.1.1.a Les polysaccharides.....	23
I.9.1.2.b Définition.....	24
I.9.1.3.c Structure.....	25
I.9.1.4.d Propriétés.....	27
I.9.1.5.e Solubilité de la cellulose: solvants communs.....	27
I.9.1.6.f Réticulant de la cellulose : l'épichlorohydrine.....	28
I.9.1.2 Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA).....	28
I.9.1.2.a Polymères synthétiques: poly-acrylates.....	28
I.9.1.2.b Propriétés du HEMA.....	29
I.9.1.3 Poly-vinyl-alcool (PVA).....	30
I.9.2 Colorants Utilisés.....	31
I.9.2.1 Vert de malachite.....	31
I.9.2.2 Éosine Y.....	32
I.9.2.3 Tubantin bleu TBG.....	32
<b>I.10 Modélisation moléculaire.....</b>	<b>32</b>
I.10.1 Objectif.....	32
I.10.2 Principe général.....	32
I.10.3 Dynamique moléculaire.....	33
Références.....	34

## **Chapitre II : IPN (cellulose/ PHEMA) - élaboration, caractérisation et rétention de colorants**

II.1 Introduction.....	38
II.2 Elaboration.....	39
II.2.1 Essais effectués.....	39
II.2.2 Produits chimiques.....	40
II.2.3 Méthodes d'élaboration.....	40
II.2.3.1 Préparation de l'IPN (cellulose/ PHEMA) par la méthode séquencée.....	40
II.2.3.2 Plan expérimental.....	40
II.2.3.3 Préparation de l'hydrogel de cellulose.....	41
II.2.3.4 Préparation du réseau IPN.....	42
II.2.3.5 Cinétique de polymérisation.....	43
II.2.2 Influence du taux de réticulant de la cellulose sur la composition de l'IPN.....	44
II.2.6 Confirmations physiques de l'obtention de l'IPN.....	45
II.3 Caractérisations.....	46
II.3.1 Spectroscopie FTIR.....	46
II.3.1.1 Principe de la spectroscopie FTIR.....	46
II.3.1.2 Spectre FTIR-ATR comparative de l'IPN et les hydrogels de cellulose et PHEMA.....	47
II.3.1.3 Spectres FTIR comparatives des hydrogels de cellulose avec différents taux de réticulation.....	48
II.3.2 Etude de la cinétique de gonflement.....	49
II.3.2.1 Influence de la cellulose sur le gonflement de l'IPN (cellulose-PHEMA) dans	

l'eau.....	50
II.3.2.2 Influence du taux de l'agent de réticulation sur le gonflement de l'hydrogel de cellulose dans l'eau .....	50
II.3.2.3 Influence del'HEMA sur le gonflement de l'IPN.....	51
II.3.2.4 Influence du pHsur la cinétique de gonflement de l'IPN.....	53
<b>II.4 Réention du colorant par le système (cellulose/ PHEMA).....</b>	<b>54</b>
II.4.1 Principe UV-Visible dans la réention du colorant.....	54
II.4.2 Cinétique d'adsorption du VM par l'IPN (cellulose/PHEMA).....	54
II.4.3 Cinétique d'adsorption de l'éosine Y par l'IPN (cellulose/PHEMA).....	56
II.4.4 Réention de l'orange de télon par l'IPN (cellulose/PHEMA).....	57
II.4.5 Réention du mélange de colorants par l'IPN (cellulose/PHEMA).....	58
II.4.6 Discussion des résultats.....	59
<b>II.5 Conclusion.....</b>	<b>60</b>
Références.....	61
<b>Chapitre III : Modélisation moléculaire</b>	
III.1 Introduction.....	64
III.2 Logiciels Amarrage.....	64
III.3 Amarrage avec AUTODOCK.....	65
III.4 Elaborationdes modèles (hydrogel/ molécule).....	66
III.5 Modélisation moléculaires lors de l'élaboration de l'IPN.....	66
III.5.1 Modélisation du système (hydrogel cellulose/HEMA) lors de l'élaboration de l'IPN.....	66
III.5.1.1 Modèle 1 : hydrogel de cellulose réticulée à 1% d'ECH.....	67
III.5.1.2 Modèle 2 : hydrogel de cellulose réticulée à 15% d'ECH.....	68
III.5.2 Modélisation du système (cellulose/ PHEMA)/ colorant).....	69
III.5.2.1 Modélisation moléculaire du système (IPN/vert de malachite).....	69
III.5.2.2 Modélisation moléculaire du système: (IPN/ éosine Y).....	70
III.6 Conclusion.....	71
Références.....	72
<b>Chapitre IV-A : Hydrogels à base de cellulose</b>	
IV-A.1 Introduction.....	73
IV-A.2 Elaborationdes hydrogels de cellulose.....	73
IV-A.2.1 Etude de l'influence du taux d'agent de réticulation : ECH%.....	73
IV-A.2.2 Etude de l'influence de la concentration de la solution de cellulose.....	74
IV-A.2.3 Etude de l'influence de la température.....	74
IV-A.2.4 Etude de l'influence de la durée de réticulation.....	74
IV-A.3 Méthodes de caractérisations.....	74
IV-A.3.1 Influence de plusieurs paramètres sur le gonflement dans un milieu aqueux....	74
IV-A.3.1.1 Influence du taux de l'agent de réticulation.....	75
IV-A.3.1.2 Influence de la concentration de la solution de cellulose.....	76
IV-A.3.1.3 Influence de la température.....	77
IV-A.3.1.4 Influence de la durée.....	79
IV-A.3.2 Rendement.....	80
IV-A.3.3 Spectroscopie FTIR de l'hydrogel de cellulose avec différents taux de l'agent.	81
IV-A.3.4 Analyse par MEB.....	82
IV-A.4 Application : Réention de colorant.....	83
IV-A.4.1 Courbe d'étalonnage.....	83
IV-A.4.2 Adsorption en fonction du taux de l'agent réticulant.....	84
IV-A.5 Conclusion.....	85
Références.....	86

## **Chapitre IV-B : IPN (cellulose/ PVA)**

IV-B.1 Introduction.....	87
IV-B.2 Elaboration in situ de l'IPN à base de cellulose et PVA .....	87
IV-B.3 Caractérisations.....	88
IV-B.3.1 Gonflement de l'IPN dans une solution aqueuse.....	88
IV-B.3.2 Caractérisation par FTIR de l'IPN (HC/ PVA).....	90
IV-B.3.3 Caractérisation par MEB : comparaison hydrogel de cellulose et IPN (cellulose/ PVA).....	90
IV-B.4 Application : Rétention du colorant.....	91
IV-B.4.1 Composition de l'IPN.....	91
IV-B.4.2 Concentration de la solution de colorant TBG.....	92
IV-B.4.3 Température.....	93
IV-B.4.4 Agitation.....	94
IV-B.4.5 Libération du colorant.....	94
IV-B.5 Conclusion.....	94
Références.....	95
Conclusion générale.....	97

Résumé en arabe

Résumé en français

Résumé en anglais

Article

# Liste des figures

## Chapitre I : Recherche bibliographique

<b>Figure I.1</b>	Rejets des eaux colorées de l'industrie textile.....	15
<b>Figure I.2</b>	Rivière polluée par les colorants.....	16
<b>Figure I.3</b>	Colorants utilisés dans l'industrie textile.....	18
<b>Figure I.4</b>	Charbon actif utilisé dans l'adsorption des colorants.....	22
<b>Figure I.5</b>	La chaîne du polymère de cellulose.....	24
<b>Figure I.6</b>	Modèle schématique de la structure d'une plante.....	25
<b>Figure I.7</b>	Modèle schématique de la structure chimique de la cellulose.....	26
<b>Figure I.8</b>	Structure chimique générale de l'épichlorohydrine.....	28
<b>Figure I.9</b>	Structure chimique générale des monomères acrylates.....	29
<b>Figure I.10</b>	Structure chimique du monomère hydroxy-éthyle méthacrylate (HEMA).....	30
<b>Figure I.11</b>	Structure chimique du poly-vinyl-alcool (PVA).....	30
<b>Figure I.12</b>	Structure chimique du colorant vert de malachite.....	31
<b>Figure I.13</b>	Structure chimique du colorant éosine Y.....	32

## Chapitre II : Matériau IPN (cellulose/ PHEMA)

<b>Figure II.1</b>	Etapes de préparation de l'hydrogel de cellulose.....	42
<b>Figure II.2</b>	Hydrogel de cellulose (ECH 7%) avant et après gonflement dans la solution réactive de l'HEMA.....	42
<b>Figure II.3</b>	Dispositif de photo-polymérisation par rayons UV.....	43
<b>Figure II.4</b>	Cinétique de polymérisation du HEMA dans le réseau de la cellulose, suivie par FTIR.....	44

<b>Figure II.5</b>	Taux de gonflement des hydrogels de cellulose, avec différents taux de l'agent réticulant dans la solution réactive d'HEMA.....	45
<b>Figure II.6</b>	L'hydrogel de cellulose avant et après gonflement dans la solution réactive de HEMA colorée.....	46
<b>Figure II.7</b>	Spectres FTIR des hydrogels de cellulose, PHEMA et IPN (cellulose / PHEMA).....	47
<b>Figure II.8</b>	Spectre FTIR des hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant (ECH).....	48
<b>Figure II.9</b>	Cinétique de gonflements de: l'hydrogel cellulose, l'hydrogel PHEMA et l'IPN (cellulose/ PHEMA) dans l'eau distillée, en fonction du temps.....	50
<b>Figure II.10</b>	Le taux de gonflement des hydrogels de cellulose en fonction du taux de l'agent de réticulation.....	51
<b>Figure II.11</b>	Structure de la cellulose linéaire et réticulée.....	51
<b>Figure II.12</b>	Taux de gonflement de l'IPN avec différents taux d'HEMA dans un milieu acide en fonction du temps.....	52
<b>Figure II.13</b>	Cinétique de gonflement de l'IPN (cellulose/ PHEMA), avec une composition (ECH=1% et HEMA = 170%) dans différents pH en fonction du temps.....	53
<b>Figure II.14</b>	Cinétique d'absorption du vert de malachite par l'IPN (cellulose/ PHEMA) en fonction du temps par UV-visible.....	55
<b>Figure II.15</b>	Décoloration presque totale de la solution aqueuse du vert de malachite.....	56
<b>Figure II.16</b>	Non-décoloration de la solution aqueuse de l'éosine Y après adsorption.....	56
<b>Figure II.17</b>	Cinétique d'adsorption de l'éosine Y par l'IPN (cellulose/ PHEMA) en fonction du temps.....	57
<b>Figure II.18</b>	Cinétique d'adsorption de l'orange de télon par l'IPN (cellulose/ PHEMA) en fonction du temps.....	58

<b>Figure II.19</b>	Le spectre UV-visible de l'adsorption sélective du vert de malachite par l'IPN (cellulose/ PHEMA) par rapport aux autres colorants dans le mélange (vert malachite, éosine Y et orange de télon).....	59
---------------------	---	----

### **Chapitre III : Modélisation moléculaire**

<b>Figure III.1</b>	Modèle 1: hydrogel de cellulose (ECH 1%) et monomère HEMA.....	67
<b>Figure III.2</b>	Modèle 2: hydrogel de cellulose (ECH 15%) et monomère HEMA.....	68
<b>Figure III.3</b>	Modèle représentant les interactions dans le système IPN ((cellulose/PHEMA) / vert de malachite).....	69
<b>Figure III.4</b>	Modèle représentant des interactions dans le système (IPN cellulose/ PHEMA) /Eosine Y).....	70

### **Chapitre IV-A : Hydrogels à base de cellulose**

<b>Figure VI-A.1</b>	Cinétique de gonflement des hydrogels à base de cellulose avec différents taux d'agent de réticulation, dans l'eau distillée, en fonction du temps.....	75
<b>Figure VI-A.2</b>	Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose avec différentes concentrations de cellulose, dans l'eau distillée, en fonction du temps .....	76
<b>Figure VI-A.3</b>	Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose synthétisés à des températures différentes, dans l'eau distillée, en fonction du temps.....	77
<b>Figure VI-A.4</b>	Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose synthétisés à différentes durées, dans l'eau distillée, en fonction du temps.....	79
<b>Figure VI-A.5</b>	Spectre FTIR des hydrogels de cellulose avec des taux d'ECH (50%, 75%,100%,125%).....	81
<b>Figure VI-A.6</b>	Résultats MEB des hydrogels de cellulose avec des taux d'ECH (50%, 75%, 100%, 125%) à une échelle de (200 μm).....	82

<b>Figure VI-A.7</b>	Courbe d'étalonnage du colorant TBG dans l'eau distillée.....	84
<b>Figure VI-A.8</b>	Cinétique d'adsorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par des hydrogels de cellulose de différents taux d'agent de réticulation.....	85
 <b>Chapitre IV-B : IPN (hydrogel de cellulose/ PVA)</b>		
<b>Figure IV-B.1</b>	IPN à base de cellulose/ PVA synthétisé in situ.....	88
<b>Figure VI-B.2</b>	Cinétique de gonflement des IPN de (HC/ PVA) avec différentes compositions, dans l'eau distillée, en fonction du temps.....	89
<b>Figure VI-B.3</b>	Spectres FTIR des IPN (HC/ PVA) avec les compositions (75 :25 et 90:10).	90
<b>Figure VI-B.4</b>	Résultats MEB des HC (EPC 75%) et d'IPN (HC/ PVA) à une échelle de 500 µm.....	91
<b>Figure VI-B.5</b>	Cinétique d'absorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par les IPN de (cellulose/ PVA) à différentes compositions.....	92
<b>Figure VI-B.6</b>	Cinétique d'absorption du colorant TBG par l'IPN cellulose/ PVA (90:10) dans des solutions aqueuses de TBG à différentes concentrations (25/ 50/ 75 et 100 µg/µl).....	93
<b>Figure VI-B.7</b>	Cinétique d'absorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par l'IPN (cellulose/ PVA) (60:40) à différentes températures.....	94

# Liste des Tableaux

## Chapitre II: Matériaux IPN (cellulose/ PHEMA)

**Tableau II.1** Plan expérimental de la préparation de l'hydrogel de cellulose.....41

**Tableau II.2** Composition de la solution réactive de HEMA et taux de gonflement de l'hydrogel de cellulose dans cette solution.....43

## Chapitre III : Modélisation moléculaire

**Tableau III.1** Classification de la nature des interactions en fonction des distances intermoléculaires.....66

**Tableau III.2:** Distances interatomiques entre le réseau de cellulose (1%) et le monomère HEMA.....67

**Tableau III.3:** Distances interatomiques entre le réseau de cellulose (15%) et le monomère HEMA.....68

**Tableau III.4:** Distances interatomiques dans le système (IPN (cellulose/ PHEMA) / vert de malachite)

.....70**Tableau**

**III.5:** Distances interatomiques dans le système (IPN (cellulose/ PHEMA) / éosine Y) .....71

## Chapitre VI-A : Hydrogel à base de cellulose : élaboration, caractérisation et rétention d'un colorant

**Tableau IV-A.1 :** Rendements et taux de gonflement des HC synthétisés sous différents paramètres.....8

**0Tableau IV-A.2 :** Concentrations des différentes solutions aqueuses du TBG pour étalonnage. ....83

## Liste des abréviations

HEMA: hydroxy-éthyle-méthacrylate

PHEMA: poly-hydroxy-éthyl-méthacrylate

HC: hydrogel de cellulose

AGU: unités de D-Anhydroglucopyranose

ECH, EPC: épichlorohydrine

PVA: poly alcool vinylique

FTIR: transformée de Fourier infra rouge

UV: ultra-violet

IPN: interpenetrating polymers network

RPI : réseau de polymères interpénétrés

TBG: Tubantin Bleu GLL

VM : vert de malachite

MEB: Microscopie électronique à balayage

3D : Tridimensionnel

ABu : butyl acrylate

EHA : 2-Ethylhexyl Acrylate

# Introduction Générale

## Introduction générale

Depuis toujours, des matériaux à base de polymères naturels, tels que le bois, le cuir et le caoutchouc ont existé. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, les polymères synthétiques, issus du pétrole, ayant des propriétés de résistance mécanique plus intéressantes ont commencé d'être utilisés dans plusieurs secteurs : construction, médecine, automobile, aéronautique, agriculture, environnement, et tant d'autres [1].

Cependant, leurs insuffisances à répondre aux critères requis de certaines applications, ainsi que leurs effets souvent toxiques sur la santé et l'environnement, ont été, parmi tant d'autres méthodes, enrichis par leur combinaison avec des polymères naturels, donnant ainsi des matériaux de différents types, tels que les réseaux de polymères interpénétrés (RIP ou IPN), qui font le sujet de notre thèse.

Les IPN sont des matériaux composés de deux ou plusieurs réseaux provenant de polymères différents à caractère d'hydrogel, de types naturels ou synthétiques, dont les propriétés se complètent pour répondre non seulement aux exigences des applications mais aussi à celles de l'environnement.

Ces matériaux sont donc, des réseaux tridimensionnels, dont les propriétés, à la différence des polymères linéaires composants, présentent des avantages dans plusieurs applications innovantes, comme la fabrication des lentilles de contact, libération des médicaments, le génie tissulaire (les organes), le pansement, les produits adsorbants d'hygiène, le support pour catalyseur et la filtration des eaux polluées [2].

Leur structure tridimensionnelle et souvent poreuse permet de piéger et de libérer les molécules de tailles différentes, par le biais d'un solvant. Certains hydrogels possèdent des groupements fonctionnels qui interagissent avec ces particules [3]. Les polymères naturels apportent des propriétés d'efficacité en matière de retenir l'eau et des particules, et d'écologie car ils sont biodégradables et biocompatibles [4]. Le volume des pores et la taille des mails est contrôlable.

Cette propriété permet aux hydrogels d'être appliqués dans la purification des eaux industrielles, contaminées par différents polluants très toxiques, tels que les colorants synthétiques [5, 6].

Afin d'éviter la contamination de la vie aquatique, plusieurs méthodes de purification des eaux ont été mises en place, parmi elles l'absorption par différents matériaux. La recherche des matériaux efficaces fait l'objet de sujet de recherches scientifiques très récentes [7].

Trouver une méthode efficace et rentable est indispensable vu les menaces que présente la pollution des eaux (lacs, rivières ou fleuves en amont des mers) ; cette dernière a augmenté avec l'apparition et l'expansion de différentes industries qui utilisent et rejettent des quantités énormes de colorants synthétiques par le biais des canalisations des eaux usées polluant ainsi des surfaces considérables d'eaux chaque année, telles que : la plasturgie, l'industrie cosmétique, les peintures, et l'industrie textile. Ces quantités deviennent énormes, très toxiques et menaçantes pour l'environnement dans un laps de temps limité (dernières décennies) [8].

Le but de notre travail est d'élaborer des matériaux de type IPN à base de polymères synthétiques de type acrylate : - le poly (hydroxy éthyle méthacrylate) et le poly(acide acrylique), de type vinylique poly(alcool vinylique) et un polymère naturel, la cellulose. Les polyacrylates et les polymères vinyliques ont des propriétés mécaniques avantageuses et sont hydrophiles tout comme la cellulose vu qu'elle est polaire avec des propriétés de gonflement et de rétention importantes. Ils sont très utilisés depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, et leurs applications se multiplient avec le temps [9, 10]. La cellulose est utilisée pour sa biodégradabilité afin d'avoir une application dans le domaine du développement durable comme les plastiques biodégradables.

La cellulose en tant que polymère n'est pas soluble dans l'eau mais dans une base forte, alors que les acrylates sont des monomères hydrophiles solubles dans l'eau.

Le travail de thèse entrepris dans ce cadre et fait partie de la thématique de recherche de l'équipe Gels et Réseaux pour le Développement Durable développée au sein du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen (Algérie).

Le travail de cette thèse de doctorat consiste à élaborer à l'aide de la technique de la photopolymérisation à rayonnement UV, des matériaux de types réseaux interpénétrés de polymères (RIP ou IPN en anglais), à base d'un polymère naturel (la cellulose) et des polymères synthétiques de la famille des acrylates : le poly(hydroxyéthyle méthacrylate) (PHEMA) et le poly-vinyl-alcool (PVA). La caractérisation des produits élaborés se fait par les techniques de spectroscopie Infrarouge (FTIR); l'étude de la rétention des colorants par les

différents réseaux IPNs est suivie avec la technique de la spectroscopie d'absorption UV Visible.

Ce travail est une extension des travaux précédents dans notre laboratoire, sur les IPNs à base de polymères synthétiques de Kamel Boudraa [11], pour d'autres applications, et les hydrogels à base de PHEMA dans les thèses de Hamri Salah et Bendahma [12, 13]. Ces dernières comportent une étude de rétention des colorants par l'hydrogel à base de PHEMA et une modélisation moléculaire. Dans notre travail nous avons introduit un polymère naturel, respectivement la cellulose pour comparer et améliorer l'utilisation de ces matériaux.

Les techniques utilisées sont disponibles au Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen. Le choix des systèmes étudiés est justifié : en effet, les IPN sont à la base d'un polymère naturel la cellulose et d'un autre polymère acrylique (le PHEMA) hydrophiles, ce qui confère au réseau final la propriété de gonfler dans l'eau et de retenir les molécules de colorants présentes dans les eaux usées. En vue de mettre en évidence le type d'interaction entre le réseau IPN et la molécule de colorant, différents types de colorants ont été étudiés. Une étude théorique de modélisation moléculaire de type 'Amarrage Moléculaire' a été entreprise pour mettre en évidence les types d'interaction mises en jeu dans le phénomène de rétention moléculaire.

Une partie expérimentale de la synthèse des matériaux étudiés dans ce travail (chapitre IV) a été faite lors d'un stage Erasmus effectué au sein du laboratoire de Synthèse et Caractérisation des Biomatériaux à base de Polymères, Faculté de Génie Chimique et Protection de l'Environnement 'Cristofor Simionescu', Université Technique "Gheorghe Asachi" à Iasi en Roumanie [14].

Le manuscrit de la thèse comporte quatre chapitres :

**Chapitre I :** Dans le chapitre I une revue bibliographique est présentée, où nous avons détaillé les termes en relation avec notre travail expérimental, de la pollution des eaux avec des colorants des industries textiles, aux méthodes de purification, jusqu'à la description de la méthode d'absorption et les matériaux utilisés dans celle-ci (hydrogels et IPN). Enfin nous présentons une description simple de la modélisation moléculaire et son rôle dans l'étude de cette méthode.

Dans les chapitres qui suivent, nous traitons les matériaux synthétisés, les méthodes d'élaboration, les méthodes de caractérisation, l'étude d'absorption et de modélisation pour

chaque matériau. Aussi, il y aura une comparaison entre ces différents matériaux en termes d'absorption des colorants de point de vue expérimental et calcul de modélisation moléculaire. Quelques colorants de différents types ont été utilisés afin de leur trouver le matériau d'absorption adéquat.

**Chapitre II :** Dans le chapitre II, nous présentons l'étude du système IPN (cellulose/ PHEMA) : L'élaboration des IPN (cellulose/ PHEMA) se fait par la méthode de synthèse séquencée. Pour la caractérisation, la spectroscopie FTIR nous confirme l'obtention de l'IPN en donnant des informations qualitatives sur la composition de notre matériau. On a fait la cinétique de gonflement qui nous donne la capacité des hydrogels à retenir l'eau, sous différents paramètres : pH, taux de l'agent réticulant de cellulose, composition de l'IPN. La rétention de deux types de colorants (vert de malachite et éosine Y) par notre matériau a été faite suivie par une comparaison. Une étude théorique de modélisation du système (matériau/ colorant) est faite pour confirmer le résultat expérimental observé et déterminer les types d'interactions entre l'hydrogel et les molécules de colorant.

**Chapitre III :** Dans le chapitre III, nous avons effectué la modélisation moléculaire pour étudier les interactions intermoléculaires dans les systèmes : (IPN et molécules de colorants) et entre (Hydrogel de cellulose et HEMA). Les structures des matériaux et molécules sont réalisées par 'Avogadro', tandis que les interactions sont déterminées grâce aux distances intermoléculaires mesurées avec Chimera UCSF. La modélisation nous a permis de confirmer les résultats expérimentaux d'absorption.

**Chapitre IV :** Dans le chapitre IV, nous présentons la synthèse de l'hydrogel de cellulose et de l'IPN (cellulose/ PVA) sous différentes conditions : température, durée de réticulation, taux de l'agent réticulant et concentration de la solution de cellulose. Nous avons caractérisé ces hydrogels à partir de la cinétique de gonflement dans une solution aqueuse, FTIR et microscopie à balayage. Pour déterminer les paramètres optimaux de l'absorption du colorant, nous avons étudié la cinétique d'absorption du colorant spécifique pour la cellulose, un colorant direct - le Tubantin bleu -, en variant plusieurs paramètres : concentration de la solution aqueuse de colorant, température, taux de l'agent réticulant, composition de l'IPN.

Finalement, nous résumons tous les résultats obtenus, les observations et les comparaisons entre les différents systèmes étudiés, ainsi que les perspectives et les suggestions dans la conclusion générale.

## Références

- [1] Chirani N, L'Hocine Y, Gritsch L, Motta F. L, Chirani S, Faré S. History and Applications of Hydrogels. *Journal of Biomedical Sciences*. 2015, 4. DOI: [10.4172/2254-609X.100013](https://doi.org/10.4172/2254-609X.100013)
- [2] Huiyu B, Zhangkang L, Shengwen Z, Wei W, Weifu D. Interpenetrating polymer networks in polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals hydrogels to develop absorbent materials. *Carbohydrate Polymers*. 2018, 200, 468-476. DOI: [10.1016/j.carbpol.2018.08.041](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.041)
- [3] Yue X, Huang J, Jiang F, Lin H, Chen Y. Synthesis and characterization of cellulose-based adsorbent for removal of anionic and cationic dyes. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2019;14. Doi:[10.1177/1558925019828194](https://doi.org/10.1177/1558925019828194)
- [4] Mansour Hedi B, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L. & Mosrati R. 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*, 2011, 24:3, 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>
- [5] Hamri, S.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate Crosslinked Poly(2-hydroxyethylmethacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies. *Macromolecular Symposia*, 2014, 336, 75-81. <https://doi.org/10.1002/masy.201300018>
- [6] Hamri, S.; Lerari D.; Sehailia, M.; Dali-Youcef, B.; Bouchaour, T.; Bachari, K. Prediction of equilibrium swelling ratio on synthesized polyacrylamide hydrogel using central composite design modeling. *International Journal of Plastics Technology* 2018, 22, 247-261. <https://doi.org/10.1007/s12588-018-9224-9>
- [7] Xiaoliang Qi, Lipen Wu, Ting Su, Jianfa Zhang, Wei Dong. Polysaccharide-based cationic hydrogels for dye adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 170, 364-372, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.06.036>
- [8] Maheshwari, K., Agrawal, M., Gupta, A.B.. Dye Pollution in Water and Wastewater. *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment*. Springer, Singapore. 2021, 01, 1–25. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4_1)
- [9] Kabir, S.F., Sikdar, P.P., Haque, B. et al. Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Prog Biomater* 2018, 7, 153–174. <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>

- [10] Chunyu C, Lina Z. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84, 40-53. DOI <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>.
- [11] S. HAMRI. Thèse de doctorat. Etude thermo-physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Université de Tlemcen. 2013.
- [12] K. BOUDRAA. Mémoire de Magister. Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes. Université de Tlemcen. 2006.
- [13] Y.H. BENDAHEMA. Thèse de doctorat. Etude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques : application à la dépollution des eaux colorées. Université de Tlemcen. 2019.
- [14] B. C. CIOBANU, Thèse de doctorat. De nouveaux biomatériaux polymères complexes pour la modélisation de la cinétique de libération de médicaments. Université Technique d'Iasi, Roumanie. 2013.

# Chapitre I

Etude Bibliographique.

## **I.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons des généralités sur les hydrogels, les matériaux polymères de type IPN qui sont utilisés dans cette thèse, l'application de ces derniers dans l'absorption des colorants et la modélisation moléculaire des systèmes (IPN/ colorant).

Les polymères sont présents dans la nature depuis toujours, ils entrent en grande partie dans la formation du corps humain, les animaux et les plantes. Les polymères synthétiques ont été inventés pour subvenir à d'autres besoins de la vie moderne, et dont la majorité est la production des machines et véhicules. Avec la découverte d'autres propriétés des polymères, leurs applications s'est élargie sur d'autres domaines, tels que: la médecine, la pharmacie, l'agriculture et même l'environnement. Ce dernier domaine est très récent et met en évidence la propriété d'absorption de différentes molécules par certains polymères. Pour avoir cette propriété, ces polymères sont transformés en hydrogels. Depuis les années 1950, ces matériaux ont été introduits dans l'absorption des polluants présents dans les eaux usées pour améliorer les procédés déjà utilisés qui sont peu efficaces.

## **I.2 Polymères**

### **I.2.1 Définition**

Dits aussi macromolécules, les polymères sont des molécules de grande taille, car ils se composent d'un monomère répété plusieurs fois - unités, soit motifs -, pour former de longues chaînes liées entre elles par des liaisons covalentes.

Un monomère est une molécule avec une structure définie qui lui donne des propriétés spécifiques, le distinguant des autres monomères. Ces propriétés sont transférées à son polymère respectif. On peut citer comme exemple: les aromatiques et les imides hétérocycliques qui donnent au polymère une grande stabilité thermique. Les monomères aliphatiques et les polyoléfines impriment aux polymères une certaine flexibilité.[1]

La structure des polymères leur donne des propriétés qui les distinguent des métaux, des liquides, des gaz, des sels et toute autre espèce chimique.

### **I.2.2 Utilisations des polymères**

Ils sont sous multiples formes dans une large gamme de produits et objets de notre quotidien: automobiles, construction, emballage, films, plastiques, fibres, produits d'hygiène et cosmétiques, matériel médical...

Ils présentent plusieurs avantages, comme la réduction du poids des véhicules ou des avions, isolation efficace des bâtiments, durée de vie accrue des tuyaux de transport de l'eau et du gaz, protection et conservation des aliments, stockage des données, matière première moins coûteuse.

### **I.2.3 Fonctions des polymères**

- Revêtement des machines, appareils électroniques, électroménagers, et moyens de transport (voitures, TGV, avion, fusils).
- Colles et peintures.
- Textiles
- Emballages
- Adhésifs sous l'eau.
- Polymères intelligents qui changent de comportement avec le changement du milieu, utilisés surtout en médecine (libération contrôlée des médicaments).
- Polymères semi-conducteurs.
- Polymères émetteurs de lumière.[2]

## **I.3. Les hydrogels**

### **I.3.1 Définition de l'hydrogel**

Un hydrogel est un réseau de polymère tridimensionnel de chaînes linéaires, utilisé dans un milieu liquide et parfois gazeux. Il a la propriété de gonflement dans les liquides (eau, solvants organiques) qui a lieu jusqu'à une certaine limite sans dissolution. On dit hydrogel lorsqu'il est gonflé dans l'eau.

L'état d'un gel ayant absorbé une grande quantité de solvant se situe entre solide et liquide et ses propriétés changent du liquide visqueux au solide élastique, en fonction de la composition chimique. La gélification est le résultat de liaisons plus ou moins fortes entre les chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être de nature chimique ou physique, soit mixtes, selon le type de gel observé.[3,4]

### **I.3.2 Classification des hydrogels**

Les hydrogels peuvent être classés, selon des critères différents, décrits ci-dessous :

### **I.3.2.1 Classification basée sur la source**

Les hydrogels peuvent être classés en deux groupes en fonction de leurs origines : naturels ou synthétiques.

### **I.3.2.2 Classification selon le type de polymères composants**

- Hydrogels homopolymères: réseau de polymères qui sont dérivés d'une seule espèce de monomère, qui est l'unité structurelle de base du réseau de polymère.
- Hydrogels copolymères: réseau de polymères dérivés de deux ou plusieurs espèces de monomères, dont avec au moins un composant hydrophile, assemblées, selon une configuration aléatoire, séquencée ou alternée le long de la chaîne du réseau polymère.
- Multi-polymères: ils sont également appelés réseaux de polymères interpénétrés (IPN), une classe importante d'hydrogels, qui est constituée de deux composants polymères synthétiques et/ ou naturels réticulés indépendants, confinés sous forme de réseau.

### **I.3.2.3 Classification basée sur la structure supramoléculaire**

Cette classification des hydrogels repose sur leur structure physique qui peut être illustrée comme suit: (a) Amorphe (non cristallin). (b) Semi-cristallin: Un mélange complexe de phases amorphe et cristalline. (c) Cristallin.

### **I.3.2.4 Classification basée sur la formulation**

L'apparence sous forme de matrice, de film ou de microsphère dépend de la procédure de polymérisation et réticulation utilisée dans le processus de formulation.

### **I.3.2.5 Charges électriques**

Les hydrogels peuvent être classés en trois groupes, sur la base de la présence ou de l'absence de charge électrique située sur les chaînes réticulées:

- (a) Non ionique (neutre). (b) Ionique (y compris anionique ou cationique). (c) Amphotère, comprenant à la fois des substituants anioniques et cationiques situés tout au long de la chaîne des polymères linéaires de départ.

### **I.3.2.6 Classification selon laprovenance du polymère linéaire**

De ce point de vue, les hydrogels peuvent être basés sur les polymères synthétiques seuls ou les biopolymères seuls ou les deux.[5, 6]

### **I.3.2.7 Classification selon les liaisons qui forment le réseau polymère**

Les hydrogels peuvent être divisés en deux groupes sur la base de leur comportement chimique ou physique des jonctions de réticulation :

Les réseaux *chimiquement réticulés*, ont des jonctions stables, formées par des liaisons covalentes entre les chaînes, tandis que *les réseaux physiques* ont des jonctions temporaires qui résultent, soit d'enchevêtrements de chaînes polymères, soit d'interactions physiques, telles que des interactions ioniques, des liaisons hydrogène ou des interactions hydrophobes.

Les deux grands types de liaisons capables de former un réseau polymère sont de nature chimique et physique. C'est pourquoi on parle, généralement, de 'gel chimique' et de 'gel physique'.

Il y a, aussi, une catégorie qui est appelée 'gel temporaire' qui correspond à un réseau formé par des jonctions non permanentes. Elle peut recouvrir la catégorie des gels physiques.

On connaît aussi, une catégorie de réseaux formés parla double réticulation – chimique et physique (interactions électrostatiques).

### **I.3.2.8 Les hydrogels chimiques**

Les hydrogels chimiques sont obtenus par réaction chimique en formant des liaisons covalentes entre les chaînes, qui sont irréversibles, car ils ne peuvent pas être détruits.

La création de réseaux polymères, par réticulation chimique covalente, peut être effectuée, selon deux méthodes différentes :[7]

- formation de réseau par polymérisation et réticulation simultanées.
- formation de réseau par réaction chimique après la synthèse de chaînes polymères linéaires.

Deux mécanismes de réaction propres peuvent entraîner la formation d'un hydrogel chimique selon :

- 1) polymérisation par mécanisme radicalaire (utilisé plus souvent) ou ionique de monomères (vinyliques, acryliques).

2) polycondensation de composés bi- ou multifonctionnels.

### **I.3.2.9 Les hydrogels physiques**

Ce sont des réseaux dont la formation est basée sur des forces secondaires (liaisons hydrogène, force ionique, d'enchevêtrements de chaînes de polymères). Un tel réseau est facile à créer, mais il manque, généralement, de stabilité. En fait, ils ne sont stables que dans une condition thermodynamique donnée.

Dans la plupart des cas, les hydrogels physiques forment des hydrogels dits 'réversibles', car ils peuvent être détruits par simple changement de température, pH, ou nature chimique du solvant.

De nombreux hydrogels à base de polymères naturels appartiennent à cette catégorie. Par exemple, l'Agar ou encore la gélatine gélifient quand la température est abaissée, mais reprennent un état de solution par chauffage.

## **I.4 Méthode d'obtention des hydrogels : La réticulation**

La réticulation est le processus de branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de la température. L'objectif est de constituer une structure tridimensionnelle -un réseau-, qui présente des propriétés physico-chimiques adaptées aux applications envisagées. La notion de macromolécule se perd dans ces conditions, tout le réseau devenant une macromolécule géante.

### **I.4.1 Réticulation chimique**

En chimie des polymères, la réticulation correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères, par voie chimique ou physique. La réticulation est caractérisée par le passage irréversible d'un état liquide à un état solide.

Le phénomène de réticulation correspond à la formation de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires formant un ou plusieurs réseaux tridimensionnels, en fonction du nombre des polymères participants. Les structures réticulées sont, généralement, préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés, réticulés sous l'action de la chaleur soit d'autres stimulés physiques ou chimiques, en présence d'un agent réticulant.

La mobilité des molécules du réseau tridimensionnel est limitée, les polymères réticulés sont typiquement durs (ex. : polymères thermodurcis), quasi-insolubles (la structure peut, tout au plus, gonfler dans un bon solvant) et infusibles.

Certains polymères thermoplastiques peuvent présenter des structures partiellement tridimensionnelles plus résistant au fluage, (ex. : polystyrène partiellement réticulé). Pour les peintures principalement industrielles, la réticulation permet d'augmenter les propriétés physiques du revêtement. Cette étape peut être, parfois, selon le type de peinture, obtenue par réticulation thermique (sous l'action de la chaleur), par irradiation par un faisceau UV ou d'électrons.

La première tentative de réticulation d'un polymère naturel s'est produite accidentellement par ajout du soufre au caoutchouc naturel à haute température.

#### **I.4.2 Réticulation physique**

Par ce type de réticulation se forment des liaisons physiques entre les chaînes de polymère, comme les ponts hydrogènes ou les interactions électrostatiques (ioniques). Ils sont moins stables que les hydrogels chimiques, pouvant, sous certaines conditions, comme la haute température, perdre ces liaisons transversales. [8]

### **I.5 Réseaux de polymères interpénétrés**

#### **I.5.1 Définition**

Les IPN sont des systèmes de polymères multi-composants réticulés qui ne peuvent être séparés, à moins que les liaisons chimiques ne soient rompues. La réticulation peut se produire soit simultanément, soit séquentiellement (en deux étapes). En principe, entre les deux polymères, il ne se forme pas des liaisons covalentes, mais il y a des réseaux dans lesquels s'établissent, aussi, des liaisons covalentes entre les deux ou plusieurs partenaires macromoléculaires (co-réticulation). La combinaison des polymères doit produire, efficacement, un système avec un nouveau profil. [9]

#### **I.5.2 Classification**

Hydrogels IPN constituent une grande variété d'hydrogels expliquée par les nombreuses possibilités de combiner des polymères synthétiques, naturels ou synthétiques avec naturels,

dont les structures pourraient être pratiquement conçues et reproduits selon les demandes. Cette classe d'hydrogels IPN, peut être divisée en plusieurs catégories :

#### **I.5.2.1 Réseaux semi-interpénétrés**

Les réseaux de polymères semi-interpénétrés (semi-IPN) constituent un moyen d'associer deux polymères où un seul polymère est réticulé, en présence d'un autre (qui reste non-réticulé), pour produire une interaction non covalente supplémentaire entre les deux polymères. Les semi-IPN ont été développés comme une méthode pratique pour préparer des matériaux polymères à plusieurs composants, ce qui a fourni une voie possible, pour modifier les propriétés des hydrogels, à base de polymères naturels. Les hydrogels de type semi-IPN sont obtenus en vue d'augmenter l'absorption d'eau, améliorer la résistance au sel et augmenter les propriétés mécaniques de l'hydrogel. Avec le développement continu de l'application des hydrogels, les exigences des gens, pour leurs performances, sont, de plus en plus, élevées et la technologie semi-IPN a également attiré l'attention des scientifiques, qui dispose d'un grand espace de développement. [10]

La majorité des hydrogels semi-IPN, à base de polymères synthétiques, réagissent à deux ou trois stimuli externes. Le polymère linéaire piégé en semi-IPN, pourrait altérer la réactivité des hydrogels. Ainsi, il a été observé que la réactivité (cinétique de décorticage / repoussage) des hydrogels semi-IPN est beaucoup plus rapide que celle des hydrogels à réseau unique.

#### **I.5.2.2 Réseaux full-interpénétrés**

Ce sont des matériaux combinant deux ou plusieurs réseaux de polymères (hydrogels), qui sont tous réticulés. Cette classe de matériaux est beaucoup utilisée, dernièrement, comme adsorbant, vu les propriétés physico-chimiques qu'elle acquière.

#### **I.5.2.3 Charges électriques**

Hydrogels IPN ioniques, peuvent être de type anioniques, cationiques, anionique/cationique (poly-ampholytes).

Hydrogels IPN, ayant des groupes anioniques et cationiques, attachés à différentes chaînes (réseaux) sont stabilisés non seulement, par des liaisons covalentes, mais aussi par des liaisons ioniques qui contribuent à l'augmentation de leur résistance mécanique et au pH. La dureté d'un polymère, à une température donnée, est déterminée par ce qu'on appelle la

mobilité des chaînes, c'est-à-dire la façon dont les chaînes bougent sur elles-mêmes et les unes par rapport aux autres. Plus elles sont mobiles, plus le polymère est mou, donc flexible.

À un certain rapport entre les charges opposées, ils pourraient former des complexes de poly-ions, qui sont une classe intéressante de matériaux fonctionnels avec diverses applications comme biomatériaux, systèmes de distribution de médicaments.

Justification mécanique : Hydrogels IPN dotés de propriétés mécaniques améliorées ont été préparés par une technique séquentielle incorporant un deuxième réseau de polymères à l'intérieur d'un hydrogel super-poreux. La résistance et l'élasticité ont été, considérablement, améliorées jusqu'à 50 fois. L'incorporation du deuxième réseau de polymères ne diminue pas le gonflement rapide de l'hydrogel super poreux dus à la structure initiale des pores interconnectés.

### **I.5.3 Méthodes d'obtention des IPN**

#### **I.5.3.1 Elaborationsimultanée**

IPN simultané, lorsque les précurseurs des deux réseaux sont mélangés et les deux réseaux sont synthétisés en même temps par des routages indépendants et sans interférence comme la polymérisation en chaîne et par étapes. Les IPN peuvent, également, être préparés en synthétisant simultanément deux polymères, par différentes techniques de polymérisation, telles que la condensation et la polymérisation radicalaire. [11]

#### **I.5.3.2 Elaboration séquentielle**

IPN séquentiel, généralement réalisé par gonflement d'un réseau de polymère unique dans une solution contenant le mélange d'un monomère, amorceur et/ou activateur, avec ou sans réticulant. Si le réseau de polymère est hydrophile, on peut le gonfler dans une solution aqueuse de monomère, et polymériser ce dernier pour former un maillage gonflé d'eau de deux polymères différents.

Si un réticulant est présent, on obtient un IPN entier, alors qu'en l'absence d'un réticulant, un réseau, ayant des polymères linéaires, intégrés dans le premier réseau, nous donne (semi-IPN). Lorsqu'un polymère linéaire, synthétique ou biopolymère, est piégé dans une matrice, formant ainsi un hydrogel semi-IPN, un IPN entier peut être préparé par la suite par une réticulation sélective des chaînes du polymère linéaire.

La méthode utilisée pour la synthèse de l'IPN pourrait avoir également une influence sur la cinétique de gonflement et la libération de médicaments, une thermo-sensibilité observée pour séquentielle que pour simultanée semi-IPN, au moins dans un cas. [12]

## I.6 Applications des hydrogels

Vu leurs propriétés poreuses, ils sont utilisés dans une variété de domaines : biomédicales, pharmaceutiques comme libération des médicaments, agriculture, génie tissulaire, produits d'hygiène et dans l'environnement comme adsorbants de polluants.[13]

De nos jours, plusieurs types de polluants sont apparus dans l'eau comme les métaux lourds, les colorants et autres, dans l'air comme des gaz toxiques ( $\text{CO}_2$ ), dont l'élimination devient indispensable pour préserver ces ressources importantes pour la continuité de la vie sur terre.

## I.7 Absorption des colorants

### I.7.1 Pollution de l'eau par les colorants

Elle a différentes sources, comme les éléments radioactifs, les métaux lourds, les colorants et autres. Dans ce travail, on parlera des colorants provenant de l'industrie textile. (Fig. I.1.).

Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/ an.



**Figure I.1** Rejet des eaux colorées de l'industrie textile.

L'eau douce devient une ressource, de plus en plus rare, du fait de la demande cumulée de plusieurs secteurs. Pour pallier à cette raréfaction pour l'industrie, des mesures sont actuellement étudiées pour optimiser l'utilisation de l'eau.

Nous vivons dans un monde où tout est coloré : vêtements, aliments, produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc... Les colorants sont, en particulier, utilisés dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse à partir des dérivés pétroliers abondants et leur variété de couleurs, de leur rapidité de production, si on les compare aux colorants naturels.

Si la majorité de ces rejets sont dissouts dans les eaux, sachant, nonobstant, l'importance de l'eau par chacun de nous (et l'importance de l'eau est connu par chacun), le problème dans la pollution des eaux est, qu'ils sont aussi, outre que des environnements de vie, d'usage quotidien et presque partout et par chaque personne, ce qui expose chaque être vivant à un danger permanent, évident et d'une façon répétitive. Le danger dans les molécules de colorants, c'est qu'elles sont menaçantes à de très faibles quantités et elles polluent des grandes surfaces d'eau (Fig. I.2.), posant ainsi des problèmes techniques de traitements.[14,15]



**Figure I.2** Rivière polluée par les colorants.

Des solutions doivent être appliquées sur différents plans :

Éducation : limiter la consommation, considérer le recyclage des habits, être responsable de la question environnement.

Développer la qualité des colorants et leurs procédés d'application ; augmenter la production des colorants naturels, traiter les eaux colorées et les recycler, récupérer des colorants.

## **I.7.2 Types de colorants**

### **I.7.2.1 Colorants naturels**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans, pratiquement, toutes les sphères de notre vie quotidienne, pour la peinture sur les rochers en Afrique, la teinture du papier, de la peau et des vêtements en Égypte, décors corporels des populations primitives, tatouages des personnes à présent etc... Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle.

Des pigments inorganiques de terres colorées, tels que l'oxyde de manganèse et l'encre, étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques, issus des fibres végétales et animales, ont été appliqués avec l'apparition de la technique du tissage. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

### **I.7.2.2 Colorants synthétiques**

Les colorants de synthèse ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve, souvent, des imitations de la structure chimique des colorants naturels.

La mauvéine, premier colorant de synthèse, a été découverte, par hasard, par William Henry Perkin, en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille), par action de l'acide sulfurique, en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet.

Les premiers colorants dits 'azoïques' furent découverts en Grande-Bretagne, vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants, utilisés surtout dans l'industrie textile (Fig. I.3.).

Tous les colorants sont issus de cinq matières premières fondamentales : benzène, toluène, xylène, naphthalène et anthracène, initialement toutes extraites de la houille.



**Figure I.3** Colorants utilisés dans l'industrie textile.

### **I.7.2.3 Les colorants anioniques (acides)**

Très solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés, parce qu'ils permettent de teindre les fibres dans un bain légèrement acide. Ceci n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution colorante. Ces colorants se présentent, le plus souvent, sous forme de sels de sodium ou de calcium.

Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques de quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) (70 à 75%) et de fibres animales (laine et soie).

L'interaction fibre/colorant est, en partie, basée sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes ammonium de la fibre. Et, en deuxième partie, sur des liaisons secondaires, telles que les forces de Van der Waals. Ces liaisons secondaires s'établissent, préférentiellement, avec des colorants de poids moléculaire plus élevé.[16]

### **I.7.2.4 Les colorants cationiques (basiques)**

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques, solubles dans l'eau, se composent de grosses molécules. Ils contiennent un groupe amine quaternaire qui, le plus souvent, fait partie intégrante de la formule, toutefois, *un atome d'oxygène ou de soufre, chargé positivement, remplace, parfois, l'azote*. Ils s'utilisent en bain basique, et parfois, en milieu acide. Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène.

Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton, cependant la solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. 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.

#### **I.7.2.5 Les colorants directs**

Ils contiennent, ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques. Ils sont acides comme les colorants anioniques, mais, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement, mais physiquement, à la fibre. Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules linéaires de cellulose, lin, laine, coton... Les molécules de colorant sont maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes. [17]

#### **I.7.3 Toxicités des colorants**

Alors qu'il existe des colorants toxiques à l'origine, qui perdent leur toxicité après dégradation et des colorants non toxiques à l'origine, qui restent non toxiques après métabolisation, d'autres sont non-biodégradables. Ces rejets colorés contiennent d'autres colorants qui posent un problème esthétique, mais également sanitaire, car un grand nombre de colorants est toxique. L'exposition prolongée aux colorants peut engendrer des risques cancérogènes.

Leur consommation à très faibles quantités par la faune ne menace pas que cette dernière mais aussi l'homme qui se trouve au sommet de la chaîne alimentaire.

Il existe plusieurs types de colorants classés selon plusieurs critères comme la classification tinctoriale des colorants et la classification chimique.

Dans notre étude, on s'intéresse aux colorants solubles dans l'eau utilisé surtout dans l'industrie textile. [18]

#### **I.7.4 Méthodes de traitement déjà utilisées**

La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherches. [19, 20]

Les techniques de dépollution se divisent en trois types : physiques (coagulation - floculation - filtration sur membrane), chimiques par des radicaux et biologiques (par bactéries, champignons, algues).

Bien que les méthodes physiques, chimiques et physico-chimiques soient très rapides et, couramment, utilisés pour les effluents industriels. Elles se sont avérées très coûteuses, car elles nécessitent un équipement bien sophistiqué et peu efficace, compte tenu des normes exigées.

En effet, ces méthodes comme par exemple la coagulation et la floculation, sont inefficaces avec les colorants basiques ; d'autre part, ces méthodes ne font que déplacer la pollution dans les quantités de boues ainsi créées et charger le milieu naturel avec des polluants organiques, parfois plus toxiques que les molécules d'origines.

Pour les traitements biologiques, plusieurs microorganismes sont capables de transformer les colorants azoïques en sous-produits incolores. Les bactéries dégradent les colorants azoïques en deux étapes : un clivage de liaison azo, suivi d'une oxydation des amines aromatiques.[21] L'absorption reste des méthodes moins chères, mais elle est toujours en cours de recherche pour trouver des adsorbants à base de matériaux efficaces et moins coûteux.

## **I.8 L'Absorption des colorants**

Le mécanisme d'absorption d'un colorant est un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant.

La méthode est basée sur la diffusion des molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, sans pénétration dans la structure même du solide. Lorsque le solide présente une grande interface avec le fluide avec lequel il est en contact ; c'est le cas de solides poreux qui possèdent une grande surface spécifique ; celle-ci définit la surface par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes ou aux molécules

La fixation de ces molécules provient de l'établissement de liaisons type Van Der Waals entre le solide et les molécules.

Il existe une adsorption chimique et physique selon la nature des forces de liaisons colorants-solide

### **I.8.1 Le mécanisme d'absorption**

Ce processus se déroule en quatre étapes :

1- Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié en contact avec la particule solide (par convection ou diffusion). Étape très rapide.

2- Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Étape rapide.

3- Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Se fait, à son tour, en deux étapes : lente puis rapide.

### **I.8.2 Les facteurs influençant l'absorption**

- a. Facteurs liés à l'adsorbant et l'adsorbat :
- la nature des groupements fonctionnels.
    - la surface spécifique.
    - la taille et la distribution des diamètres des pores.
    - la masse molaire de l'adsorbant.
  - b. la solubilité de l'adsorbat et la taille de ses particules/molécule
  - c. Facteurs liés aux conditions opératoires
    - pH.
    - température du milieu.
    - vitesse d'agitation du milieu.
    - le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les adsorbants les plus utilisés : les zéolithes, les argiles, les aluminosilicates, le charbon actif. [22]

### **I.8.3 Absorption sur charbon actif**

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant. Il a été utilisé, depuis des milliers d'années, pour améliorer le goût de l'eau et pour enlever les odeurs désagréables. La grande utilisation du charbon actif fut la décoloration. En 1910, le premier filtre utilisé par la municipalité, garni de lignite, fut installé en Angleterre. Le charbon activé est obtenu à partir de matière organique (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il se trouve sous forme de poudre avec des pores de quelque  $\mu\text{m}$  de dimension, sous forme de grains soit des pellets (Fig. I.4).

Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique. [23]



**Figure I.4** Charbon actif utilisé dans l'absorption des colorants.

Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs). De plus, ces techniques, non destructives, requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses.

#### **I.8.4 Absorption par hydrogels**

##### **I.8.4.1 Historique de l'utilisation des hydrogels**

Les hydrogels sont mis en test pour absorption de ces particules très récemment, et surtout ceux à base de polymères naturels (cellulose, chitosane, alginate) vu leurs propriétés d'absorption importante, abondance, sources régénérables, biodégradabilité et biocompatibilité. Par exemple, l'hydrogel super-adsorbant à base du chitosane-amidon présente une excellente capacité de gonflement dans les solutions aqueuses grâce à ses groupements fonctionnels qui induisent des forces d'interactions électrostatiques.

##### **I.8.4.2 Avantages de l'absorption**

Comparée aux méthodes citées précédemment, l'adsorption par des hydrogels est considérée comme une méthode efficace et économique pour éliminer les colorants, même à des concentrations élevées. Elle a des avantages, telles que la flexibilité dans la sélection de l'adsorbant et la production d'effluents susceptibles d'être réutilisés. Par conséquent, lors de la dernière décennie l'intérêt s'est concentré sur la recherche de nouveaux adsorbants à haute

capacité d'absorption, vitesse d'absorption, le taux de désorption, la séparation et la régénération faciles, notamment à base de polysaccharides.

Dans ce contexte, des hydrogels multi-composants sous forme semi-IPN ou IPN incorporant, soit des polymères synthétiques ou polymères naturels suscitent de plus en plus d'intérêt dans la préparation d'adsorbants à base d'hydrogel. [24, 25]

#### **1.8.4.3 Régénération des IPN**

La désorption et la réutilisabilité des matériaux IPN est basée sur la capacité de l'absorption/désorption pendant plusieurs cycles : le nombre de cycles d'utilisation représente une caractéristique importante des adsorbants utilisés pour éliminer les contaminants des eaux usées.

La majorité des hydrogels semi-IPN et IPN utilisés comme adsorbants de colorants ont montré un niveau élevé de réutilisabilité. Comme des matériaux à base de cellulose et HEMA, leur capacité d'absorption étant quasiment inchangée après cinq cycles d'absorption / désorption répétés.

En conclusion, cette propriété est d'une grande utilité significative en industrie, surtout sur le plan économique.

### **1.9 Produits utilisés**

Dans notre travail expérimental, nous avons utilisé un polymère naturel : la cellulose et des polymères synthétiques de la famille des acrylates : poly-HEMA et PVA

#### **1.9.1 Polymères**

##### **1.9.1.1 La cellulose**

Polymère naturel, qui a un poids moléculaire élevé, une chaîne contenant une unité répétée à base de glucose. Fait partie de la classe des polysaccharides.

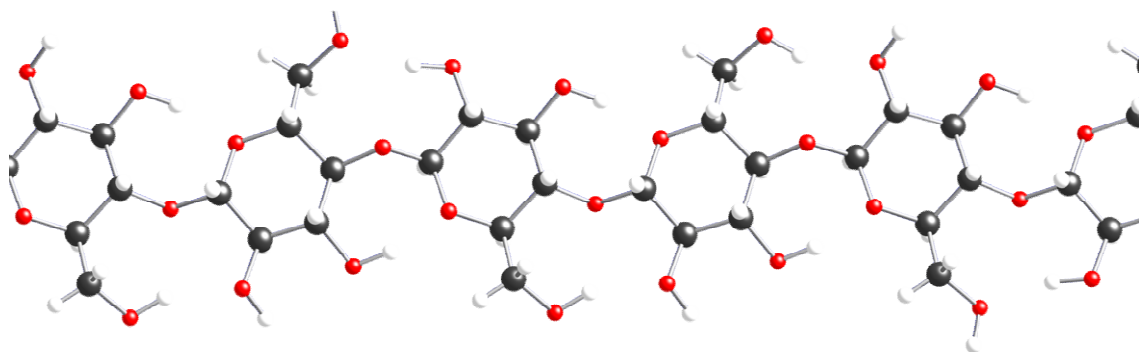
##### **1.9.1.1.a Les polysaccharides**

Appelés aussi polyosides ou glucides complexes, sont des composés de monomères de glucose, liés par des liaisons osidiques, ayant pour formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$  mais la structure et l'architecture des macromolécules diffèrent. On distingue les macromolécules linéaires : cellulose, ramifiés : gomme arabique et structures mixtes : amidon. Ceci entraîne une différence dans les propriétés. Ils sont insolubles dans l'eau et n'ont pas de pouvoir sucrant. Leur structure est, généralement, amorphe. On peut citer quelques exemples de

polysaccharides : cellulose (bois, fibres végétales), amidon (source végétale), origine : légumes, maïs, blé, glycogène, chitine, lignine (bois). Récemment, les polysaccharides sont considérés comme une ressource renouvelable de substitution aux dérivés pétroliers pour créer des matériaux biologiques.[26]

#### I.9.1.1.b Définition

La cellulose, polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre, a été identifiée en 1838, dont sa structure chimique a été établie en 1925. (Fig. I.5)



**Figure I.5** La chaîne de la cellulose.

*La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre.* Environ le 1/3 de toutes les plantes est fait de cellulose, sous la forme de fibrilles, avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient, entre 40% et 50 %, en masse sèche de cellulose, alors que les fibres de coton, entre 85% et 95 %, paille (50% à 60%) et maïs (17% à 20%).

On trouve aussi de la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues. Ses fibrilles assurent le soutien et la protection des parois cellulaires des végétaux. [27]

L'extraction de la  $\alpha$ -cellulose du bois se fait en la séparant des autres composants par la solution NaOH à pourcentage massique de 17.5% où la  $\alpha$ -cellulose est dissoute. Le filtrat contiendra les composants non-dissouts : la cellulose bêta et la cellulose gamma.

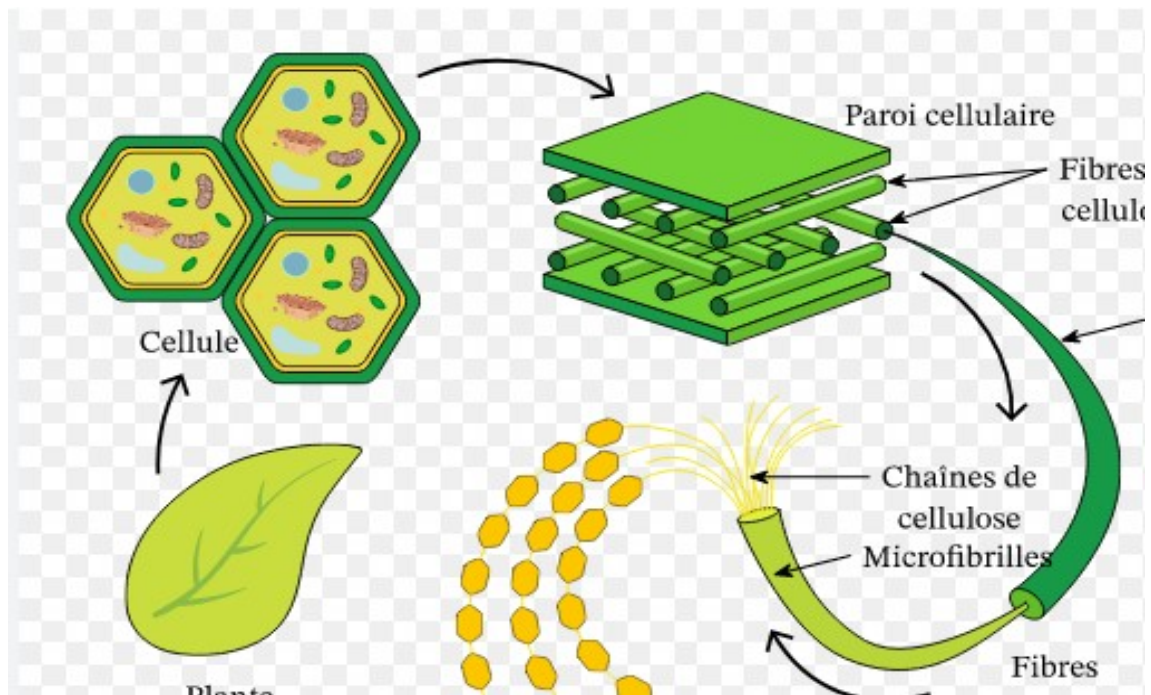
### I.9.1.1.c Structure

Le nom de la cellulose est composé de deux parties 'cellules' et 'ose' qui veut dire sucre issu de cellules.

La formule brute de la cellulose est  $(C_6H_{10}O_5)_n$  avec  $3500 < n < 10000$ , ou 'n' est le degré de polymérisation ou nombre moyen de motif élémentaire dans le polymère. Polymère naturel, de la famille des polysaccharides, dont la composition élémentaire massique macromoléculaire est de 49,4 % en oxygène, 44,4 % en carbone et de 6,2 % en hydrogène.

Le caractère réducteur de l'extrémité du polymère est du à la fonction aldéhyde. La réunion de plusieurs macromolécules linéaires, parallèles, forme une fibrille, dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogène à partir des groupements hydroxyles.

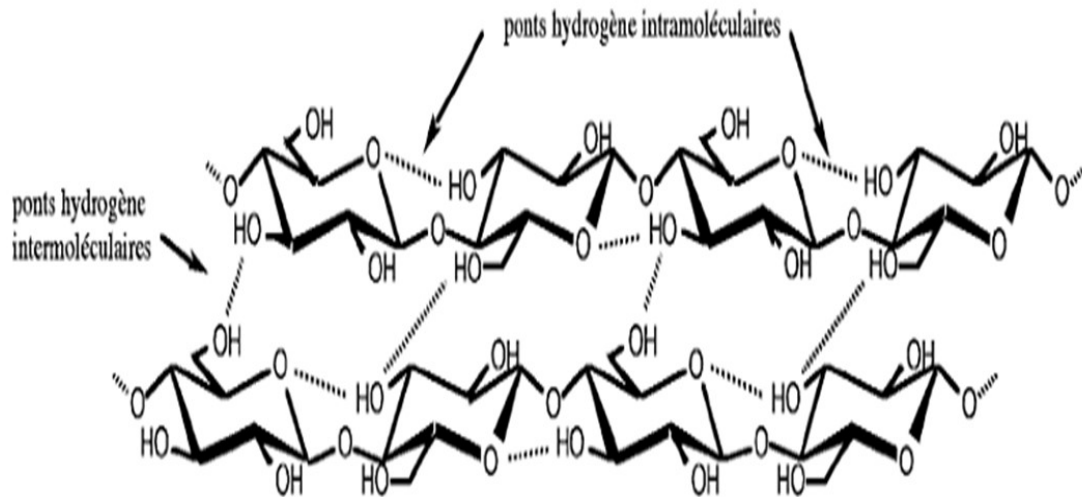
Un modèle schématique de la structure d'une plante est présenté sur la Fig. I.6.



**Figure I.6** Modèle schématique de la structure d'une plante.

Une unité anhydroglucose (AGU) est composée de deux monomères de cellobiose (appelés aussi oses, glucide) reliés, entre elles, par la liaison glucosidique, et dont la configuration est chaise, car elle est la plus stable. La liaison osidique est une liaison covalente entre un groupement hydroxyle et un carbone hémiacétalique. Ce dernier est un carbone lié à un groupement fonctionnel alcool (OH) ou aldéhyde (COH), un oxygène lié à un radical, et enfin un radical (R).

Chaque AGU possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires(en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces liaisons hydrogènes confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble dans l'eau et la plus grande majorité des solvants, car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.



**Figure I.7** Modèle schématique de la structure chimique de la cellulose.

Par différence, le monomère glucose qui la compose est soluble dans l'eau. La cellulose permet au bois de retenir l'eau: la présence des fonctions hydroxyles donne à la cellulose des propriétés hydrophiles qui lui permet de fixer un grand nombre de molécules d'eau par liaisons hydrogène.[28]

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes, les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40% à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines.

Enfin, elle n'est pas fusible, car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes très nombreuses est supérieure à celle de la décomposition de la molécule, qui a lieu, par rupture du cycle gluco-pyranosique. Son point de fusion pouvait être, en principe, de 260° C à 270°C.

La cellulose peut être dégradée en ses monomères de glucose par une solution concentrée d'acide minéral à haute température, ce qui casse les liaisons osidiques.

Les unités glucose se polymérisent par polycondensation: les molécules de glucose se combinent avec élimination de molécules d'eau, mais par un mécanisme qui ne peut pas être reproduit dans le laboratoire.

#### **I.9.1.1.dPropriétés**

Degré de polymérisation: poudre de cellulose:  $DP = 100$  à  $200$ , alpha-cellulose a le degré de polymérisation le plus élevé (de  $500$  à  $1500$  pour cellulose du bois et jusqu'à  $3000$  pour celle du coton).

#### **I.9.1.1.eSolubilité de la cellulose : solvants communs**

Pour utiliser la cellulose dans différentes applications vue son importance, la solubilisation de celle-ci a été le sujet de recherches intenses.

La cellulose est insoluble dans la majorité des solvants, car la pénétration d'un solvant ne peut se faire que par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces liaisons forment un fort réseau qui résiste à la plupart des solvants communs.

Le solvant de cellulose, surtout en industrie, doit satisfaire des exigences comme la non dégradation de la cellulose, la non-toxicité sur la santé et l'environnement. Le procédé de dissolution doit être simple, efficace et moins coûteux, permettant de récupérer la cellulose.

La cellulose peut être dissoute dans un nombre assez restreint de systèmes dits solvants non dérivatisants où la dissolution de ce biopolymère se fait sans aucune modification chimique. Chaque solvant dissout un certain % massique de la cellulose. Ces solvants doivent avoir le pouvoir de casser les ponts hydrogènes inter et intra moléculaires. On peut citer ces trois catégories les plus utilisées : [29]

##### *Solutions basiques aqueuses:*

La cellulose peut être dissoute dans les solutions aqueuses de certaines bases minérales fortes, telles que le NaOH ou le LiOH, à des concentrations massiques comprises entre 6% et 10% et à basse température ( $-6^{\circ}\text{C}$ ). Ces solvants restent les moins chers et les plus abondants, mais ils dissolvent partiellement la cellulose. Pour cela, on ajoute de l'urée au système (de 2 à 4 % en masse) pour améliorer la solubilisation de la cellulose. [30]

##### *Les solvants non-aqueux :*

Des sels inorganiques dans les solvants organiques (systèmes: DMSO/TBAF, DMSO/ $\text{CaCl}_2$  ou LiCl /DMAc), avec une concentration déterminée, ont une grande capacité de solubiliser de nombreux composés organiques du fait de sa forte polarité : les ions  $\text{Cl}^-$  libres par

l'intermédiaire du solvant organique (DMSO) détruisent les ponts hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires du polymère en formant des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles.

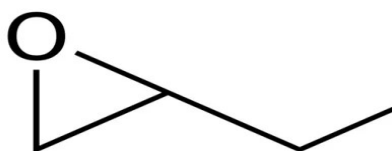
*Les oxydes d'amines tertiaires:*

Le N-méthylmorpholine-N-oxide (NMMO), le prammoniumhydroxide (Cuam) et le cupriethylene diamine hydroxide (Cuen) sont utilisés en industrie. Les deux composés permettent de solubiliser la cellulose jusqu'à des concentrations de 10%, si son degré de polymérisation ne dépasse pas 1000 ; ils détruisent les ponts hydrogènes, mais il faut les utiliser en absence de la lumière, car ils dégradent la cellulose, par oxydation, en présence de la lumière.

NB : À cause de la faible solubilité des substrats saccharidiques dans les solvants cités, on fait la dissolution par modification du biopolymère et obtention des dérivés solubles dans l'eau.

#### **I.9.1.1.f Réticulant de la cellulose : l'épichlorohydrine**

Agent réticulant : c'est un composé organochloré de synthèse, comportant au moins un atome de chlore et utilisé comme solvant, pesticide, insecticide, fongicide, réfrigérant ou comme molécules intermédiaires de synthèse en chimie et pharmacie.[31]

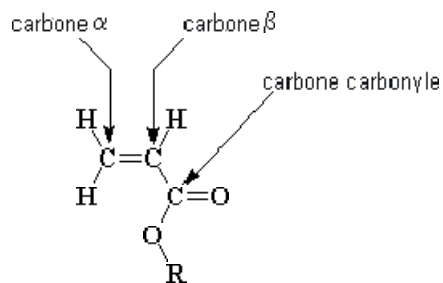


**Figure I.8** Structure chimique générale de l'épichlorohydrine

#### **I.9.1.2 Hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA)**

##### **I.9.1.2.a Polymères synthétiques : poly-acrylates**

Ils sont des polymères de la famille des monomères acryliques. Ce sont des substances synthétiques dont les fonctions diffèrent, selon leur structure. Ils sont synthétisés à partir de monomères acrylates. Les monomères acrylates sont des esters qui contiennent des groupes insaturés, comme le montre la structure générale ci-dessous (Fig. I.9)



**Figure I.9** Structure chimique générale des monomères acrylates.

Certains acrylates, possédant un groupement méthyle supplémentaire, sont nommés méthacrylates. Ce groupe méthyle influence beaucoup le comportement et les propriétés du polymère. Par exemple le poly (acrylate de méthyle) est un caoutchouc blanc, à température ambiante, alors que le poly (méthacrylate de méthyle) est un plastique résistant, dur et transparent.

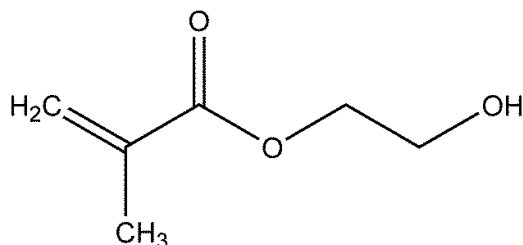
La réticulation des polymères acryliques donne des hydrogels qui gonflent dans l'eau et autres solvants.

Ils sont très utilisés pour leurs propriétés adhésives : certaines colles, peintures (Abu), ou adhésifs (EHA). On les trouve dans des produits comme : prothèses dentaires et résines, et dans le revêtement, textile, plastique, mastique. Dans les cosmétiques, comme agents gonflants, de texture, fixateurs dans les vernis à ongles, les déodorants, les shampoings. Mais ces substances peuvent, en effet, avoir des effets sur la santé : ils déposent un léger film sur la peau qui bouche les pores. [32]

#### **I.9.1.2.b Propriétés du HEMA**

L'hydroxy-éthyl-méthacrylate est un monomère acrylique hydrophile, soluble dans l'eau, sous forme de liquide incolore. Il est typiquement polaire. Cela lui permet de créer des liaisons hydrogènes avec l'eau ou un solvant polaire. Les monomères HEMA (produit commercial) contiennent un certain pourcentage des impuretés de EGDMA (éthyle-glycol diméthacrylate) qui est un monomère di-fonctionnel, pouvant être utilisé comme agent réticulant, sa présence sert à éviter la réticulation du HEMA dans les conditions normales de stockage. Sa polymérisation conduit à l'obtention du polymère poly-HEMA. Quand ce polymère est réticulé, il devient un hydrogel qui gonfle dans l'eau et dans d'autres solvants : il peut en absorber de 10% à 600% son poids.

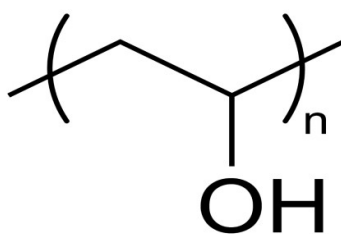
Due à sa bonne biocompatibilité, il est utilisé dans l'implantation des organes synthétiques qui diffusent les hormones, des enzymes pour diminuer leurs activités, dans le pancréas, par diffusion de l'insuline piégée dans le réseau du p-HEMA. Immobilisation des cellules et des molécules par diffusion des anti-cancers piégés dans les matrices de p-HEMA, utilisé aussi dans l'industrie des lentilles de contact.[33]Sa structure chimique est présentée sur la Fig. I.10.



**Figure. I.10** Structure chimique du monomère hydroxy-éthyle méthacrylate (HEMA).

### I.9.1.3 Poly(alcool vinylique)

Le PVA est un polymère synthétique hydrosoluble utilisé dans la libération des médicaments, l'industrie textile et de papier comme adhésif ou émulsifiant et membranes pour l'immobilisation des enzymes. Le poly(alcool vinylique) (PVA) a été obtenu, pour la première fois, par hydrolyse du poly-(acétate de vinyle) dans l'éthanol avec l'hydroxyde de potassium.



**Figure I.11** Structure chimique du poly-vinyl-alcohol(PVA)

Les caractéristiques physiques et les performances de PVA dépendent de la méthode d'obtention du poly(acétate de vinyle), de sa masse molaire et du degré d'hydrolyse. Vu le haut degré d'hydrophilie le PVA peut être utilisé pour l'obtention des systèmes de libération des médicaments. La cellulose améliore la propriété mécanique faible et la résistance chimique faible du PVA, grâce à la formation des interactions hydrogène entre les groupes hydroxyle du PVA et ceux de la cellulose [34].

Le PVA peut former des hydrogels aussi par réticulation chimique avec l'épichlorhydrine sous haute température. Grâce à ses groupes hydroxyles, il est un bon adsorbant des colorants, seul, avec un autre polymère ou hydrogel. Il est utilisé dans la purification des eaux industrielles colorées.

La formation des réseaux de polymères interpénétrés pourrait être une solution d'amélioration des propriétés mécaniques de la cellulose. Pour cela, le PVA a été utilisé comme renfort dans les hydrogels pHsensibles.[35]

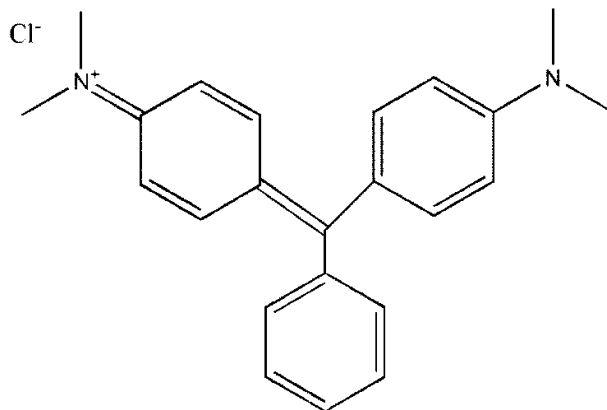
Vu sa biocompatibilité, ses propriétés mécaniques, sa non toxicité, il est adéquat pour l'utilisation médicale et l'industrie tissulaire, cartilages artificiels, pansements.

## I.9.2 Colorants Utilisés

### I.9.2.1 Vert de malachite.

Connu sous le nom 'vert aniline', il est largement utilisé dans l'industrie grâce à son efficacité élevée et à son faible coût. On le trouve, généralement, dans les produits aquatiques et l'eau de l'environnement. C'est un colorant cationique toxique qui se présente sous forme de cristaux vert brillant, soluble dans l'eau et l'alcool, de couleur vert bleu. Il est également utilisé comme colorant biologique.

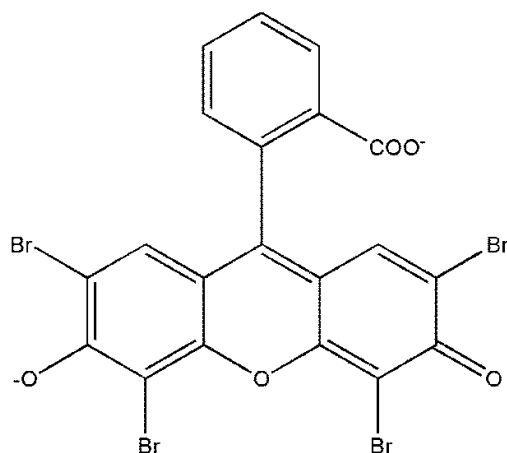
La solution aqueuse du vert Malachite a un goût, légèrement, amer. Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie. Ce produit (toxique), *quand il a été* ayant été utilisé comme désinfectant buccal, teintait les dents. Une solution d'éthanol permettait d'enlever cette *teinture*. Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment).



**Figure I.12** structure chimique de la molécule du colorant vert de malachite

### I.9.2.2 Éosine Y

L'éosine Y (sel de potassium) est un colorant de type xanthine, acide de couleur rose, soluble dans l'eau. Un colorant anionique hétérocyclique contenant des atomes de brome qui est largement utilisé dans les industries de l'impression de teinture.



**Figure I.13** structure chimique de la molécule du colorant Éosine Y

### I.9.2.3 Tubantin bleu TBG

C'est un colorant direct, spécifique pour la cellulose, soluble dans l'eau pour le coton, la laine et la soie, qui au contraire des colorants réactifs sont seulement liés à la fibre par les interactions physiques de sorte qu'ils doivent avoir une haute affinité au substrat. Très utilisé en industrie textile. Il est solide sous forme de poudre bleue, il donne des solutions aqueuses basiques.

## I.10 Modélisation moléculaire

### I.10.1 Objectif

La modélisation est utilisée pour réduire le temps et le coût des expériences.

### I.10.2 Principe général

L'amarrage moléculaire est une méthode empirique qui permet de prédire l'affinité entre deux molécules. Il est généralement utilisé pour prédire l'affinité d'un ligand (principe actif) pour une protéine, par exemple la position et l'orientation la plus favorable du ligand en interaction avec une protéine cible.

Cet outil est actuellement très sollicité dans la recherche de nouvelles molécules à visée thérapeutique. Il est utilisé pour faire des criblages très rapides et peu coûteux, afin

d'identifier une molécule pouvant avoir une forte activité sur une protéine cible, ou au contraire d'identifier la cible d'une molécule ayant des activités biologiques intéressantes.

Dans notre cas, on l'utilise pour trouver le bon matériau polymère (remplaçant la protéine qui est un polymère naturel) pour l'absorption d'un colorant (ligand).

D'autres part, lorsque la structure tridimensionnelle d'une protéine cible est définie, le docking permet de mettre en évidence les régions et les résidus à explorer pour optimiser l'affinité d'un ligand avec cette cible. Ainsi, il est également utilisé pour optimiser la sélectivité d'une molécule entre deux ou plusieurs protéines.

Le principe général est, en considérant une cible de géométrie donnée, d'essayer de placer le ligand en interaction avec la protéine de la façon la plus favorable possible. [36]

### **I.10.3 Dynamique moléculaire**

Dans le milieu biologique, les protéines sont très flexibles et existent sous plusieurs conformations en équilibre entre elles.

Contrairement à la majorité des docking où la protéine est fixe, la dynamique moléculaire permet de tenir compte de cette grande flexibilité de la protéine. Elle peut donc être utilisée pour valider ou affiner une position de docking (complexe ligand/protéine).

D'un point de vue pratique, nos simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par le logiciel CHIMERA USCF et elles se sont déroulées en plusieurs étapes :

-En partant du complexe ligand/protéine obtenu par docking, la première étape consiste à préparer le ligand et la protéine. Pour le ligand, on calcule les charges RESP à partir du calcul quantique du potentiel électrostatique. Les autres paramètres (termes électrostatiques, liaison covalente, ...) sont générés en utilisant le champ de force GAFF (General Amber Force Field).

Le complexe ligand/protéine est placé dans une boîte d'eau et la charge globale du complexe est neutralisée par ajout d'ions Na<sup>+</sup>.

-La deuxième étape (minimisation de l'énergie), consiste à déterminer l'état initial, qui correspond à une conformation optimisée par mécanique moléculaire dans des conditions statiques à 0° K.

-La simulation proprement dite est faite à température constante. Le mouvement des atomes est recalculé jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre, où les énergies cinétique et potentielle restent constantes. Une fois l'équilibration atteinte, l'analyse de la dynamique proprement dite peut se faire. Différentes analyses peuvent se faire selon le problème étudié : analyse de liaison hydrogène, stabilité de la structure, etc.

*Evaluation de l'énergie d'interaction ligand/protéine par calcul MM-PBSA*

Les études de dynamique moléculaire permettent uniquement de déterminer l'énergie potentielle d'un système. D'autres méthodes sont utilisées pour calculer l'énergie d'interaction d'un ligand avec une protéine (énergie libre de liaison).

A partir des coordonnées extraites de la dynamique moléculaire, la méthode MM-PBSA permet de calculer l'énergie libre d'un système placé dans un solvant implicite. Un solvant implicite correspond à un milieu continu avec une constante diélectrique.

En pratique, l'énergie libre d'interaction n'est pas déterminée à partir d'une seule structure issue de la dynamique. Elle correspond en effet, à la moyenne de l'énergie calculée pour plusieurs structures stables.

Les outils de modélisation moléculaire sont de nos jours très utilisés dans la chimie médicinale pour comprendre et expliquer des phénomènes biologiques et d'autre part, pour faire des études de prédiction dans le but d'optimiser la sélectivité d'une molécule. [37]

**Références**

- [1] S. HAMRI, thèse de doctorat, Etude thermo-physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Université de Tlemcen (2013).
- [2] N. Benmessaoud, thèse de doctorat, Elaboration et Caractérisation Thermo-physique de Réseau Polymères Réticulés à base de monomère (2-Phénoxy-ethyl-Acrylate). Exploitation des Résultats par des Modèles Théoriques. Université de Tlemcen (2020).
- [3] Yahia, L.; Chirani, N.; Gritsch, L.; Motta, F.; Chirani, S.; Fare, S. History and Applications of Hydrogels. *J. Biomed. Sci.* 2015, 4, 1–23
- [4] Hydrogels: Recent Advances. E-book. Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur. Springer, 2018.
- [5] Faheem Ullah, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, Hazizan Md. Akil. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering*, 2015, 57, 414-433
- [6] Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations). *Pure Appl. Chem.* 2007, 79, 1801–1829
- [7] Muhammad Faheem Akhtar, Muhammad Hanif, Nazar Muhammad Ranjha. Methods of synthesis of hydrogel, a review. *Saudi Pharmaceutical Journal* 24. 2016, 554-559

- [8] Jaya Maitra, Vivek Kumar Shukla, Cross-linking in Hydrogels - A Review, *American Journal of Polymer Science*, 2014, 4:2, 25-31
- [9] Myung, D.; Waters, D.; Wiseman, M.; Duhamel, P.-E.; Noolandi, J.; Ta, C.N.; Frank, C.W. Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels. *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19, 647–657.
- [10] Sperling, L.H. and Mishra, V. (). The current status of interpenetrating polymer networks. *Polym. Adv. Technol*, 1996, 7: 197-208.
- [11] Zoratto N, Matricardi P. Semi-IPN- and IPN-Based Hydrogels. *AdvExp Med Biol.* 2018, 1059, 155-188
- [12] H. Sreehari, VenuGopika, Jitha S. Jayan, A.S. Sethulekshmi, AppukuttanSaritha, A comprehensive review on bio epoxy based IPN: Synthesis, properties and applications, *Polymer*, 2022, 252, 124950
- [13] Qadri, M.; Malviya, R.; Sharma, P. Biomedical Applications of Interpenetrating Polymer Network System. *Open Pharm. Sci. J.* 2015, 2, 21–30.
- [14] Lellis, B.; Fávoro-Polonio, C.Z.; Pamphile, J.A.; Polonio, J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* 2019, 3, 275–290.
- [15] Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A. Textile finishing dyes and their impact on environment. *Heliyon*, 2019, 5, 02711.
- [16] Benkhaya; EL HARFI, Sara; EL HARFI, Ahmed. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science.* 2017, 3, 311-320
- [17] El-Bouraie, M. Removal of the Malachite Green (MG) Dye from Textile Industrial Wastewater Using the Polyurethane Foam Functionalized with Salicylate. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015, 36, 1228–1236.
- [18] Prieto, M.A.; Prieto, I.; Vázquez, J.A.; Ferreira, I.C.F.R. An environmental management industrial solution for the treatment and reuse of mussel wastewaters. *Sci. Total Environ.* 2015, 538, 117–128.
- [19] Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. & Samuel Suman Raj, D. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2005, 4, 245–273
- [20] Crini, G., Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Let*, 2019, 17, 145–155

- [21] Ekici, S.; Işıkver, Y.; Şahiner, N.; Saraydın, D. Absorption of Some Textile Dyes onto Crosslinked Poly(N-Vinylpyrrolidone). *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003, 21, 651–659.
- [22] Reffas Abdelbaki. Thèse de doctorat. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [23] Pierre le Cloirec & Guy Martin. A method to study the adsorption in porous media used in water and wastewater treatment, *Environmental Technology Letters*, 1985, 6:1-11, 175-180
- [24] Plank, T.N.; Skala, L.P.; Davis, J.T. Supramolecular hydrogels for environmental remediation: G4-quartet gels that selectively absorb anionic dyes from water. *Chem. Commun.* 2017, 53, 6235–6238.
- [25] Rabia Zafar, Khalid Mahmood Zia, Shazia Tabasum, Farukh Jabeen, Aqdas Noreen, Mohammad Zuber. Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92, 1012-1024
- [26] Wang, Y.; Wang, Z.; Wu, K.; Wu, J.; Meng, G.; Liu, Z.; Guo, X. Synthesis of cellulose-based double-network hydrogels demonstrating high strength, self-healing, and antibacterial properties. *Carbohydr. Polym.* 2017, 168, 112–120.
- [27] Naseri, N.; Deepa, B.; Mathew, A.P.; Oksman, K.; Girandon, L. Nanocellulose-Based Interpenetrating Polymer Network (IPN) Hydrogels for Cartilage Applications. *Biomacromolecules* 2016, 17, 3714–3723.
- [28] Budtova, T., Navard, P. Cellulose in NaOH–water based solvents: a review. *Cellulose* 2016, 23, 5–55
- [29] Kim, D.; Lee, D.Y.; Lee, K.; Choe, S. Effect of crosslinking agents on the morphology of polymer particles produced by one-step seeded polymerization. *Macromol. Res.* 2009, 17, 250–258.
- [30] ZHOU, Jinping, CHANG, Chunyu, ZHANG, Ruping, et al. Hydrogels prepared from unsubstituted cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7:6, 804-809
- [31] Qu, B.; Li, J.; Xiao, H.; He, B.; Qian, L. Preparation of Sodium carboxymethylcellulose/poly(methyl acrylate) IPN hydrogels and their application for absorption. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 41101
- [32] Zia MA, Sohail M, Minhas MU, Sarfraz RM, Khan S, de Matas M, Hussain Z, Abbasi M, Shah SA, Kousar M, Ahmad N. HEMA based pH-sensitive semi IPN microgels for oral delivery; a rational approach for ketoprofen. *Drug Dev Ind Pharm.* 2020, 46(2), 272-282

- [33] Toledo, P.V.O.; Limeira, D.P.C.; Siqueira, N.C.; Petri, D.F.S. Carboxymethyl cellulose/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels as multifunctional adsorbents. *Cellulose* 2019, 26, 597–615.
- [34] Bogdan Constantin CIOBANU. Thèse de doctorat. De nouveaux biomatériaux polymères complexes pour la modélisation de la cinétique de libération de médicaments. Université Technique "Gheorghe Asachi", Iasi, Roumanie. 2013.
- [35] Aurica Ionela Gugoasa, Stefania Racovita, Silvia Vasiliu, Marcel Popa. Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Hydroxy-Ethyl Methacrylate and Poly(4-vinylpyridine)/Polybetaines, as Supports for Sorption and Release of Tetracycline. *Polymers* 2023, 15(3), 490
- [36] Pelalak, R.; Soltani, R.; Heidari, Z.; Malekshah, R.E.; Aallaei, M.; Marjani, A.; Rezakazemi, M.; Kurniawan, T.A.; Shirazian, S. Molecular dynamics simulation of novel diamino-functionalized hollow mesosilica spheres for absorption of dyes from synthetic wastewater. *J. Mol. Liq.* 2021, 322, 114812.
- [37] Kitchen, D., Decomez, H., Furr, J. et al. Docking and scoring in virtual screening for drug discovery: methods and applications. *Nat Rev Drug Discov*, 2004, 3, 935–949

## **Chapitre II**

Matériaux IPN (cellulose/ PHEMA) :  
élaboration, caractérisation et rétention  
de colorants.

## Contenu

1-Elaboration de matériaux IPN :

- Hydrogel de cellulose avec variation du taux de réticulation.
- IPN (cellulose/ PHEMA).

2-Caractérisation des IPN par :

- Spectroscopie FTIR

-Gonflement dans des solutions aqueuses :

- Etude de l'influence du taux de réticulation de la cellulose.
- Etude de l'influence du pH.
- Influence de la teneur en PHEMA.

- Morphologie par SEM.

3-Rétention des colorants :

-Vert de malachite.

-Eosine Y.

-Orange de télon.

## II.1 Introduction

L'élaboration des IPN (cellulose/ PHEMA) se fait par la méthode de synthèse séquentielle, en deux étapes : la première est d'élaborer l'hydrogel de cellulose, puis celui du polymère acrylate.

Les polymères acrylates sont biocompatibles, hydrophiles, mais non biodégradables, leurs hydrogels sont rigides, transparents et avec un taux de gonflement faible dans l'eau, par rapport à la cellulose, et très utilisés dans le domaine biomédicale. Des études précédentes sur lePHEMA seul et sur les IPN (RPI en français) à base de poly-HEMA ont été élaborées dans notre laboratoire au sein de notre équipe de recherche, et ont été utilisés dans plusieurs applications, telles que la filtration de l'eau. Notre but consiste à améliorer leurs propriétés avec la cellulose.

La cellulose est biodégradable, biocompatible, abondante, hydrophile,mais insoluble dans l'eau. Elle a été choisie vu que son hydrogel retient l'eau avec des quantités importantes et a une bonne interaction avec les colorants cationiques (vert de malachite). Des recherches sont en cours pour tester la cellulose dans la filtration des eaux. Mais, vu son aspect mécanique fragile, on la renforce avec les polyacrylates qui sont des polymères d'une résistance mécanique considérable.

La spectroscopie FTIR nous confirme l'obtention de l'IPN en donnant des informations qualitatives sur la composition de notre matériau.

Le gonflement donne des informations sur la capacité des hydrogels à retenir l'eau. On a varié le taux de l'agent réticulant de la cellulose pour étudier son influence sur le gonflement et la rétention des colorants. L'étude concernant l'influence du pH nous a permis de déterminer si notre hydrogel est sensible à ce paramètre.

L'absorption de deux types de colorants a été étudiée : cationique et anionique. Les IPN sont utilisés pour absorber les molécules des colorants présentes dans une solution aqueuse. La cinétique d'absorption est suivie par la spectroscopie UV-visible.

Les résultats expérimentaux sont confirmés par la modélisation moléculaire du système (IPN/colorant), en utilisant les logiciels 'Avogadro' et 'Chimera UCSF' pour présenter les modèles et étudier les interactions respectivement. Les distances entre les atomes des deux parties sont mesurées et les types d'interactions sont déterminés.

## II.2 Elaboration

Les matériaux IPN (cellulose/ PHEMA) sont élaborés selon deux étapes :

- Elaboration de l'hydrogel de cellulose.
- Elaboration de l'IPN par la méthode de synthèse séquentielle : par la réticulation de HEMA en présence de l'hydrogel de cellulose.

### II.2.1 Essais effectués

Dans notre thèse le défi à relever est d'introduire un biopolymère dans la composition d'un matériau IPN à base de polymère synthétique, afin d'améliorer les propriétés pour notre application et répondre aux exigences écologiques. Vu que dans les travaux précédents [1-3] effectués au sein de notre laboratoire, les IPN ont été élaborés à base de polymères synthétiques uniquement.

Afin de combiner les deux hydrogels - cellulose et PHEMA-, en un matériau IPN, il fallait trouver la méthode adéquate, et pour cela on a effectué plusieurs essais :

**-La méthode in-situ :** en réticulant les deux polymères en même temps, on mélange la solution réactive de l'HEMA (monomère : HEMA. Photo-initiateur: Darocur. Réticulant: HDDA) avec la solution basique de cellulose, ensuite on polymérise le tout sous les irradiations UV et enfin on obtient un hydrogel IPN, mais avec deux phases qui se séparent avec le temps, en effet le PHEMA se précipite.

**-La méthode séquencée :** on la fait dans deux variantes différentes :

1. On commence par élaborer l'hydrogel PHEMA, puis on le gonfle dans une solution basique de cellulose, afin d'obtenir un semi-IPN PHEMA-cellulose. Le PHEMA gonfle bien dans la solution basique de cellulose, puis une fois lavé dans de l'eau distillée pour éliminer le NaOH, il se dissocie. Donc, cet ordre de synthèse n'est pas avantageux.

2. On commence par obtenir le réseau à base de cellulose, puis on le fait gonfler dans la solution réactive de l'HEMA. Ce dernier est polymérisé sous rayonnement UV. Cette méthode a donné de meilleurs résultats, et par conséquent, notre choix a été porté sur cette dernière, dont le travail expérimental sera détaillé par la suite.

## II.2.2 Produits chimiques

### Polymères :

La  $\alpha$ -Cellulose (poudre) et le monomère 2-hydroxyethyl méthacrylate (HEMA) (avec une pureté de 97%) sont obtenus de Sigma-Aldrich.

Agent réticulant : monomère 1,6-hexane-diol di-acrylate (HDDA), avec une pureté de 98%, provenant de Cray Valley (France), alors que l'Épichlorohydrine provient de Sigma-Aldrich.

Photo initiateur : 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropane-1 (Darocur 1173) provient de Ciba-Geigy.

### Colorants :

Le Vert de malachite, l'Eosine Y et l'Orange de télon proviennent de Sigma-Aldrich. Tubantin bleu :

Tous les produits ont été utilisés sans purification.

## II.2.3 Méthodes d'élaboration

### II.2.3.1 Préparation de l'IPN (cellulose/ PHEMA) par la méthode séquencée

Les matériaux IPN (cellulose/ PHEMA) sont élaborés selon deux étapes :

-Élaboration de l'hydrogel de cellulose.

-Combinaison à l'hydrogel de PHEMA en le réticulant en présence de l'hydrogel de cellulose.

### II.2.3.2 Plan expérimental

Le programme expérimental concernant l'élaboration de l'IPN à base de cellulose et PHEMA est présenté dans le Tableau II.1.

\* Cellulose: 5% c'est la concentration massique de la cellulose dans le solvant NaOH contenant (NaOH 18%, eau 77%, cellulose 5%).

\*Pourcentage massique d'ECH est par rapport à la solution de la cellulose contenant (solution aqueuse de NaOH95% et cellulose 5%).

\*La solution réactive de HEMA contient: HEMA 99,4%, Darocur0,5% et HDDA 0,1%, en pourcentage massique. Cette solution est préparée seule, séparément, utilisée pour gonfler l'hydrogel de cellulose.

### II.2.3.3 Préparation de l'hydrogel de cellulose

La cellulose est une poudre, elle est réticulée en solution en utilisant l'agent réticulant l'épichlorohydrine(ECH). La cellulose est tout d'abord solubilisée (dissoute) dans une solution aqueuse de NaOH contenant 5% cellulose, 18% NaOH et 77% de H<sub>2</sub>O.

La cellulose est préalablement gonflée dans l'eau distillée, pendant 2 h, à 5°C, puis on ajoute la solution NaOH en complétant le dosage. Ensuite, le mélange est agité pendant 2 heures, à température ambiante jusqu'à ce qu'il devient visqueux.

On ajoute l'agent réticulant ECH avec différents pourcentages massiques (7%, 10%, 15%, 30%), par rapport à la solution de cellulose. Les mélanges obtenus sont agités pendant 48 h, à température ambiante. On constate que la viscosité diminue avec l'augmentation du pourcentage (volume) d'ECH. On laisse coaguler à la température ambiante, pendant 24 h.

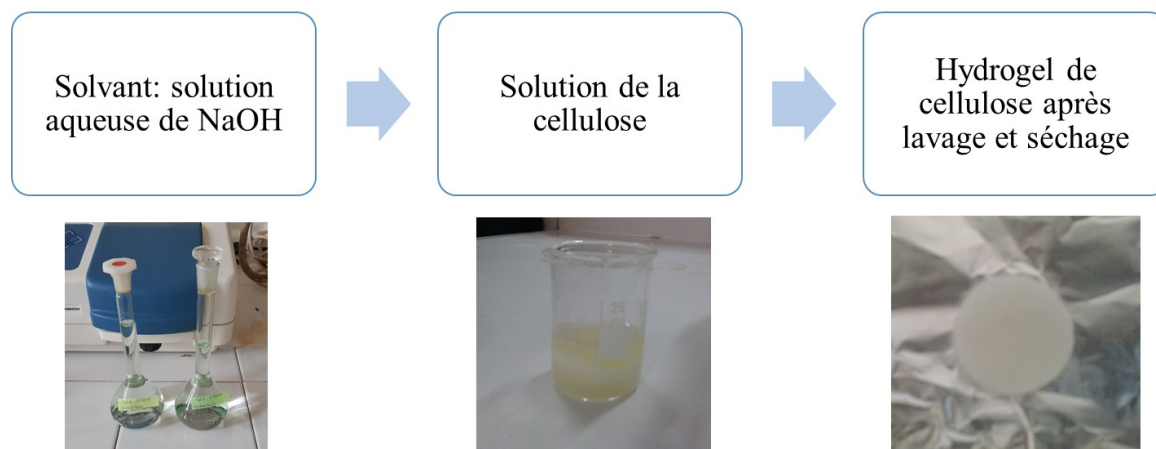
Le gel coagulé est filtré, puis lavé dans un bain non-solvant (H<sub>2</sub>O) plusieurs fois, pour éliminer le NaOH, jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage devienne neutre, en suivant la méthode décrite dans la référence [4]. Les hydrogels obtenus sont séchés à une température élevée (80°C), pendant 24 h, on obtient des pastilles opaques et fragiles.

Cellulose (m %)	Solvant (m %)		ECH (m %)
	NaOH	H <sub>2</sub> O	
5	18	77	1
5	18	77	7
5	18	77	10
5	18	77	15
5	18	77	30

**Tableau II.1** Plan expérimental de la préparation de l'hydrogel de cellulose

Les étapes de préparation de l'hydrogel de cellulose sont présentées dans la Fig. II.1.

**NB** : le paramètre favorisant la réticulation dans ce cas est l'agitation pendant une longue durée (48 h jusqu'à 72 h), ce qui explique l'aspect mécanique des pastilles de cellulose. Les analyses par FTIR montreront par la suite qu'il y a eulieu une réticulation.



**Figure II.1** Etapes de préparation de l'hydrogel de cellulose.

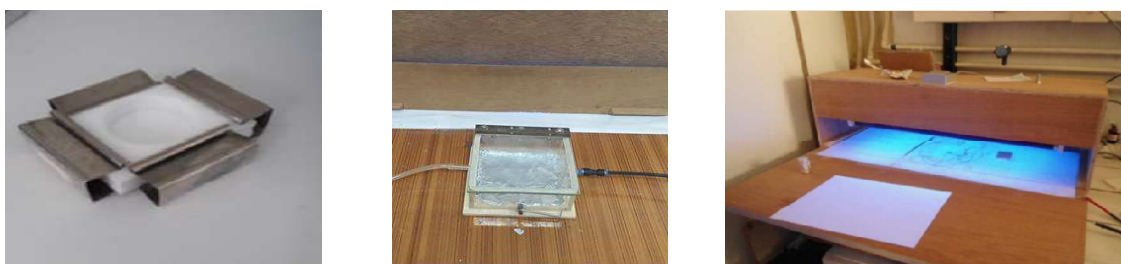
#### II.2.3.4 Préparation du réseau IPN

Les hydrogels de cellulose obtenus, avec les différents taux de réticulation, sont gonflés dans la solution réactive du monomère HEMA, contenant (99,4% HEMA, 0,5% photo-initiateur Darocur et 0,1% agent réticulant HDDA), ces proportions sont fixés durant toutes les expériences. Les hydrogels gonflent jusqu'à saturation après 15 mn. L'aspect d'un hydrogel avant et après la réticulation est présenté sur la Fig. II.2.



**Figure II.2** Hydrogel de cellulose (ECH 7%) avant et après gonflement dans la solution réactive de l'HEMA.

Les hydrogels de cellulose gonflés dans la solution réactive sont polymérisés dans un moule à téflon, sous rayonnements UV, pendant 60 mn, à température ambiante 25°C (Fig. II.3). [5]



Moule en téflon

Chambre de réaction

Dispositif de photo-polymérisation

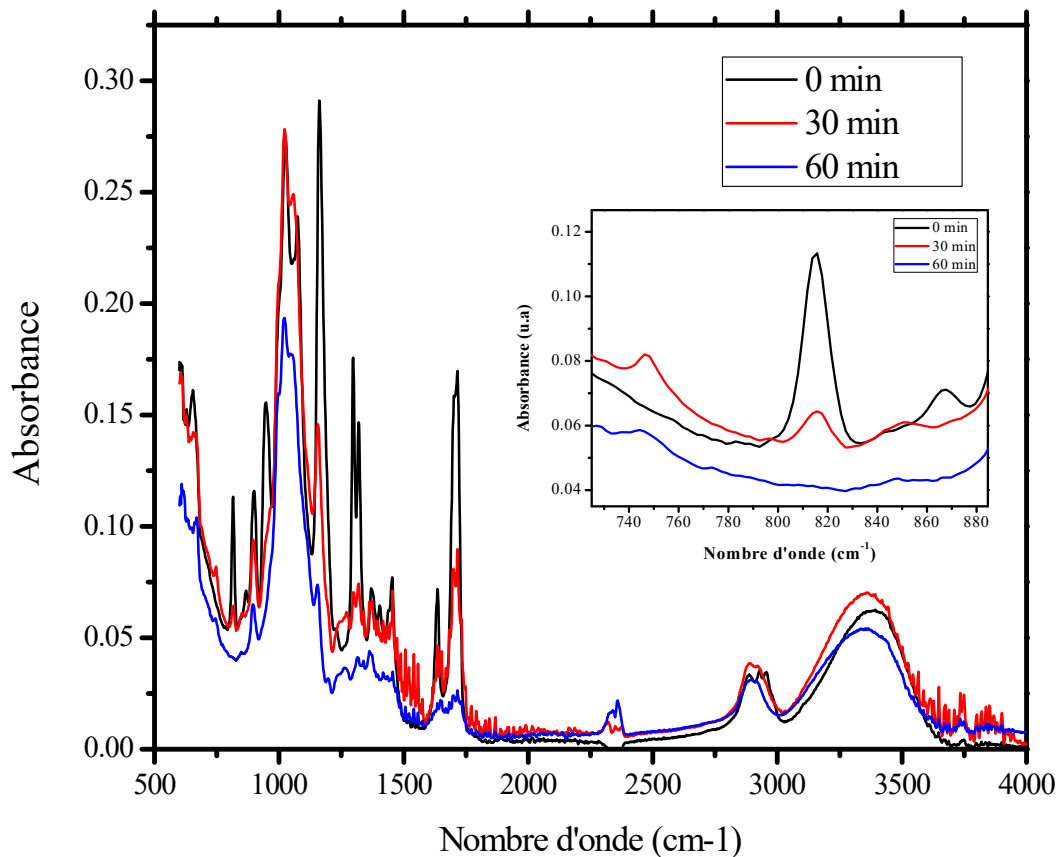
**Figure II.3** Dispositif de photo-polymérisation par rayons UV.

IPN	HDDA (m%)	Darocur (m%)	HEMA (m%)	Taux de gonflement de l'HC dans la solution HEMA
IPN (ECH 1%)	0.1	0.5	99.4	300
IPN (ECH 7%)	0.1	0.5	99.4	200
IPN (ECH 10%)	0.1	0.5	99.4	130
IPN (ECH 15%)	0.1	0.5	99.4	100
IPN (ECH 30%)	0.1	0.5	99.4	300

**Tableau II.2** Composition de la solution réactive de HEMA et le taux de gonflement de l'hydrogel de la cellulose dans cette solution \*

### II.2.3.5 Cinétique de polymérisation

On constate que le HEMA prend plus de temps pour se polymériser et se réticuler en présence de l'hydrogel de cellulose, car les chaînes de cellulose ralentissent la formation des liaisons entre les monomères de HEMA. Une cinétique de polymérisation, suivie par spectroscopie infra-rouge, sur la bande C=C à  $810\text{ cm}^{-1}$ , a été réalisée pour confirmer ceci (voir Fig. II.4) L'agrandissement a été fait sur la bande caractéristique de la double liaison C=C

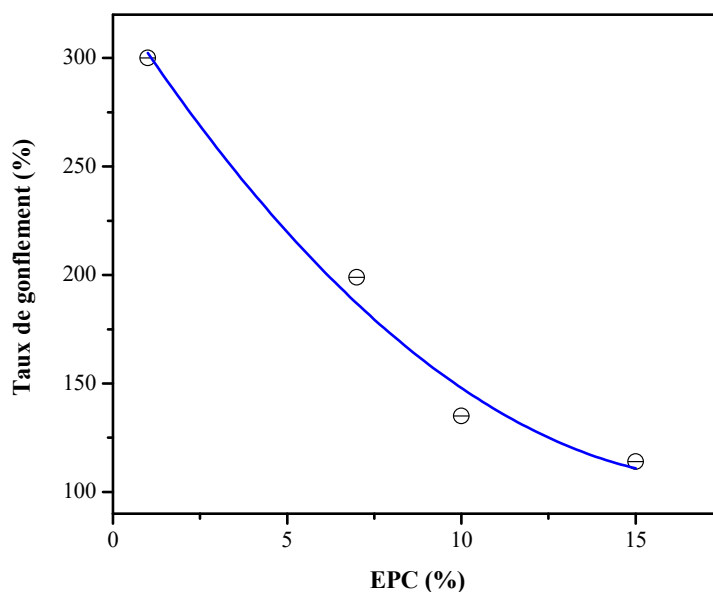


**Figure II.4** Cinétique de polymérisation du HEMA dans le réseau à base de la cellulose, suivie par FTIR.

### II.2.3.5 Influence du taux de l'agent de réticulation de la cellulose sur la composition de l'IPN

La composition de l'IPN et sa teneur en HEMA dépend du taux de réticulation de la cellulose. En effet, lors de l'élaboration, on a constaté que la quantité de l'HEMA, absorbée par les hydrogels de cellulose diminue avec l'augmentation du pourcentage d'ECH comme le montre la figure (Fig. II. 5) :

La courbe théorique sur la Figure. II.5 a été déterminée avec le logiciel 'Origin', dont ce dernier, en effectuant des calculs basés sur les points expérimentaux introduits, nous fournit l'équation théorique, ainsi que la courbe correspondante.



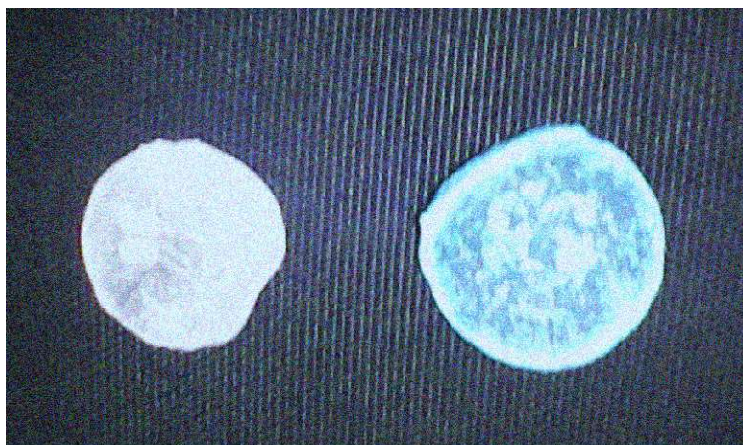
**Figure II.5** Taux de gonflement des hydrogels de cellulose (HC), avec différents taux de l'agent réticulant (ECH%) dans la solution réactive d'HEMA.

D'après le graphique ci-dessus, on constate que le taux de gonflement maximal atteint est de 300%, correspondant à un taux de l'agent réticulant ECH 1%. Par contre, le taux de gonflement minimal est de 100% correspondant à un taux de l'agent réticulant ECH 15%.

### II.2.3.6 Confirmations physiques de l'obtention de l'IPN

#### *A-Confirmation à partir de la solution réactive de l'HEMA colorée*

Par gonflement de l'hydrogel de cellulose dans une solution réactive de l'HEMA colorée avec le vert de malachite, la pastille devient colorée. On déduit donc que les molécules de colorants sont réparties dans tout le réseau de cellulose d'une manière homogène, donc les monomères d'HEMA sont bien diffusés. (Fig. II.6)



**Figure II.6L** L'aspect de l'hydrogel de cellulose avant et après gonflement dans la solution réactive de l'HEMA colorée.

### ***B- Confirmation par le solvant de la cellulose (DMSO/CaCl<sub>2</sub>)***

L'hydrogel de cellulose est préparé aussi dans le système (DMSO/ CaCl<sub>2</sub>), le CaCl<sub>2</sub> est soluble dans le solvant DMSO par longue agitation et une température élevée.

Le réseau de PHEMA (pastille) se disperse dans le solvant (DMSO/CaCl<sub>2</sub>). Cependant, dans le même système, l'IPN (cellulose/ PHEMA) ne se disperse pas, au contraire il se gonfle considérablement.

Donc, l'ajout de cellulose au PHEMA améliore sa propriété de résistance dans un tel solvant, on peut expliquer ceci par la présence des liaisons hydrogènes entre les deux réseaux de PHEMA et la cellulose.

Cette expérience confirme l'obtention d'un IPN (cellulose/ PHEMA), ayant une nouvelle structure et une nouvelle propriété.

## **II.3 Caractérisations**

### **II.3.1 Spectroscopie FTIR**

#### **II.3.1.1 Principe de la spectroscopie FTIR**

L'analyse, par spectroscopie d'absorption Infrarouge, est une technique très utilisée pour la caractérisation des matériaux polymères et autres produits qui peuvent être sous forme solide, liquide visqueux ou film, comme les monomères liquides dans notre étude.

Les spectres obtenus nous donnent deux types d'informations : soit des informations qualitatives caractérisant les fonctions chimiques présentes dans le matériau analysé, soit des informations quantitatives déterminées par l'intensité de l'absorption liée à la longueur d'onde caractéristique du groupe chimique caractérisé.

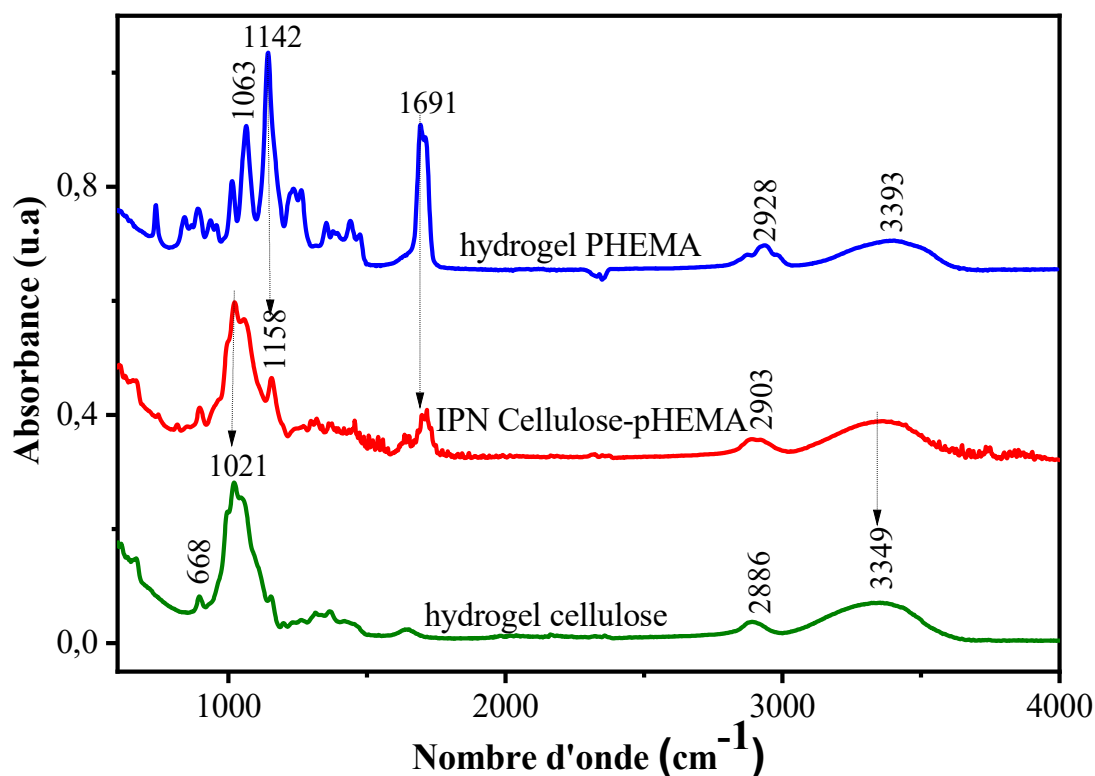
L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie, sur l'échantillon, un rayonnement infrarouge de différentes longueurs d'onde dont le matériau absorbe les intensités de l'absorption.

Le principe de l'IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Dans notre étude, l'analyse des échantillons obtenus est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, de type 'Agilent Cary 640 FTIR à ATR'. Ce spectromètre permet d'effectuer des mesures, entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , à une température ambiante ; ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [6]

### II.3.1.2 Spectres FTIR-ATR comparatives de l'IPN et les hydrogels de cellulose et PHEMA

Les pastilles des IPNs, hydrogels de cellulose et de PHEMA sont analysées par la spectroscopie FTIR, afin de vérifier l'obtention de l

\*'IPN. (Fig. II.7)



**Figure II.7** Spectres FTIR des hydrogels de cellulose, PHEMA et IPN (cellulose/ PHEMA).

Le spectre de l'IPN relève la présence des fonctions des deux réseaux de polymères composants-cellulose et PHEMA (C-O vers  $1155\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , O-H vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  et C=O vers  $1713\text{ cm}^{-1}$ ) et cela vérifie bien l'obtention de l'IPN.

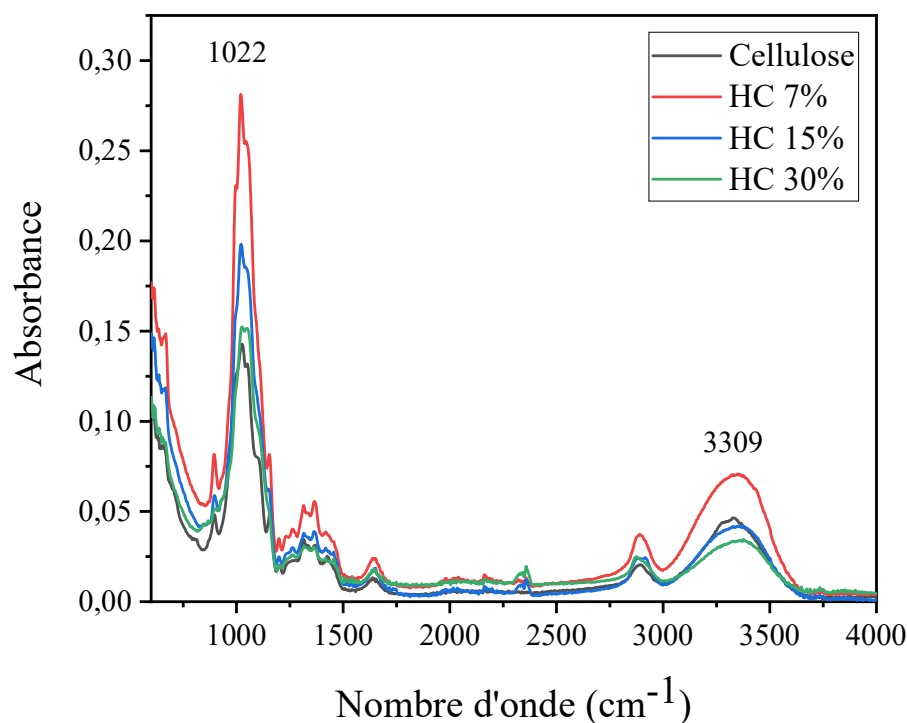
Les intensités des pics, présents dans les hydrogels de cellulose et de PHEMA ont remarquablement diminué, et cela est expliqué par l'interaction entre les deux réseaux. Ce qui vérifie encore une fois la formation d'un réseau de polymères réticulés et interpénétrés.

L'intensité de la bande de la liaison  $\text{-C=O}$  caractéristique de l'acrylate vers  $1713\text{ cm}^{-1}$  diminue. La diminution de son intensité est due à la diminution de ses vibrations ou liberté, car le réseau de polymère devient dense avec les ponts hydrogènes.

L'intensité des deux bandes de la liaison  $\text{-C-O}$  vers  $1155\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques du poly-HEMA diminue. [7]

### II.3.1.3 Spectres FTIR comparatives des hydrogels de cellulose avec différents taux de réticulation

La Fig. II.8 présente, comparativement, les spectres FTIR des hydrogels à base de cellulose obtenus en présence de différents taux de réticulant.



**Figure. II.8** Spectre FTIR des hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant ECH.

Le spectre de la cellulose est caractérisé par les bandes suivantes :  $\text{-O-H}$  vers  $3309\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{-C-O}$  vers  $1022\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{-C-H}$  vers  $1305$  à  $1394\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le spectre de l'hydrogel de cellulose, on constate l'augmentation de l'intensité de la liaison C-O ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) due à la formation des liaisons entre l'agent réticulant ECH et les fonctions OH primaires de la cellulose [8], selon un mécanisme ionique, favorisé par le milieu basique NaOH. On constate aussi, l'augmentation du pic O-H et C-H correspondante à la bande  $1435\text{ cm}^{-1}$ , avec l'augmentation de l'agent réticulant, car des fonctions -OH supplémentaires se créent par l'ouverture du cycle époxy de l'ECH.

L'intensité de la liaison C-O commence à diminuer pour une teneur très élevée d'ECH (15% et 30%). L'explication est liée, probablement, à l'hydrolyse de l'excès de l'agent réticulant en présence de NaOH [9]. Aussi les sites -OH de la cellulose ont presque totalement réagi et deviennent inaccessibles, donc la réticulation ne se produit plus au-delà de cette valeur d'ECH. Cela est confirmé lorsque l'hydrogel de cellulose (30%) se disperse (se déchire) dans l'eau. [10]

On notera que l'association par liaison hydrogène abaisse l'absorbance correspondante au pic O-H. On peut s'en souvenir en remarquant que l'atome d'hydrogène étant impliqué à la fois dans la liaison hydrogène et dans une liaison avec l'atome d'oxygène, cette dernière subit un certain relâchement.

## II.3.2 Étude de la cinétique de gonflement

### a- Principe

Les échantillons d'IPN ont été gonflés dans l'eau distillée et dans des solutions de différents pH, à une température de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- On note la masse initiale de la pastille d'IPN (sèche avant le gonflement).
- On immerge la pastille dans un bécher qui contient une quantité du solvant aqueux suffisante (10 fois la masse de l'échantillon).
- La cinétique du gonflement est effectuée en procédant à la pesée de l'échantillon à chaque instant : on commence par faire des mesures toutes les 5 minutes, puis toutes les 10 minutes, après toutes les 15 minutes ; ceci durant les 2 à 3 heures du début de gonflement ; plus la durée augmente, plus l'intervalle augmente (1 ou 2 heures), jusqu'à ce que les valeurs de la masse de l'échantillon deviennent constantes. Ce qui veut dire que la pastille est saturée et a atteint l'équilibre.
- Le taux de gonflement (Q) est calculé à l'aide de l'équation 1 [11]:

$$Q (\%) = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

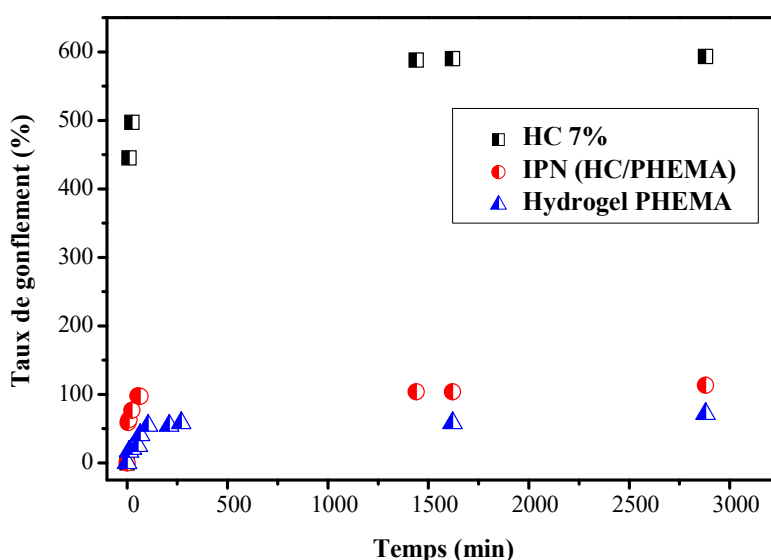
Où,  $W_s$  et  $W_d$  sont respectivement le poids du polymère gonflé et sec.

Les mesures de gonflement sont répétées trois fois pour confirmer les résultats.

On a étudié l'influence de différents paramètres (pH, taux de l'agent de réticulation de la cellulose, teneur en HEMA dans l'IPN) sur le taux de gonflement de l'hydrogel de cellulose et de l'IPN.

### II.3.2.1 Influence de la cellulose sur le gonflement de l'IPN (cellulose-PHEMA) dans l'eau

La Figure II.9 présente la variation du taux de gonflement en fonction du temps, de l'hydrogel de cellulose, du PHEMA et l'IPN (cellulose/ PHEMA):

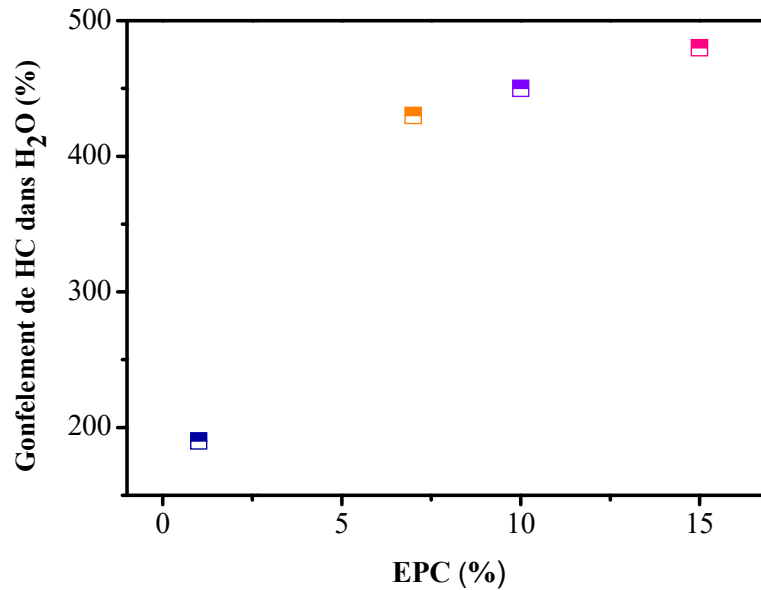


**Figure II.9** Cinétique de gonflement de : l'hydrogel de cellulose ECH 7%, l'hydrogel de PHEMA et IPN (HC/ PHEMA) dans l'eau distillée, en fonction du temps.

L'hydrogel de cellulose atteint un taux de gonflement qui est de 600 %, en fonction des taux de réticulation, alors que le PHEMA seul réticulé atteint 80%. Par contre, lorsque les deux sont combinés en forme d'IPN, il est de 100%. On conclut que l'hydrogel de cellulose augmente le gonflement de l'hydrogel de PHEMA avec 20%, qui reste une faible augmentation.

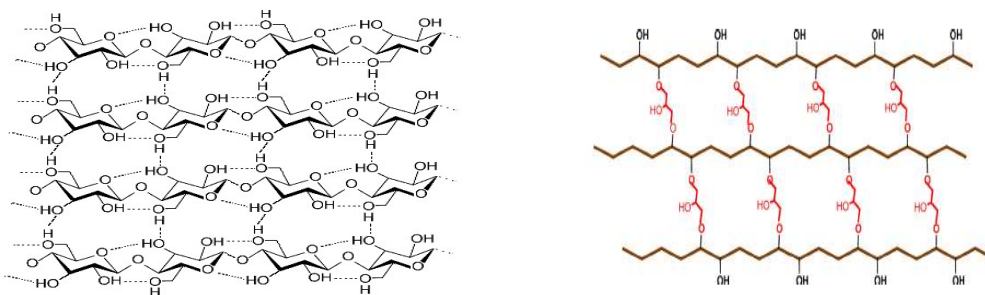
### II.3.2.2 Influence du taux de l'agent de réticulation sur le gonflement de l'hydrogel de cellulose dans l'eau

La figure. II.10 représente la variation du taux de gonflement dans l'eau en fonction du taux de l'agent de réticulation, pour un hydrogel à base de cellulose et un IPN.



**Figure II.10** Le taux de gonflement des hydrogels de cellulose en fonction du taux de l'agent de réticulation

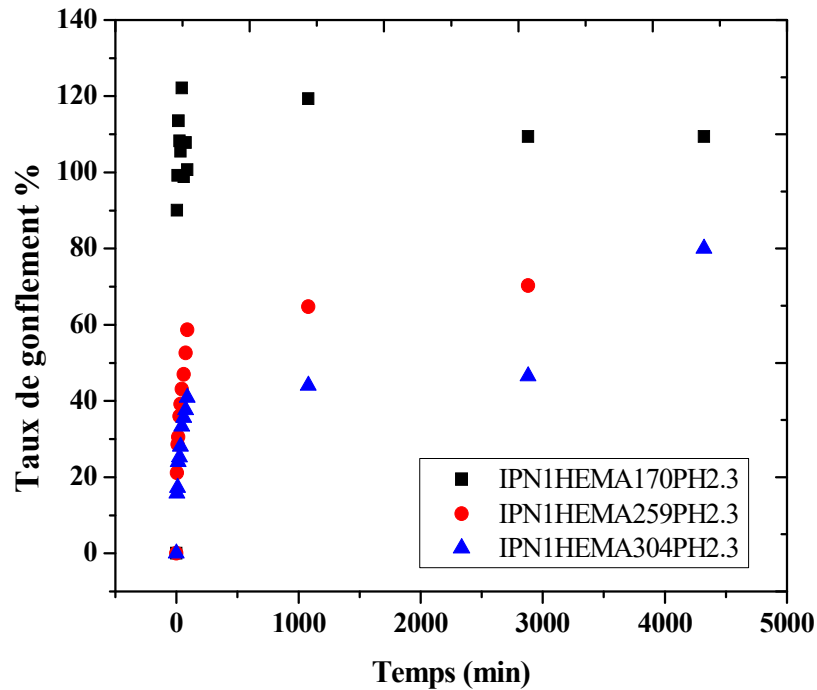
L'épichlorhydrine forme des ponts entre les chaînes linéaires de la cellulose, en liant une fonction OH d'une unité glucose de la chaîne I à une fonction OH d'un AGU, appartenant à la chaîne II. La cellulose linéaire est un réseau dense de liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, une fois réticulée les petits pores deviennent grands et piègent plus de molécules d'eau. Ceci explique l'augmentation du taux de gonflement avec l'augmentation du taux de l'agent de réticulation. [12-14]



**Figure II.11** Structure de la cellulose linéaire et réticulée.

### II.3.2.3 Influence de l'HEMA sur le gonflement de l'IPN

La figure. II.12 présente la cinétique de gonflement de l'IPN (PHEMA/ cellulose) avec différents taux d'HEMA dans un milieu acide (pH=2.3) en fonction du temps.



**Figure II.12** Taux de gonflement de l'IPN avec différents taux d'HEMA dans un milieu acide en fonction du temps.

Pour varier le taux de HEMA dans les différents IPN, tout d'abord, les hydrogels de cellulose sont élaborés avec le même taux de l'agent de réticulation (ECH= 1%), puis ils sont gonflés dans la solution réactive contenant (PHEMA= 99.4%, HDDA= 0.1%, Darocur= 0.5 %), en faisant varier le temps d'absorption pour chaque HC, c'est-à-dire, on n'atteint pas la saturation. On arrête l'absorption et on calcule le taux de HEMA, on obtient : 170%, 259%, 304% en utilisant la relation suivante :

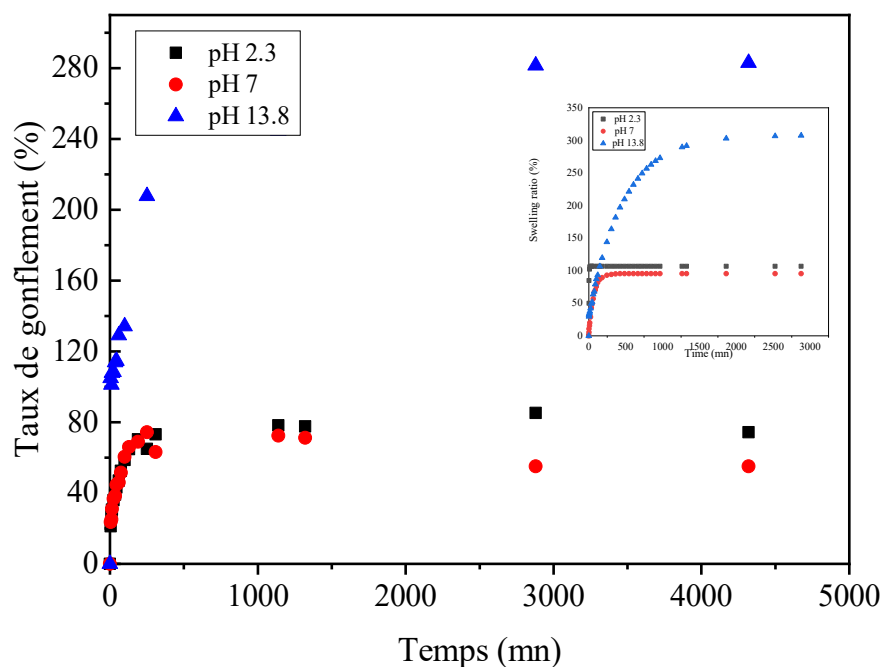
$$M_{HC} \longrightarrow 100\%$$

$$M_{HEMA \text{ absorbé}} \longrightarrow X\%$$

Après la cinétique de gonflement des IPN avec différents taux de HEMA, on constate que lorsque le pourcentage en HEMA% augmente de 170% à 304%, le taux de gonflement de l'IPN diminue de 125% à 80% respectivement. On conclut que le HEMA diminue le taux de gonflement de l'IPN dans l'eau, vu que le PHEMA a un taux de gonflement faible dans l'eau (80%).

### II.3.2.4 Influence du pH sur le gonflement de l'IPN

Pour étudier le comportement de nos IPNs dans des milieux aqueux à différentes valeurs du pH, on a choisi le IPN avec la composition suivante : (ECH1% / HEMA170%. La cinétique de gonflement de cet IPN dans différents milieux est présentée sur la figure II.13



**Figure II.13** Cinétique de gonflement de l'IPN (cellulose/ PHEMA), avec une composition (ECH1% / HEMA170%) dans différents pH en fonction du temps.

Une étude de gonflement de l'IPN dans différents pH a révélé un taux de gonflement élevé en milieu basique (300%) par rapport aux milieux neutre et acide, avec une différence de plus de 200%. Cette IPN est de type anionique, car dans un milieu basique, les groupements esters de PHEMA s'hydrolysent et forment finalement des anions  $\text{-COO}^-$ . Entre ces anions apparaissent de fortes répulsions qui augmentent la taille des mailles du réseau et permettent ainsi la pénétration des quantités plus élevées de l'eau : par conséquent, le taux de gonflement augmente. [15]

Après la cinétique, les masses des IPN diminuent légèrement, car il y a une perte de masse dans l'hydrogel de cellulose probablement due à l'hydrolyse des groupements esters avec la libération de HEMA. [16]

On constate que le taux de gonflement en milieu basique reste constant quelque soit la composition de l'IPN. Cependant le gonflement en milieu neutre et acide varie : dans un

milieu neutre le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du taux d'ECH (dans ce cas l'IPN contient moins de HEMA). Dans un pH acide, le taux de gonflement diminue de 125% à 100%, lorsque le taux de l'agent de réticulation (ECH) augmente.

## **II.4 Rétention du colorant par le système (cellulose/ PHEMA)**

Le but de cette étude est de déterminer avec quel colorant notre matériau a une bonne interaction. On a pu, aussi, étudier l'influence du taux de réticulation de l'hydrogel de cellulose sur la capacité de l'IPN en absorption du colorant. Les colorants utilisés dans cette étude sont de type anionique et cationique et la cinétique d'absorption se fait par la spectroscopie UV-visible.

Cette étude se base sur le côté qualitative, c'est-à-dire elle consiste à trouver les colorants qui interagissent avec notre matériau.

### **II.4.1 Principe UV-Visible dans la rétention du colorant**

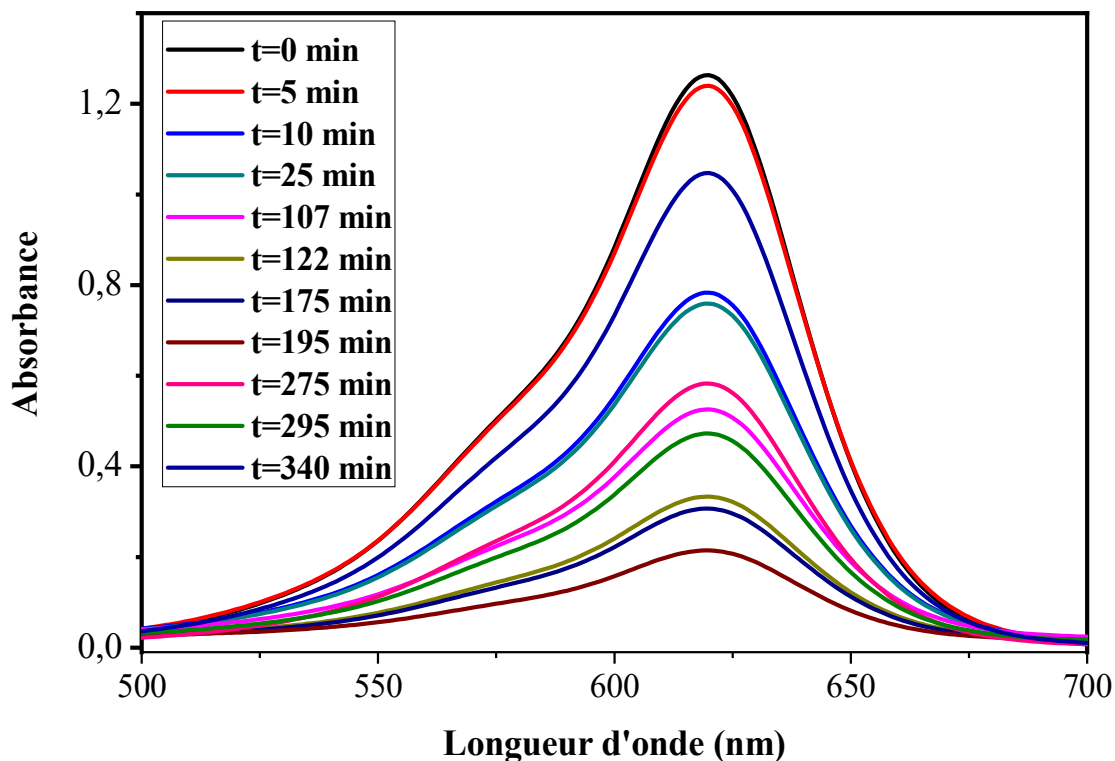
Pour examiner la rétention du colorant par l'IPN (cellulose/ PHEMA), les IPN à base des hydrogels de cellulose réticulés à (5% / 12% d'ECH) et de PHEMA ont été immergés dans les solutions aqueuses colorées de vert malachite, d'éosine Y et d'orange de Téton, avec des concentrations de 0.005 mg/ml et 0.03 mg/ml respectivement, puis l'absorbance de la solution a été mesurée à des intervalles de temps précis en utilisant l'appareil de mesure : l'UV-Visible.

L'absorbance dépend de la concentration de la solution : elle diminue avec la diminution de cette dernière, étant lue à la longueur d'onde caractéristique du colorant. Une courbe de cinétique d'absorption en fonction du temps est obtenue.

L'analyse par spectroscopie UV-visible s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux et l'analyse quantitative. [17]

### **II.4.2 Cinétique d'absorption du vert de malachite par l'IPN (cellulose/ PHEMA)**

Les résultats de la cinétique d'absorption obtenus par UV-visible sont présentés sur la figure II.14 :

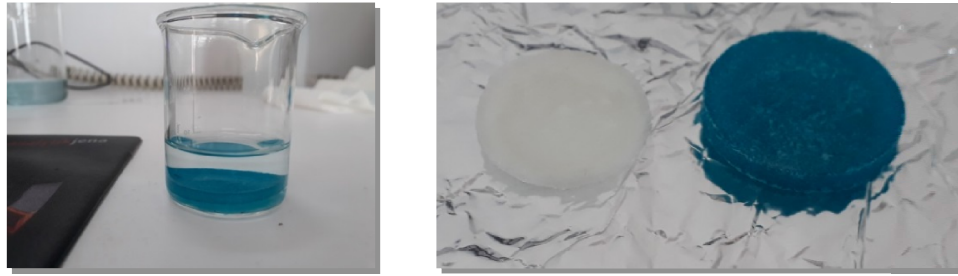


**Figure II.14** Cinétique d'absorption du vert de malachite par l'IPN (cellulose/ PHEMA) en fonction du temps par UV-visible.

La bande d'absorption à 620 nm qui est la bande caractéristique du vert de malachite. Elle diminue avec le temps jusqu'à une valeur très faible, dans un intervalle de temps de 5 heures, ce qui explique la décoloration totale de la solution du vert de malachite.

On conclut qu'il existe une forte interaction de l'IPN avec le vert de malachite, colorant cationique, même pour un temps de contact très court. Cela est grâce à l'affinité de l'hydrogel de cellulose avec ce type de colorants. La figure (II.15) montre la capacité de l'hydrogel IPN à retenir le colorant de la solution aqueuse. [18, 19]

On constate que lors de la cinétique d'absorption, à certains instants par exemples, aux instants 122 mn et 195 mn, on constate une augmentation imprévue de la concentration du colorant. On suggère comme hypothèse, qu'il y a désorption du colorant d'un moment à un autre, lors du processus d'absorption.



**Figure II.15** Décoloration presque totale de la solution aqueuse du vert de malachite.

La cellulose a, donc, une bonne interaction avec les colorants cationiques. Les IPN ont une capacité d'absorption de 25  $\mu\text{g/g}$  (IPN) même pour le réseau avec 13% de cellulose seulement. L'augmentation du taux de réticulation de l'hydrogel de cellulose augmente le taux d'absorption du colorant.

### II.4.3 Cinétique d'absorption de l'éosine Y par l'IPN (cellulose/ PHEMA)

La bande d'absorption de l'éosine Y vers  $530\text{ cm}^{-1}$  diminue légèrement, et atteint l'équilibre au bout de 60 min. La rétention de l'éosine Y qui est un colorant de type anionique est faible par l'IPN, par rapport au vert de malachite. En comparaison avec une étude précédente [20] qui a montré une faible rétention de l'éosine Y par l'hydrogel de PHEMA seul, l'ajout de cellulose augmente légèrement la rétention de l'éosine Y. (Fig. II.16).



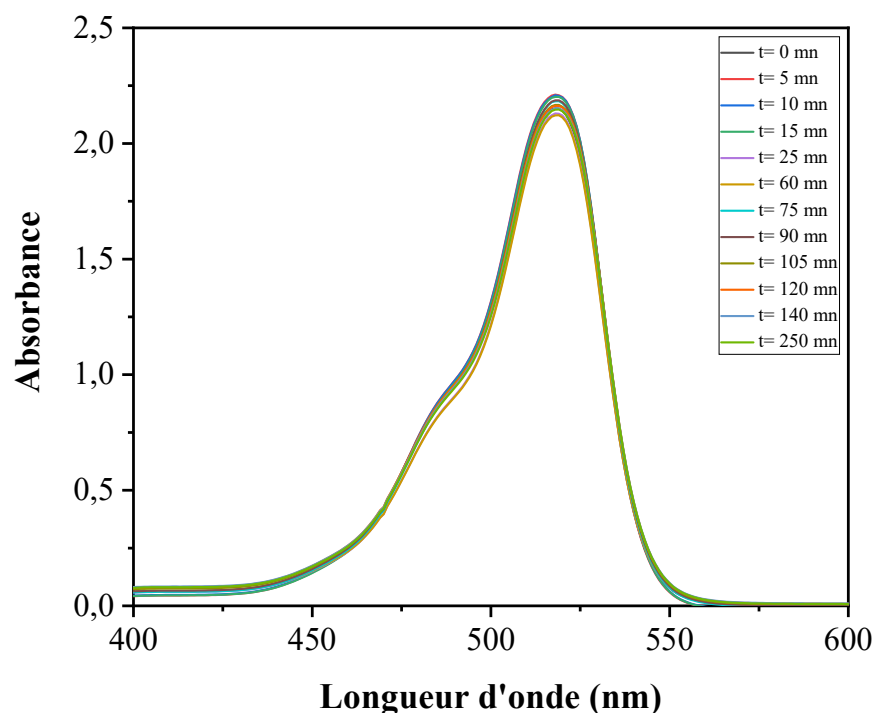
(a)

(b)

**Figure II.16** La solution aqueuse de l'éosine Y (a) avant est après le teste d'absorption; la faible coloration de l'IPN (b) après absorption.

Nous avons constaté que pendant un temps de contact de 4 heures, l'absorbance de la solution reste pratiquement constante, ce qui signifie que le colorant a été retenu par

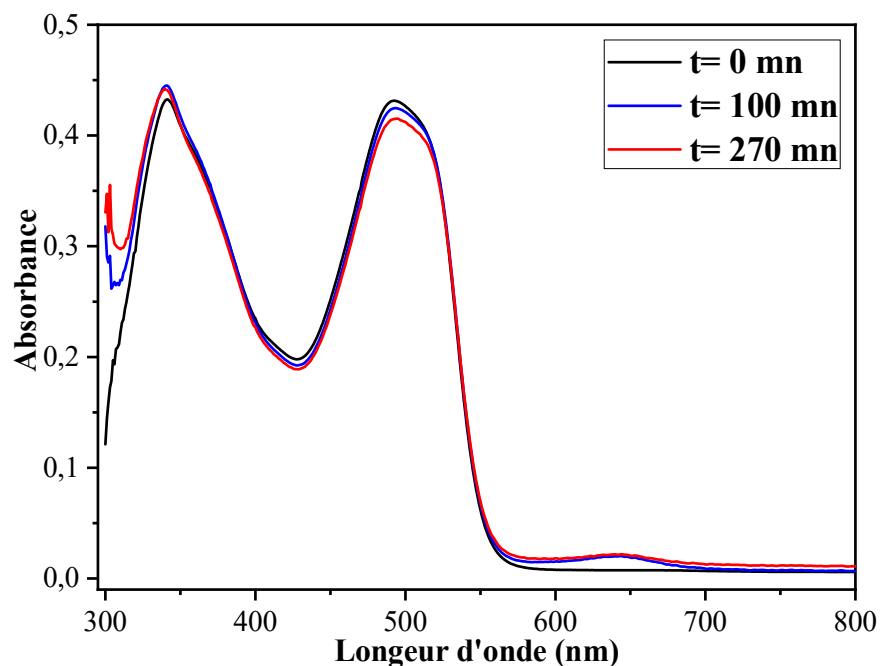
l'hydrogel dans une très faible quantité, due au fait que l'IPN a une très faible affinité pour l'éosine Y (Fig. II.17)



**Figure II.17** Cinétique d'absorption de l'éosine Y par l'IPN (cellulose/ PHEMA) en fonction du temps par UV-visible.

#### II.4.4 Rétention de l'orange de télon par l'IPN (cellulose/ PHEMA)

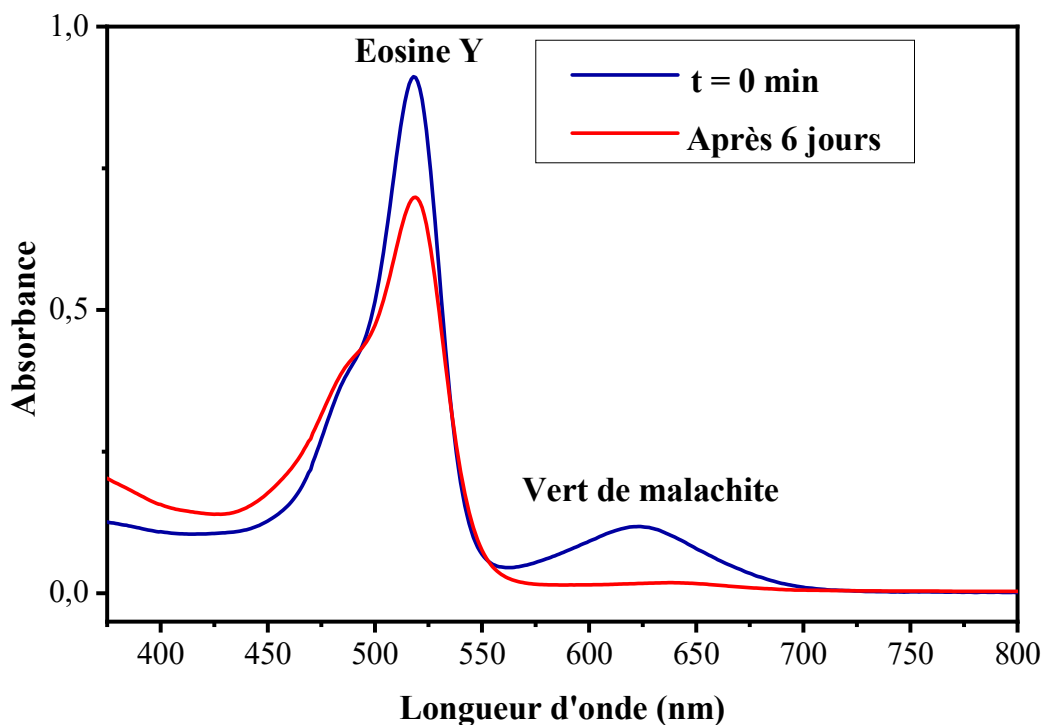
L'IPN (cellulose/ PHEMA) ECH 5% est immergée dans une solution aqueuse de l'orange de télon, un colorant anionique, de concentration 0.05 mg/ml. Puis, l'étude de la cinétique d'absorption de l'orange de télon se fait en suivant la modification des deux bandes vers 350 nm et 500 nm, en fonction du temps. On constate une légère diminution de l'absorbance au bout de 5 heures. On a obtenu le même résultat avec l'éosine Y : une faible rétention. Par observation physique, la solution aqueuse reste colorée et l'IPN atteint une couleur orange légère (voir Fig. II.18).



**Figure II.18** Cinétique d'absorption de l'orange de télon par l'IPN (cellulose/ PHEMA) ECH 5% en fonction du temps par UV-visible.

#### II.4.5 Rétention du mélange de colorants par l'IPN (cellulose/ PHEMA)

Nous avons préparé une solution aqueuse où on a mélangé les trois colorants précédents (vert de malachite, éosine Y et orange de télon) avec les mêmes concentrations et on a étudié leur rétention par notre IPNECH5%. La plus grande quantité absorbée est celle du vert de malachite. La Fig. II.19 présente la modification de l'absorbance de la solution après 6 heures. On conclut que notre IPN a une absorption sélective.



**Figure II.19** Le spectre UV-visible de l'absorption sélective du vert de malachite par l'IPN par rapport aux autres colorants dans le mélange (Eosine Y, vert de malachite).

#### II.4.6 Discussion des résultats

Le vert de malachite devient cation par dissociation dans une solution aqueuse, pour cela il donne une solution basique. Comme notre IPN est de type anionique qui a un gonflement élevé dans un pH basique, il va produire une forte absorption de ce colorant. L'ionisation des groupes OH pour devenir des anions facilite l'attraction des cations de vert de malachite, et aussi la répulsion dans l'IPN crée de l'espace à l'intérieur de l'hydrogel et permet l'accès de plus de molécules du colorant.

Par contre, dans le cas de l'éosine Y, on crée un milieu acide ou on a vu que l'IPN atteint un taux de gonflement de 120%.

Le taux de gonflement faible et surtout l'absence des groupements basiques (anions) dans le réseau, fait que la rétention du colorant soit très faible.

Les hydrogels de cellulose ont suscité beaucoup d'attention dans l'application de traitement des eaux usées provenant de l'industrie textiles, pour l'absorption des colorants cationiques et anioniques. Certaines de leurs propriétés exceptionnelles, à savoir leur haute capacité

d'absorption, structure poreuse, riche en groupes fonctionnels, explique cette capacité élevée d'absorber les colorants des eaux usés. [21]

D'après des études récentes, il a été révélé que les hydrogels de cellulose peuvent également être utilisés efficacement pour éliminer partiellement ou totalement les polluants dissous dans les eaux usées en leur permettant de pénétrer profondément dans leur structure et former des liens avec les polluants à travers un groupe hydroxyle ( $-OH$ ) à des valeurs de pH optimales comme dans notre cas. [22]

La formation de liaison résultante se produit principalement en raison de trois types d'interactions, l'une d'elles qui correspond à notre cas, correspond au changement de la porosité de la solution, avec le gonflement des hydrogels. Les interactions entre les électrons de la paire isolée d'oxygène et les molécules du colorant représentent un autre type d'interaction. Enfin, les interactions les plus fortes s'établissent entre les anions du réseau et les cations du colorant. [23, 24]

## II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a élaboré des matériaux IPN, à base des réseaux de cellulose et de PHEMA, avec des propriétés de gonflement et de rétention de colorants qui permettent de l'utiliser dans la dépollution des eaux colorées industrielles. Cette élaboration est simple, grâce à la méthode de synthèse séquentielle, où l'hydrogel de cellulose est préparé à température ambiante en premier, puis gonflé dans une solution réactive du monomère HEMA, et ce dernier est polymérisé et réticulé en présence de la cellulose, par photo-amorçage.

La caractérisation du matériau par FTIR a permis de suivre l'évolution de la formation d'un hydrogel composite. La cinétique de gonflement dans différents pH a montré que le matériau gonfle plus dans un pH basique. C'est un paramètre qui améliore son absorption de colorant. Le taux de gonflement du PHEMA est amélioré par la cellulose. En effet, une augmentation de 40% est notée pour le matériau final. On a constaté que le taux de gonflement des IPN diminue avec l'augmentation de la teneur en PHEMA.

Le matériau a une importante interaction avec un colorant cationique (vert de malachite) qu'avec les colorants anioniques (éosine Y et orange de télon). La structure du matériau, selon le taux de réticulation et la composition, est responsable d'un tel comportement, comme nous verrons par la suite, l'étude des interactions par la modélisation moléculaire.

En comparaison avec la rétention des colorants par l'IPN (Cellulose/PHEMA) vis-à-vis du colorant cationique vert de malachite on a le même résultat.

Les colorants : éosine Y, orange de télon et rose debengale, étant tous des colorants anioniques, seuls les deux premiers ont montré une faible rétention par l'IPN (cellulose/PHEMA).

## Références

- [1] S. HAMRI, thèse de doctorat, Etude thermo-physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Université de Tlemcen (2013).
- [2] K. BOUDRAA, mémoire de Magister, Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes, Université de Tlemcen (2006).
- [3] Y.H. BENDAHEMA, thèse de doctorat, Etude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques : application à la dépollution des eaux colorées. Université de Tlemcen (2019).
- [4] Wang, Y.; Wang, Z.; Wu, K.; Wu, J.; Meng, G.; Liu, Z.; Guo, X. Synthesis of cellulose-based double-network hydrogels demonstrating high strength, self-healing, and antibacterial properties. *Carbohydrate Polymer*.2017,168, 112-120.
- [5] Hamri, S.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate CrosslinkedPoly(2-hydroxyethylmethacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies. *Macromol.Symp.* 2014, 336, 75–81.
- [6] Bouchikhi, N.; Alachaher-Bedjaoui, L.; Bouchaour, T.; Tabieguia, G. J. F.; Maschke, U. Experimental Study on the Swelling Behavior of Polymer Networks in a Nematic Solvent. *Macromolecular Symposia*.2014, 336, 68-74,
- [7] Dali Youcef, B.; Bouchaour, T.; Bouberka, Z.; Bigan, M.; Maschke, U. 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. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134, 45230.
- [8] Sescousse, R.; Budtova, T. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose–NaOH–water solutions. *Cellulose*, 2009, 16, 417-426.
- [9] Zhang, H.; Zhang, H.; Luan, Q.; Huang, Q.; Tang, H.; Huang, F.; Li, W.; Zhou, Q. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum/cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation. *Carbohydrate Polymers*, 2017,157, 1830-1836

- [10] Chang, C.; Han, K.; Zhang, L. Structure and properties of cellulose/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by IPN strategy. *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 22, 1329-1334
- [11] Elouali, F. Z.; Maschke, U. Kinetics and Equilibrium Swelling Properties of Hydrophilic Polymethacrylate Networks. *Macromolecular Symposia* 2011, 303, 71-77.
- [12] Plank, T. N.; Skala, L. P.; Davis, J. T. Supramolecular hydrogels for environmental remediation: G4-quartet gels that selectively absorb anionic dyes from water. *Chemical Communications* 2017, 53, 6235-6238
- [13] Kim, D.; Lee, D. Y.; Lee, K.; Choe, S. Effect of crosslinking agents on the morphology of polymer particles produced by one-step seeded polymerization. *Macromolecular Research* 2009, 17, 250-258
- [14] Shukla, N. B.; Rattan, S.; Madras, G. Swelling and Dye-Adsorption Characteristics of an Amphoteric Superabsorbent Polymer. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 46, 14941-14948
- [15] Hamri, S.; K. B., Bouchaour, T.; Maschke, U.. The Influence of pH on the Swelling Ratio of Acrylic Polymers Networks. *Materials Science* 2012, 2:7, 525-529.
- [16] Cha, R., He, Z.; Ni, Y. Preparation and characterization of thermal/pH-sensitive hydrogel from carboxylated nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers* 2012, 88, 713-718
- [17] Kim, B.; Shin, Y. pH-sensitive swelling and release behaviors of anionic hydrogels for intelligent drug delivery system. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 105, 3656-3661
- [18] Benmessaoud, N.; Hamri, S.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Swelling and thermal behavior of a cross-linked polymer networks poly(2-phenoxyethyl acrylate): exploitation by the Voigt viscoelastic model. *Polymer Bulletin* 2020, 77, 5567-5588
- [19] Zhou, Y.; Fu, S.; Liu, H.; Yang, S.; Zhan, H. Removal of methylene blue dyes from wastewater using cellulose-based superadsorbent hydrogels. *Polymer Engineering & Science* 2011, 51, 2417-2424
- [20] Shukla, N. B.; Rattan, S.; Madras, G. Swelling and Dye-Adsorption Characteristics of an Amphoteric Superabsorbent Polymer. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 46, 14941-14948
- [21] Udoetok, I. A.; Dimmick, R. M.; Wilson, L. D.; Headley, J. V. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 2016, 136, 329-340

- [22] Ekici, S.; Güntekin, G.; Saraydın, D. The Removal of Textile Dyes with Cross-Linked Chitosan-Poly(acrylamide) Adsorbent Hydrogels. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2011, 50, 1247-1255
- [23] Lin, F.; Lu, X.; Wang, Z.; Lu, Q.; Lin, G.; Huang, B.; Lu, B. In situ polymerization approach to cellulose–polyacrylamide interpenetrating network hydrogel with high strength and pH-responsive properties. *Cellulose*, 2019, 26, 1825-1839
- [24] Qu, B.; Li, J.; Xiao, H.; He, B.; Qian, L.; Preparation of Sodium carboxymethylcellulose/poly(methyl acrylate) IPN hydrogels and their application for adsorption. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131 (22), 41101

# Chapitre III

## Modélisation moléculaire

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la modélisation moléculaire de deux systèmes, le premier concerne l'élaboration de notre IPN (cellulose/ PHEMA) composé de réseau de polymère de cellulose et le monomère HEMA, tandis que le deuxième traite le système contenant l'IPN (cellulose/ PHEMA) et les molécules de colorants (vert de malachite, orange de télon, éosine Y). Les modèles des réseaux hydrogels et des molécules sont élaborés en 3D par le logiciel 'Avogadro', tandis que les interactions dans les systèmes étudiés sont déterminées par le logiciel 'Chimera', avec lequel les distances intermoléculaires sont calculées, et à partir des valeurs de celles-ci la nature des interactions est déduite. Cette information nous aidera à confirmer et expliquer les résultats expérimentaux de l'absorption dans les systèmes (hydrogel/ molécule).

### III.2. Logiciels de l'amarrage

Lors du docking, la protéine cible est généralement figée, alors qu'une certaine flexibilité est attribuée au ligand (angle de torsion). Il existe de nombreux logiciels de docking, qu'on peut répartir en deux catégories selon la méthode utilisée : la simulation de trajectoire et l'ajustement de fragments. A partir d'une position initiale aléatoire, la simulation de trajectoire consiste à explorer plusieurs positions (avec différentes conformations du ligand) par évaluation de l'énergie d'interaction ligand/protéine. La meilleure position est celle qui est la plus basse en énergie, donc correspond au complexe ligand/protéine le plus stable. La seconde approche, qui repose sur l'ajustement de fragments, est basée sur la complémentarité des formes. Dans cette méthode, le ligand est décomposé en plusieurs fragments puis reconstruit dans le site actif, en essayant de faire correspondre les géométries et les fonctions chimiques. Cette méthode est beaucoup plus rapide que la simulation de trajectoire et permet généralement le criblage rapide de vastes bibliothèques de molécules.

La méthode par simulation de trajectoire est plus lente mais prend mieux en compte la flexibilité du ligand et permet l'exploration de régions plus vastes. Compte tenu des avantages et inconvénients de chaque méthode, deux logiciels seront utilisés dans cette thèse : AUTODOCK 3.05 (la simulation de trajectoire), pour la validation du modèle construit par homologie de séquence, et ajustement de fragments pour les études de prédiction.[1]

### III.3 Amarrage avec AUTODOCK

L'interaction ligand/protéine est évaluée en suivant plusieurs étapes :

1-Préparation des sources : Il s'agit de vérifier et d'affiner la structure du ligand et de la cible (polymère ou hydrogel) avant de les sauvegarder au bon format mol2.

Tous les atomes d'hydrogène du ligand sont présents, alors que seuls les hydrogènes essentiels (polaires) de la cible ne sont pas gardés.

Les charges partielles sont assignées par la méthode qui convient (Gasteiger pour le ligand et KOLL UNI pour la cible). Cette étape est effectuée avec le logiciel Autodock Tools et son module BIOPOLYMER.

2-Le fichier cible.mol2 est converti en format pdb puis pdbqt avec le module convpdbq d'AUTODOCK dans lesquels on trouve les charges et les paramètres de solvation des atomes de la cible. Pour le ligand.mol2, on définit avec le module deftors d'AUTODOCK les pivots qui sont en libre rotation durant la simulation et on génère le fichier ligand.pdbq.

Génération d'une boîte contenant la grille et le calcul des grilles de potentiels : Les deux fichiers ligand.pdb et cible.pdbqt ayant des coordonnées spatiales différentes, on rapproche le ligand de la cible (site catalytique). Une boîte contenant une grille est définie autour de la cible (cible.pdbqt), qui correspond à la région où peut s'amarrer le ligand (ligand.pdbqt). Cette boîte est généralement centrée sur le ligand et ses dimensions doivent être éditées afin de l'ajuster au mieux à la région de la cible qu'on souhaite étudier (site catalytique). Elle est générée par AUTODOCK et visualisée sur chimera.

Pour chaque type d'atome présent dans le ligand (C, O, N...), le programme AUTOGRID de AUTODOCK calcule l'énergie d'interaction avec la cible, lorsqu'il est placé en un point donné de la grille. Cette évaluation est répétée pour chaque type d'atome et chaque point de la grille.

Le but est d'évaluer très rapidement l'énergie pour les différentes configurations du ligand. Génération des paramètres de recherche : On génère le fichier ligand.cible.dpf à partir du ligand.pdbq et cible.pdbqs. Ce fichier qui contient les paramètres de recherche est par la suite édité pour ajuster les paramètres, tels que le nombre de conformations générés, la précision de recherche et bien d'autres. Recherche et propositions de solutions par AUTODOCK : Le programme procède à la recherche du complexe ligand/cible le plus favorable en déplaçant et en changeant la conformation du ligand. La recherche est faite via un algorithme génétique qui permet de générer des configurations et positions du ligand rapidement. A chaque configuration, l'énergie d'interaction est évaluée en mécanique

moléculaire avec un champ de force spécifique à AUTODOCK et en utilisant la grille calculée précédemment. Analyse de résultats : A la fin du docking, un fichier ligand.cible.dlg est généré. Il contient des histogrammes (ou clusters) regroupant les solutions proposées par similitude et les classe par énergies croissantes. La similarité entre deux solutions est calculée par la racine de la moyenne des carrés des écarts (RootMean Square Deviation – RMSD). Deux solutions sont classées dans le même cluster, si le RMSD entre les deux est inférieur à une valeur seuil. Cette valeur est définie lors de la génération des paramètres, dans le fichier ligand.cible.dpf. Théoriquement, la meilleure solution est celle qui a l'énergie la plus basse et se trouve idéalement dans le cluster le plus peuplé.

On peut ensuite extraire les coordonnées des solutions trouvées pour les visualiser avec des logiciels de visualisation (VMD, PYMOL, SYBYL et d'autres).[2]

### III.4 Élaboration des modèles (hydrogel/ molécule)

Pour mieux expliquer le comportement des hydrogels de cellulose dans la solution réactive de l'HEMA, on fait recours à la modélisation moléculaire par des modèles très simples et basiques. Cette dernière consiste tout d'abord à représenter les modèles du réseau de cellulose et le monomère HEMA en utilisant le logiciel Avogadro. Une minimisation de l'énergie du système moléculaire est faite pour avoir la géométrie la plus stable (les molécules d'eau, les ions, et d'autres paramètres sont négligés). Dans cette partie nous allons déterminer la conformation la plus stable du modèle de réseau polymérique (réseau de cellulose/ monomère HEMA) avec les différents taux de réticulation. [3,4]

Puis en utilisant le logiciel CHIMERA UCSF très utilisé en biologie entre médicaments et protéines, on mesure les distances entre les hydrogènes de (OH) cellulose et oxygène (O) de HEMA. Ces distances sont classées, selon des intervalles pour déterminer le type d'interaction entre les deux atomes :

Sachant que les distances entre 2.2 et 4 Å sont des liaisons hydrogènes.

Distance	2.5 Å < d < 3.1 Å	3.1 Å < d < 3.55 Å	d > 3.55 Å
Type d'interaction	Fortes	intermédiaires	faibles

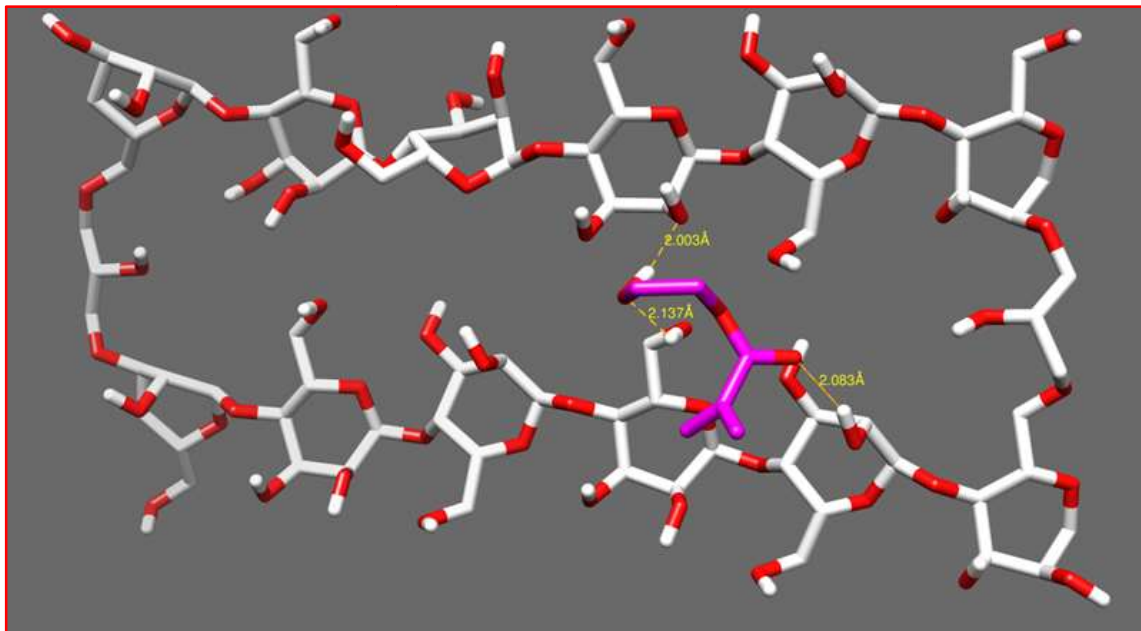
**Tableau III.1** Classification de la nature des interactions en fonction des distances intermoléculaires.

### III.5. Modélisation moléculaires lors de l'élaboration de l'IPN

#### III.5.1 Modélisation moléculaire du système (hydrogel cellulose/ HEMA) lors de l'élaboration de l'IPN

##### III.5.1.1 Modèle 1 : hydrogel de cellulose réticulée à 1% d'ECH

Le modèle suivant représente les interactions entre l'hydrogel de cellulose réticulé avec 1% d'ECH, avec un monomère HEMA, les distances sont détaillées dans le tableau en dessous du modèle.



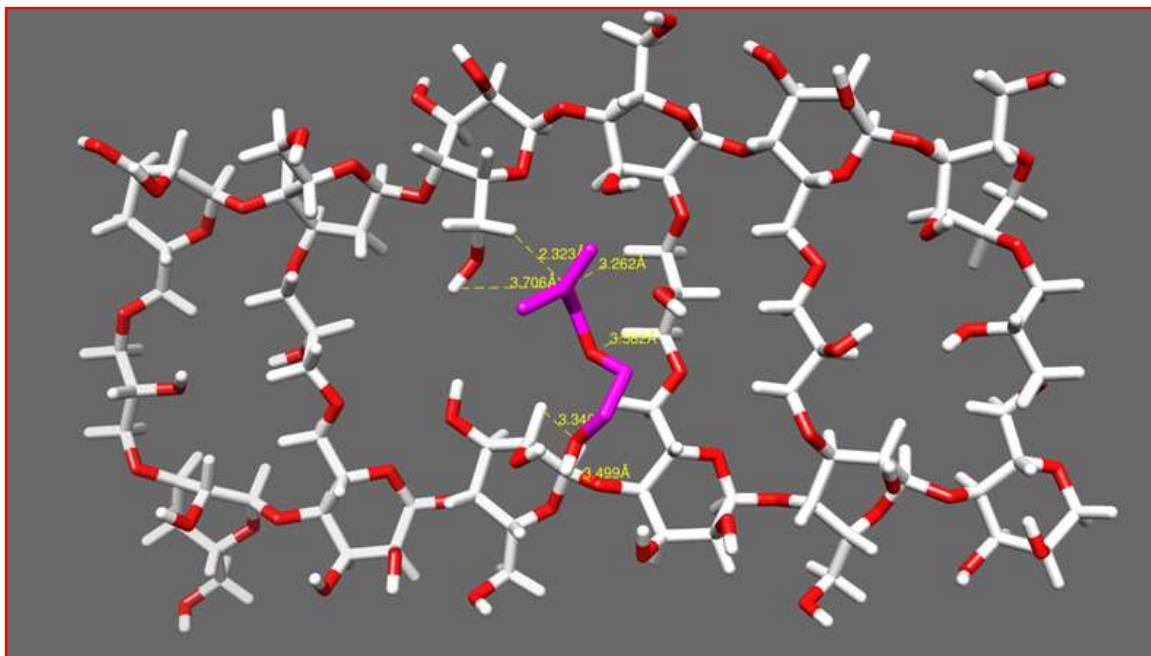
**Figure III.1** Modèle 1: Hydrogel cellulose (ECH 1%) et monomère HEMA.

Les distances sont à 2.137 Å maximum, donc on déduit que les interactions sont très fortes entre les OH de cellulose et du monomère HEMA, ce sont des liaisons hydrogènes.

Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
O.....H	03	2.003	Liaison hydrogène	Forte
		2.137	Liaison hydrogène	Forte
		2.083	Liaison hydrogène	Forte

**Tableau III.2** Distances interatomiques entre le réseau de cellulose (1%) et le monomère HEMA.

## III.5.1.2 Modèle 2 : hydrogel de cellulose réticulée à 15% d'ECH



**Figure III.2** Modèle 2:Hydrogel cellulose à ECH 15% et monomère HEMA.

Le 2<sup>ème</sup> modèle, représente les distances entre les molécules du monomère HEMA et le réseau de l'hydrogel de cellulose réticulé à 15% d'ECH. Les distances entre les atomes d'hydrogène (H) et d'oxygène (O) sont entre 2.323 Å et 3.499 Å, elles sont classées comme interactions fortes et moyennes. Comparé au modèle précédent les interactions sont moins fortes, ce qui explique la diminution de la quantité du monomère HEMA absorbé, car le taux de réticulation de la cellulose est élevé, donc moins de OH sont accessible dans le réseau de cellulose pour interagir avec les monomères de l'HEMA. Mais il existe toujours deux interactions fortes qui permettent la diffusion de l'HEMA dans le réseau de la cellulose.

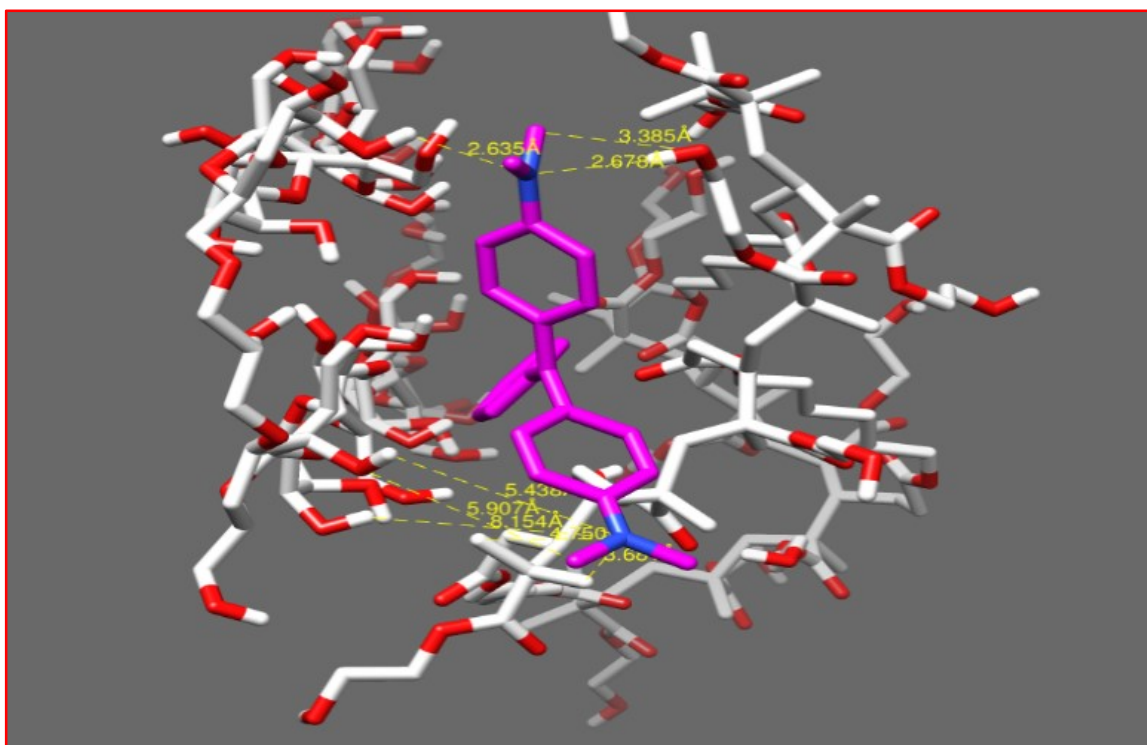
Liaison	Nombre	Distance (Å)	Type	Nature
O.....H	07	2.323	Liaison hydrogène	Forte
		2.980	Liaison hydrogène	Forte
		3.262	Liaison hydrogène	Moyenne
		3.340	Liaison hydrogène	Moyenne
		3.499	Liaison hydrogène	Moyenne
		3.582	Liaison hydrogène	Faible
		3.706	Liaison hydrogène	Faible

**Table III. 3** Distances interatomiques entre le réseau de cellulose (15%) et le monomère HEMA.

### III.5.2 Modélisation moléculaire du système (IPN: cellulose, PHEMA / colorant)

#### III.5.2.1 Modélisation moléculaire du système (IPN/vert de malachite)

Les résultats expérimentaux de la rétention des différents colorants par l'IPN (cellulose/ PHEMA) obtenus dans le chapitre II sont investigués par une étude conformationnelle afin de déterminer les causes de ce comportement. Tout d'abord, une représentation du réseau IPN (cellulose/ PHEMA) et de la molécule du colorant vert de malachite est faite en utilisant le logiciel 'Avogadro', puis on utilise CHIMERA USCF pour déterminer les distances interatomiques entre le réseau polymérique et le colorant, au sein de notre système (IPN/ vert de malachite) comme montre la figure ci-dessous, puis le type des interactions est défini en fonction de ces distances. [5] Les interactions sont classifiées selon le tableau III.4:



**Figure III.3** Modèle représentant les interactions dans le système IPN ((cellulose et PHEMA) / colorant vert de malachite).

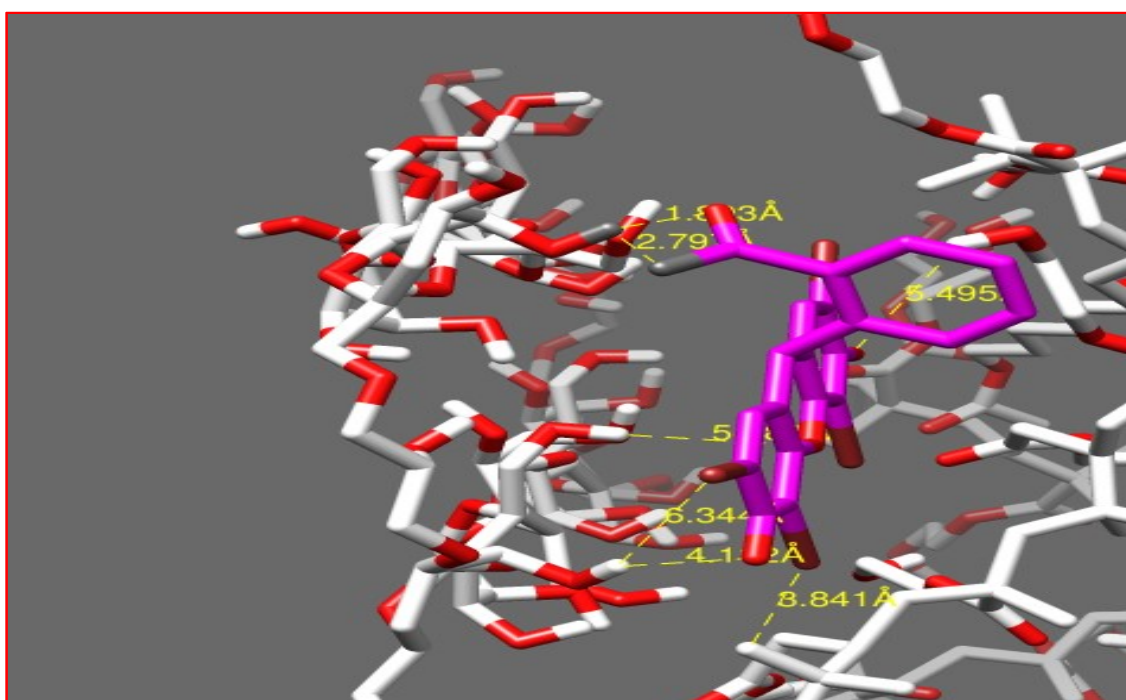
Liaison	Number	distance (Å)	type	Nature
N.....H	03	2.635	Liaison hydrogène	Forte
		2.678	Liaison hydrogène	Forte

		3.365	Liaison hydrogène	Intermédiaire
--	--	-------	-------------------	---------------

**Tableau III.4** Distances intermoléculaires dans le système (IPN (cellulose/ PHEMA) / vert de malachite).

Le modèle représente les distances interatomiques dans le système (IPN (cellulose 12% ECH/ PHEMA)/ vert de malachite). Les interactions entre les atomes d'azote (N) du vert de malachite et les atomes d'hydrogène (H) de L'IPN sont fortes dans la partie supérieure, ce qui permet l'absorption du colorant par l'IPN, et faibles dans la partie inférieure du colorant.

### III.5.2.2 Modélisation moléculaire du système: (IPN: cellulose, PHEMA/ éosine Y)



**Figure III.4** Modèle représentant les interactions dans le système IPN (cellulose et PHEMA) / colorant éosine Y)

Liaison	Nombre	Distance(Å)	type	Nature
O <sup>-</sup> ----H (IPN)	03	1.893	Liaison hydrogène	forte
		2.797	Liaison hydrogène	forte
		3.534	Liaison hydrogène	moyenne
Br.....H	04	2.779	Liaison halogène	forte
		3.841	Liaison halogène	très faible
		3.899	Liaison halogène	très faible

		4.118	Liaison halogène	très faible
--	--	-------	------------------	-------------

**Tableau III. 5** Distances intermoléculaires dans le système (IPN (cellulose/ PHEMA) / éosine Y)

Une solution aqueuse, colorée d'éosine Y, a un pH acide, où les IPN ont un faible taux de gonflement. Les liaisons hydrogènes, entre les deux réseaux polymères, ne sont pas suffisamment rompues pour créer de nouvelles interactions avec le colorant.

Cela a été expliqué par le modèle : réseau IPN (cellulose/ PHEMA) et la molécule d'éosine Y, à part quelques fortes interactions qui expliquent l'absorption de quelques molécules de l'éosine Y, le reste sont des interactions très faibles entre les OHs du réseau IPN et les bromines (Br) et l'oxygène (O) de l'éosine. Ceci explique le faible taux de gonflement de l'IPN dans la solution de ce colorant anionique (acide).[6]

### III.6 Conclusion

La modélisation moléculaire nous a permis de réaliser des modèles de différents systèmes d'absorption étudiés (IPN/ Colorant) ou système de synthèse de l'IPN (Hydrogel cellulose/ molécule HEMA), et de déterminer le type des interactions intermoléculaires dans ces derniers.

Cette étude nous a montré que le type des interactions confirme les résultats expérimentaux, les interactions sont fortes dans le système avec le colorant cationique (vert de malachite) et faibles avec le colorant anionique (Eosine Y).

Même résultat a été observé avec le système (Hydrogel cellulose/ molécule HEMA), les interactions sont plus fortes lorsque l'hydrogel de cellulose est moins réticulé.

Les types des interactions sont établis selon les distances intermoléculaires entre les atomes des constituants de chaque système. Ces distances sont calculées grâce au programme CHIMERA, alors que les modèles en 3D des systèmes sont élaborés avec AVOGADRO. D'après la classification de la nature des interactions en fonction de ces distances, nous avons déterminé deux types: des liaisons hydrogènes et des liaisons halogènes.

Ces résultats sont intéressants, car ils peuvent nous permettre de prédire théoriquement la sélectivité d'un matériau pour les colorants, en effectuant des modèles basés

sur des calculs précis et des expériences de base, cela va nous épargner beaucoup de travail expérimental.

## Références

- [1] Pagadala, N.S., Syed, K. & Tuszynski, J. Software for molecular docking: a review. *Biophys Rev* 9, 91–102 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0247-1>
- [2] Ballante, F. in *Rational Drug Design: Methods and Protocols* (eds Thomas Mavromoustakos & Tahsin F. Kellici) 67-88 (Springer New York, 2018).
- [3] Bendahma, Y. H.; Hamri, S.; Merad, M.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Conformational modeling of the system pollutant/three-dimensional poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in aqueous medium: a new approach. *Polymer Bulletin* 2019, 76, 1517–1530
- [4] Horowitz, S.; Trievel, R. C. Carbon-Oxygen Hydrogen Bonding in Biological Structure and Function. *Journal of Biological Chemistry* 2012, 287, 41576-41582
- [5] Sheetal S. Jawalkar, Kothapalli V.S.N., Shivaraj B Halligudi, Malladi Sairam, and Tejrjaj M. Aminabhavi. *The Journal of Physical Chemistry B* 2007 111 (10), 2431-2439. DOI: 10.1021/jp0668495
- [6] Gao, H., Jiang, J., Huang, Y. et al. Synthesis of hydrogels for adsorption of anionic and cationic dyes in water: ionic liquid as a crosslinking agent. *SN Appl. Sci.* 4, 118 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-04996-z>

# **Chapitre IV-A**

Hydrogels à base de cellulose,  
caractérisation (Gonflement, FTIR, MEB)  
et rétention de colorants.

### **IV-A.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons le protocole expérimental de deux types de matériaux: hydrogel à base de cellulose et IPN à la base de cellulose et PVA, avec différentes compositions, on a effectué les calculs théoriques pour déterminer le pourcentage de l'agent réticulant (ECH), ainsi on présente les compositions des IPN à élaborer.

Les hydrogels de cellulose ont été synthétisés dans 4 conditions différentes, afin de déterminer l'influence des paramètres de synthèse sur leurs propriétés: température, durée de réticulation, taux de réticulation (ECH%) et concentration de cellulose.

Le comportement des hydrogels dans des milieux aqueux a été évalué par le taux de gonflement dans l'eau, donc une étude de cinétique de gonflement dans l'eau a été faite pour caractériser les hydrogels.

Une étude de rétention du colorant TBG (un colorant spécifique pour la cellulose) par les trois types d'hydrogels a été faite aussi, afin de voir quel matériau absorbe le mieux.

La rétention a été effectuée sous différents paramètres: température, concentration de la solution colorée, taux de réticulation des hydrogels de cellulose, composition de l'IPN (cellulose/ PVA) et le pH de la solution colorée, dans le but de déterminer si ces paramètres peuvent améliorer la quantité de colorant absorbée par nos matériaux.

### **IV-A.2 Élaboration des hydrogels de cellulose**

La réticulation de la cellulose se fait en solution, la cellulose est dissoute dans une solution aqueuse de NaOH, à basse température, puis l'agent réticulant est ajouté, enfin le tout est réticulé à haute température pour une durée déterminée. Une fois obtenus, les hydrogels sont lavés dans l'eau distillée puis séchés. [1] Dans ce chapitre nous allons varier les paramètres de synthèse des hydrogels de cellulose (HC): taux de l'agent de réticulation (ECH%), concentration de la solution de cellulose, température de la réticulation et durée de réticulation.

#### **IV-A.2.1 Étude de l'influence du taux d'agent de réticulation : ECH%**

Nous avons préparé quatre solutions de cellulose de 10 g chacune avec la même concentration de cellulose: 3%, mais avec des taux d'ECH différents : 50%, 75%, 100% et 125% (g/g), les quatre hydrogels sont obtenus dans une température de réticulation: 60 °C pendant une durée de 5 heures. À la fin nous avons obtenus quatre hydrogels avec différents taux de réticulations.

#### **IV-A.2.2 Étude de l'influence de la concentration de la solution de cellulose**

Nous avons préparé quatre solutions, 10 g chacune, avec des concentrations différentes de cellulose 2%, 3%, 4% et 5% tout en gardant les autres paramètres de la synthèse constants: taux de réticulant ECH fixé à 75 %, et la réticulation se fait à une température de 60 °C pendant 5 heures.

#### **IV-A.2.3 Étude de l'influence de la température**

Dans cette étude nous avons réticulé l'hydrogel avec une concentration de la solution de cellulose à 3% et un taux de réticulant fixée à 75 %, pendant une durée de la réticulation constante pour tous les hydrogels: 5 h. Le paramètre variant dans ce cas est la température, la synthèse a été faite aux températures suivantes: 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C

#### **IV-A.2.4 Étude de l'influence de la durée de réticulation**

Dans cette dernière étude, nous avons varié la durée de réticulation de l'hydrogel de cellulose, en choisissant les durées suivantes: 4h, 5h, 6h, 7h.

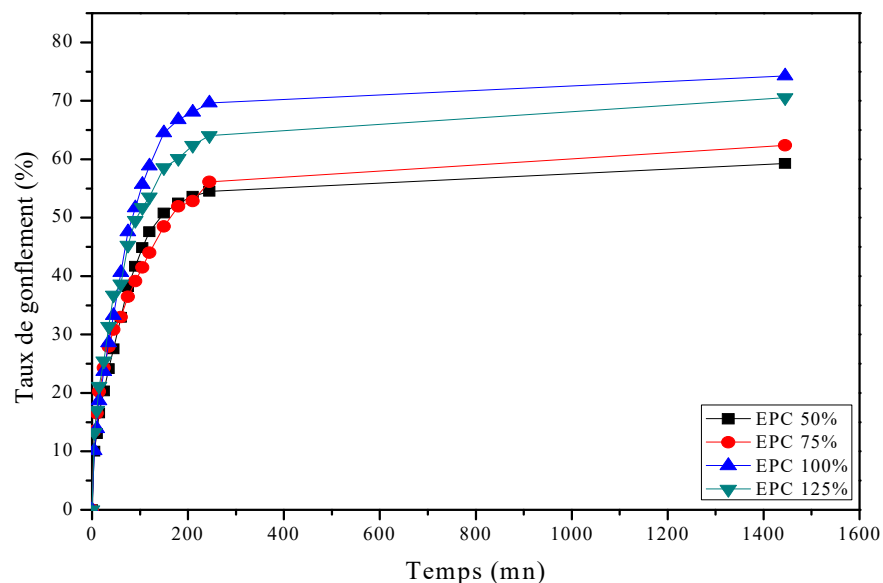
Les autres paramètres de la synthèse ont été gardés constants : la température de réticulation: 60 °C, la concentration de la solution de cellulose est 3% et enfin le taux de réticulant est fixé à 75 %.

### **IV-A.3 Méthodes de caractérisations**

#### **IV-A.3.1 Influence de différents paramètres sur le gonflement dans un milieu aqueux (eau distillée)**

Nous avons effectué une étude cinétique de gonflement dans l'eau distillée (pH neutre) à la température ambiante (22°C) pour comparer l'influence des paramètres de synthèse sur le taux de gonflement des hydrogels élaborés sous différentes conditions.

### IV-A-3.1.1 Influence du taux d'ECH % sur le gonflement de HC dans l'eau



**Figure IV-A.1** Cinétique de gonflement des hydrogels à base de cellulose avec différents taux d'agent de réticulation, dans l'eau distillée, en fonction du temps.

HC1, HC2, HC3 et HC4 sont des hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant, ECH : 50%, 75%, 100% et 125% respectivement. On étudie la cinétique de gonflement dans l'eau distillée. L'hydrogel est saturé après 12 heures. Pour les valeurs de ECH de 50% jusqu'à 100%, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du pourcentage de l'agent réticulant.

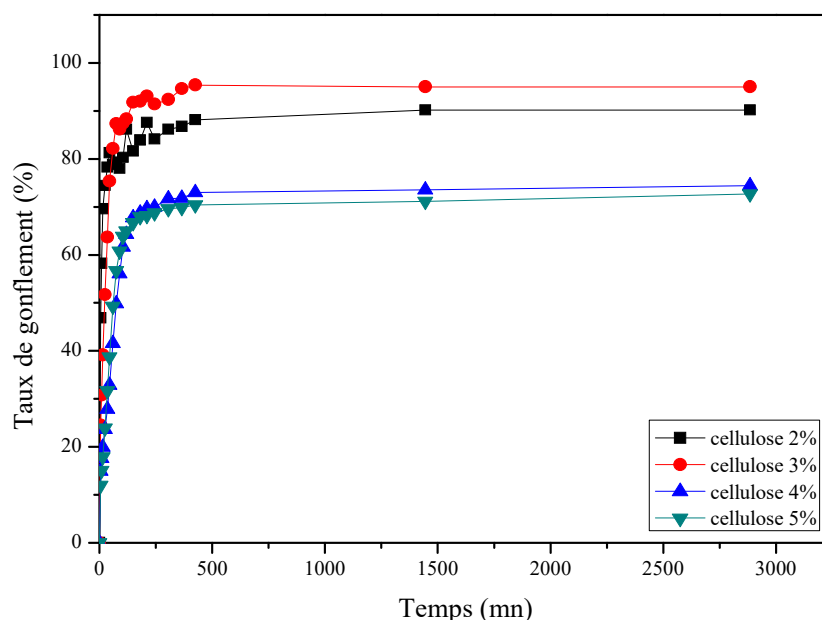
Ce résultat ne respecte pas la loi générale du gonflement des hydrogels, en principe par l'augmentation de la quantité d'agent de réticulation la densité du réseau formé devrait être de plus en plus élevée et la taille des mailles de plus en plus réduite. Par conséquent, le degré de gonflement devrait diminuer par l'augmentation de taux de réticulant. Cet effet inattendu a été trouvé aussi dans des études ultérieures. [2-3] Une possible explication pourrait être la suivante : le gonflement dans l'eau est influencé d'une part par la densité de réticulation du réseau (diminue avec cette propriété) et d'autre part par l'hydrophilie du produit. Si on prend en considération le mécanisme de réticulation, on constate que chaque molécule d'ECH qui crée un pont entre les chaînes de cellulose, est accompagnée de l'apparition d'un nouveau groupement  $-OH$ , ce qui contribue à l'augmentation de

l'hydrophilicité du produit. Le résultat final de la compétition de ces deux effets est, jusqu'à un certain taux de réticulant, en faveur du deuxième, donc le degré de gonflement peut augmenter avec le taux d'ECH.

Sauf un cas particulier pour 125%, où le taux de gonflement ne suit pas cette loi, au contraire il diminue un peu en dessous de 100%, mais reste toujours supérieur aux valeurs 50% et 75%. Dans ce cas, probablement la densité du réseau devient trop élevée et dépasse l'effet induit par l'augmentation de l'hydrophilie.

#### IV-A.3.1.2 Etude de l'influence de la concentration de la solution de cellulose sur le gonflement

HC5, HC6, HC7, HC8 sont les hydrogels de cellulose avec différentes concentrations: 2%, 3%, 4% et 5% respectivement.



**Figure IV-A.2** Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose avec différentes concentrations de cellulose, dans l'eau distillée, en fonction du temps.

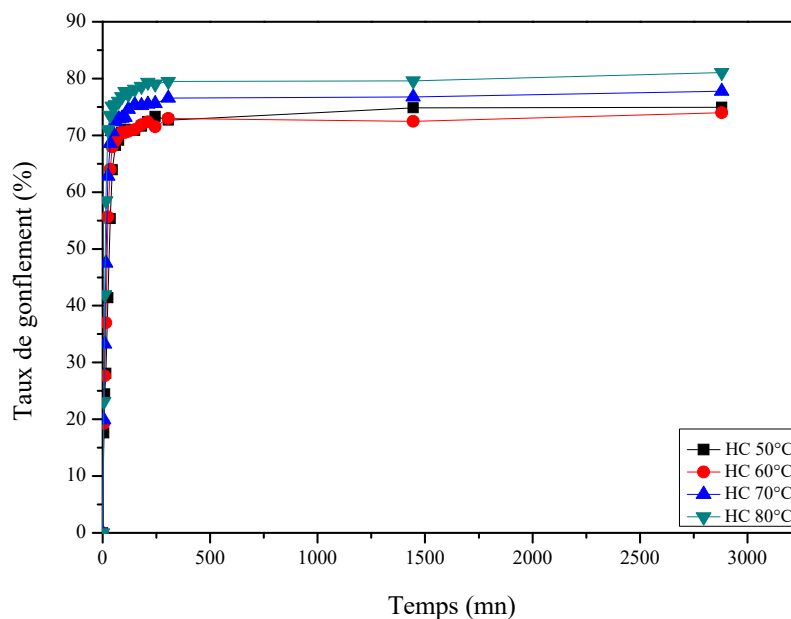
Le taux de gonflement augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre vers 500 min.

En principe, l'augmentation de la concentration de la solution de la cellulose peut avoir comme effet le rapprochement des chaînes du polymère (donc, diminution de la distance entre les groupements -OH appartenant à différents chaînes), ce qui favorise la réaction avec

l'agent de réticulation. Donc, le degré de gonflement devrait diminuer avec la croissance de la concentration de la solution de cellulose, c'est ce qu'on peut constater si on analyse les résultats obtenus. Cette loi n'est pas respectée que pour les concentrations de 2% et 3%, quand on constate que le degré de gonflement pour la solution de concentration 3% est plus élevé que pour l'hydrogel obtenu à la concentration de la solution de 2%. Pour l'instant, on n'a pas une explication pour cet effet. Une exception est constatée pour les concentrations de 2 et 3%, où les résultats sont inversés, par contre, la différence entre eux n'est pas importante.

#### IV-A.3.1.3 Etude de l'influence de la température de réticulation sur le gonflement de HC dans l'eau

Les hydrogels de cellulose HC9, HC10, HC11, HC12 sont synthétisés à différentes températures : 50°C, 60°C, 70°C, 80°C respectivement.



**Figure IV-A.3** Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose synthétisés à des températures différentes, dans l'eau distillée en fonction du temps.

Nous pouvons constater que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est, aussi, un effet apparemment inattendu. En principe, il est bien connu que la température favorise les réactions, donc le taux de réticulation devrait augmenter avec ce paramètre, d'où le degré de gonflement devrait diminuer. Si on analyse les résultats de la figure, on peut observer, tout d'abord, que les différences des valeurs du taux de gonflement entre les échantillons analysés ne sont pas trop élevées. Mais, le degré de gonflement

augmente, quand même, avec l'augmentation de la température. L'explication plausible dans ce cas, est que, par l'augmentation de ce paramètre, la viscosité du milieu réactionnel (qui au départ est élevée) diminue fortement par l'augmentation de la température. L'agitation thermique des macromolécules augmente, et même si la première étape du mécanisme de réticulation, donc la réaction entre l'ECH et les groupements –OH de la chaîne polymère s'intensifie, la deuxième étape, concernant la réticulation proprement dite, devient de plus en plus moins probable (cela suppose le rapprochement des chaînes de cellulose pour favoriser la formation du pont de réticulation – voir le mécanisme de réticulation dans l'article).

### ***Effet de la température sur la réaction de réticulation***

La structure et la morphologie, et donc les propriétés chimiques et physiques des systèmes réticulés, peuvent varier en fonction de la température de réticulation.

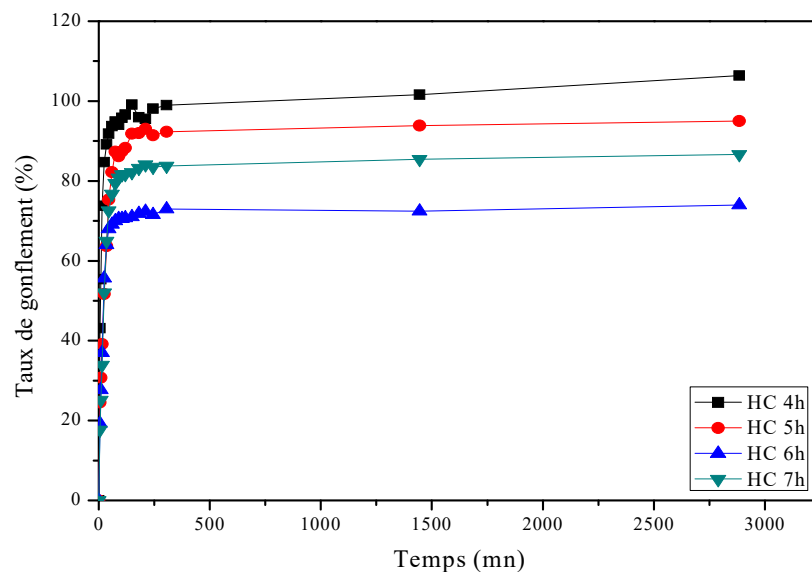
On prend comme exemple, la résine époxy et un agent réticulant (durcisseur): lorsqu'ils sont mélangés, à température ambiante, cela provoque une réaction chimique de réticulation exothermique. La température à laquelle le mélange époxy réagit, affecte la vitesse de réaction.

Plus la température d'un mélange époxy sera élevée, plus le durcissement se fera rapidement. Tandis que les températures basses le retardent. Donc la température favorise la réticulation. Si la réaction est trop lente, bien que l'époxy puisse atteindre un certain degré de réticulation, il risque de ne pas se réticuler complètement et de ne pas obtenir ses propriétés physiques prévues.

La température de durcissement d'un mélange époxy est déterminée par la température ambiante et par la chaleur exothermique générée par la réaction. L'époxy durcit plus vite quand la température ambiante est plus élevée. [4]

Pour les polymères biosourcés, lorsque l'étape de réticulation est réalisée à des températures comprises entre 100 °C et 150 °C, elle dure environ 3 heures; lorsqu'elle est réalisée à des températures très élevées, de l'ordre de 250 °C, elle dure 30 minutes. Les essais de réticulation à température ambiante montrent qu'il faut 24 heures pour obtenir une réticulation complète.

#### IV-A.3.1.4 Etude de l'influence de la durée de réticulation sur le gonflement de HC dans l'eau



**Figure IV-A.4** Cinétique de gonflement des hydrogels de cellulose synthétisés à différentes durées, dans l'eau distillée en fonction du temps.

Les hydrogels de cellulose codés HC13, HC14, HC15, HC16 sont synthétisés à différentes durées 4h, 5h, 6h et 7h respectivement.

Le taux de gonflement diminue lorsque le temps de réticulation augmente. Le taux de gonflement pour une durée de 4h reste le plus élevé. Les résultats sont normaux, l'effet de la durée sur l'avancement d'une réaction chimique étant bien connu. Sauf pour le cas de 7 h qui doit être expliqué par d'autres expériences.

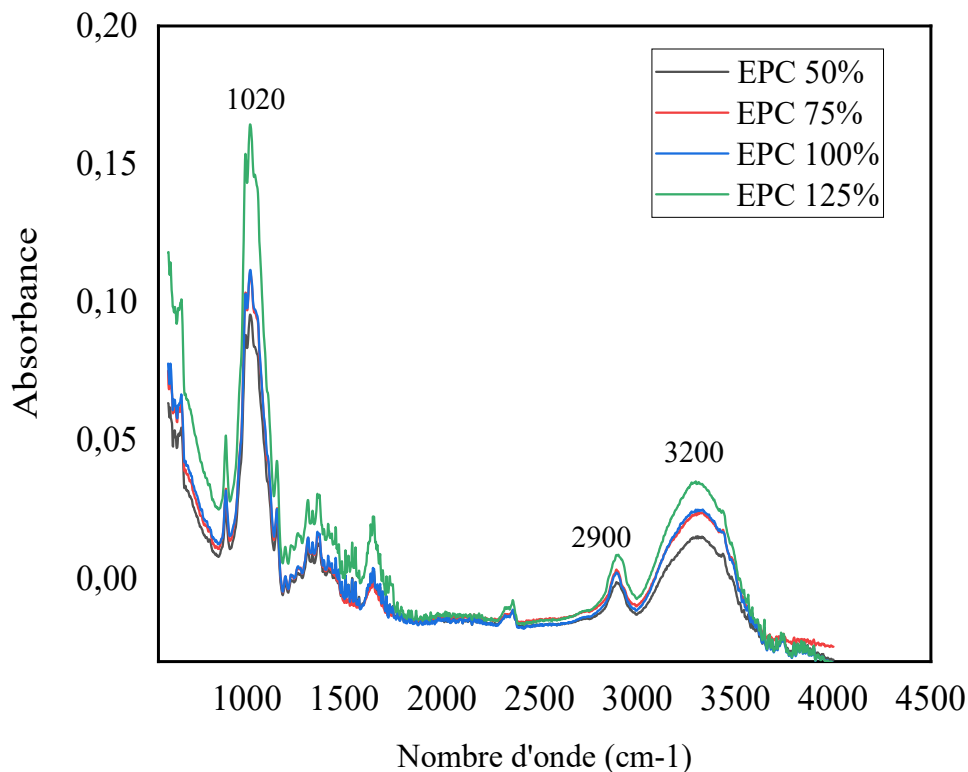
**IV-A.3.2 Rendement**

Hydrogel code	Rendement	Taux de gonflement
Cellulose%		
2%	66,68%	90,15%
3%	68,87%	97,57%
4%	81,45%	73,54%
5%	79,76%	71,13%
ECH%		
50%	70,63%	75,54%
75%	69,44%	97,57%
100%	68,90%	70,16%
125%	61,60%	78,53%
Température		
50°C	70,78%	74,82%
60°C	67,5%	72,44%
70°C	70,84%	76,75%
80°C	72,58%	79,59%
Durée		
4h	48,10%	101,62%
5h	69,44%	93,84%
6h	67,5%	72,44%
7h	76,21%	85,46%

**Tableau IV-A.1** Rendements et taux de gonflement des HC synthétisé sous différents paramètres.

On constate que les valeurs du rendement augmentent, en général, avec les valeurs des paramètres de la réaction, ce qui est tout à fait normal. Même s'il y a des exceptions, elles sont situées dans une marge d'erreur de 1-2%, donc dans le domaine des erreurs expérimentales.

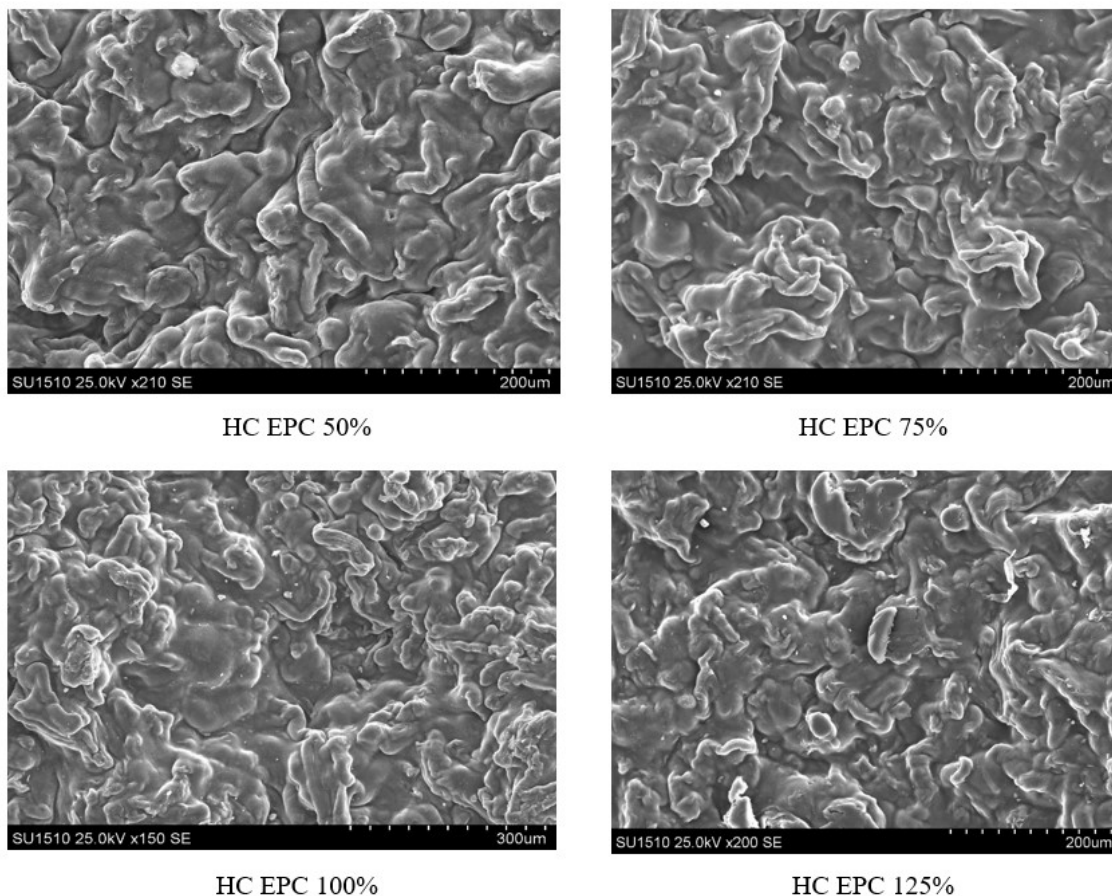
### IV-A.3.3 Spectroscopie FTIR de l'hydrogel de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant



**Figure IV-A.5** Spectre FTIR des hydrogels de cellulose avec des taux d'ECH (50%, 75%, 100%, 125%).

En analysant les spectres des hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant, on constate deux changements principaux au niveau des bandes : C-O à 1020 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité augmente avec l'augmentation du taux de réticulation (ECH%) et cela est due à la formation des liaisons C-O liant la molécule d'ECH aux deux chaînes de cellulose. Cela aide à montrer qu'il y a eu réaction de réticulation. Le deuxième changement est au niveau de la bande O-H à 3200 cm<sup>-1</sup> et C-H à 2900 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité augmente aussi avec l'augmentation du taux de réticulation, dû à la formation des OH d'ECH et les ponts hydrogène qui en résulte entre celles-ci et les OH libres de la cellulose.

#### IV-A.3.4 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)



**Figure IV-A.6** Résultats MEB des hydrogels de cellulose avec des taux d'ECH (50%, 75%, 100%, 125%) à une échelle de (200 µm)

La caractérisation par MEB des hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent réticulant a fourni les images ci-dessus à une échelle de 200 µm : Comparés aux travaux déjà réalisés sur la cellulose, on constate clairement une structure non poreuse de notre hydrogel. Il y a présence des chaînes de cellulose (aspect fibreux de la cellulose) avec une continuité de surface très probablement dû à la densité du réseau créé par les liaisons hydrogènes (présence d'un nombre important de OH libres de cellulose en plus des OHs de l'ECH). Cela explique le taux de gonflement faible (par rapport à la propriété de gonflement de la cellulose) des HC qui atteint un maximum de 90% dans l'eau.

D'autre part, on ne constate pas une claire différence entre les quatre taux de réticulation, sauf pour le cas d'ECH 125% qui apparaît plus dense en chaînes de cellulose que les autres. Cela aussi explique les valeurs rapprochées des taux de gonflement des quatre hydrogels dans l'eau.

#### IV-A.4 Application : Rétention de colorant

Le spectre d'absorption du colorant Bleu Tubantin GLL (TBG) est déterminé expérimentalement : nous avons préparé une solution aqueuse du colorant TBG à 0,1 mg/ ml, l'absorbance est de 0,3 à une longueur d'onde de 600 nm.

A l'aide d'un Spectrophotomètre UV Nano-drop, nous avons mesuré l'absorbance des solutions de colorants de différentes concentrations; l'eau et les solutions acide ou basique sont des solutions de référence. [5]

##### IV-A.4.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est tracée pour pouvoir déterminer la variation des concentrations de la solution du colorant en fonction du temps, à partir des absorbances mesurées à chaque instant.

Nous avons préparé une solution de 0,5 mg/ ml, donc 50 mg de TBG dans une fiole de 100 ml d'eau distillée.

À partir de cette solution, nous avons préparé 8 solutions diluées de 5 ml chacune dont nous avons mesuré l'absorbance; les concentrations sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/ml)	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2	2,5	3

**Tableau IV-A.2** Concentrations des différentes solutions aqueuses du TBG pour l'étalonnage.

Pour préparer ces solutions, on prend les volumes de la solution mère correspondants aux valeurs indiquées dans le tableau, on ajoute l'eau distillée pour compléter 5 ml et on mesure l'absorbance de chaque solution, on trace la courbe d'étalonnage :

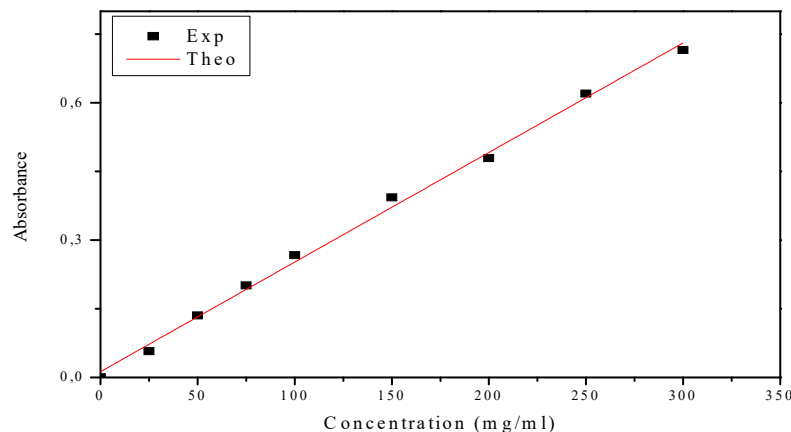
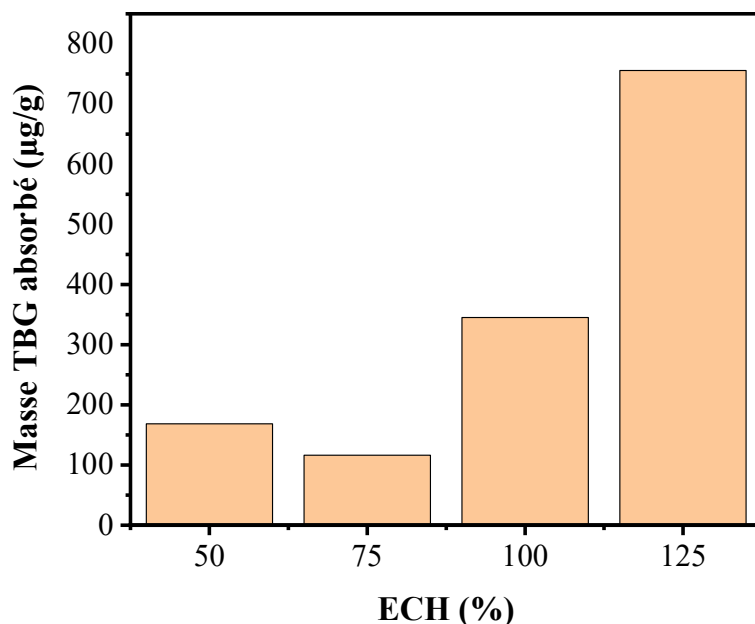


Figure IV-A.7 Courbe d'étalonnage du colorant TBG dans l'eau distillée.

#### IV-A.4.2 Absorption en fonction du taux de l'agent réticulant

On étudie la cinétique d'absorption du TBG par les hydrogels de cellulose avec différents taux de l'agent de réticulation (50%, 75%, 100%, 125%) dans une solution de volume 5 ml et concentration 25  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ .

L'hydrogel de cellulose est introduit dans la solution colorée, et à des intervalles de temps l'absorbance de la solution est mesurée (d'où on va calculer la concentration). L'absorbance diminue avec le temps, car la concentration de la solution colorée diminue, vu que le colorant est absorbé. Le temps de contact pour les hydrogels ECH 50% et 75% atteint l'équilibre après 48 h. Alors que les hydrogels ECH 100% et 125% prennent plus de temps et atteignent l'équilibre après 5 jours.



**Figure IV-A.8** Cinétique d'absorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par des hydrogels de cellulose de différents taux d'agent de réticulation.

Si on compare ces résultats avec ceux concernant l'influence du taux d'agent de réticulation sur le taux de gonflement, on constate une très bonne concordance : plus le taux de gonflement est élevé, plus le taux de colorant absorbé augmente, effet qui est tout à fait logique.

#### IV-A.5 Conclusion

Nous avons élaboré des hydrogels de cellulose sous des conditions de synthèse différentes, telles que : la température, la durée de réticulation, la concentration de la cellulose et le taux de l'agent de réticulation (ECH%), afin d'étudier leurs influences sur les propriétés de notre hydrogel, tels que : le taux de gonflement, la structure microscopique et la rétention du colorant TBG.

Les paramètres qui ont plus d'influence sur les propriétés de l'hydrogel de cellulose sont : la durée de réticulation et le taux de l'agent de réticulation (ECH%). Nous avons obtenu un résultat inattendu et différent de la règle générale des polymères classiques. En effet, lorsque le taux de l'agent de réticulation augmente, le taux de gonflement augmente aussi. Et cela influe dans le même sens que la rétention du colorant TBG par notre hydrogel.

La synthèse d'un hydrogel de cellulose avec 3% de concentration en masse est la plus adéquate.

## Références

- [1]Xiong Chen, Jinghuan Chen, Tingting You, Kun Wang, FengXu.Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution.Carbohydrate Polymers. 2015. 125, 85-91, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.054>.
- [2]Diana Ciolacu, Cyrielle Rudaz, MihaiVasilescu, Tatiana Budtova. Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release.Carbohydrate Polymers, Volume 151, 2016, Pages 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.084>.
- [3] UDOETOK, Inimfon A., DIMMICK, Raquel M., WILSON, Lee D., et al. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. Carbohydrate polymers, 2016, 136, 329-340. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.032>
- [4] D. Choe, Y. Kim, J.E. Nam, K. Nam, C.S. Shin, Y.H. Roh. Synthesis of high- strength microcrystalline cellulose hydrogel by viscosity adjustment CarbohydrPolym, 2018.180, 231-237.<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.017>
- [5]Diana Ciolacu, Cyrielle Rudaz, MihaiVasilescu, Tatiana Budtova. Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release.Carbohydrate Polymers, Volume 151, 2016, Pages 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.084>.

# **Chapitre IV-B**

Hydrogels de type IPN (cellulose/  
PVA) : élaboration, caractérisation  
(gonflement, FTIR, MEB) et rétention  
d'un colorant.

### IV-B.1 Introduction

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous présentons la technique de l'élaboration de l'IPN (cellulose/ PVA), sa caractérisation par gonflement dans l'eau, FTIR, MEB puis son application dans la rétention du colorant TBG (un colorant spécifique pour la cellulose) sous différents paramètres: température, concentration de la solution colorée, taux de réticulation des hydrogels de cellulose, composition de l'IPN (cellulose/ PVA), et le pH de la solution colorée.

### IV-B.2Élaboration in situ de l'IPN à base de cellulose et poly (vinyl-alcohol)

L'IPN, à base de (cellulose/ PVA), est élaboré avec la méthode de synthèse in-situ, vu que le PVA se réticule avec l'ECH, donc on met en solution la cellulose, le PVA et l'agent réticulant ECH. Nous élaborons des IPN à plusieurs compositions. [1, 2]

La quantité d'ECH, nécessaire pour réticuler les deux polymères mélangés en solution, est calculée en fonction des OHs de la cellulose et PVA qu'on souhaite réticuler.(phrase complétée).

*Préparation de la solution cellulose :*

Pour préparer une solution de 75 g avec 3% (massique) de cellulose, on procède comme suit:

Tout d'abord on prépare un solvant NaOH 9% (massique) à partir de :

\* 50 g de la SolA de NaOH 6%

\* 25 g de la SolB de NaOH 15%

-Les deux solvants (SolA et SolB) sont préparés préalablement.

Les deux solvants sont refroidis dans un thermostat, où la température est maintenue à -6°C.

Lorsque la température des solvants devient -6°C, on introduit la cellulose pesée en poudre peu à peu dans le bécher contenant la SolA, tout en agitant avec un Ultraturax à une vitesse de 11000 tr/mn jusqu'à homogénéisation.

Ensuite on ajoute la SolB, puis on agite encore 3mn, on obtient une solution semi transparente, homogène. On ferme le bécher et on laisse à température 5 °C.

On ajoute, le PVA en poudre par petites quantités à la solution de cellulose de 3% préalablement préparée, tout en agitant, à grande vitesse, pendant 8 mn, jusqu'à obtenir un mélange homogène. On ajoute le volume nécessaire d'ECH, goutte par goutte, tout en agitant pendant 8 mn encore; on verse le mélange dans un moule cylindrique et on introduit dans une étuve à 60 °C, pendant 5 heures.

## Chapitre IV-B IPN (cellulose/ PVA) : élaboration, caractérisation (gonflement, FTIR, MEB) et rétention d'un colorant

L'IPN obtenu est lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à élimination totale de NaOH, polymères et ECH non réagis et d'autres impuretés.

On le sèche à l'air libre, pendant 24 h, puis sous vide, jusqu'à élimination totale de l'eau. Les différentes compositions de l'IPN sont : 90/ 10 ; 60/ 40 ; 50/ 50 ; 75/ 25 (rapport entre hydrogel de cellulose et PVA)

L'aspect de l'IPN obtenu est présenté dans la figureIV-B.1



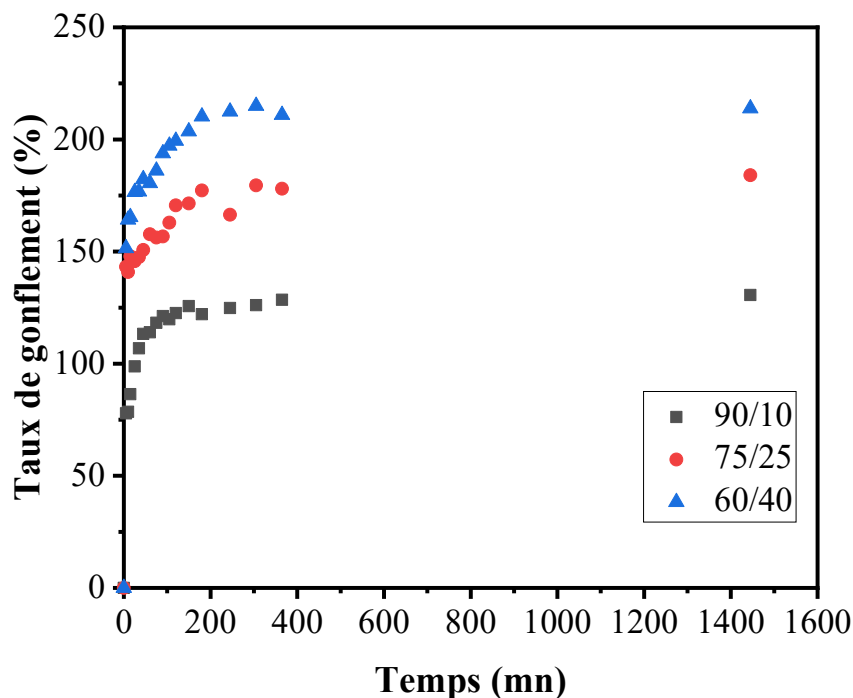
**Figure IV-B.1** IPN à base de cellulose/ PVA synthétisé in situ.

### IV-B.3 Caractérisations

#### IV-B.3.1 Gonflement de l'IPN dans une solution aqueuse

Les IPNs à base de cellulose/ PVA atteignent l'équilibre pendant les 30 premières minutes, et le taux augmente subitement après les premières 5 minutes, probablement l'ajout de PVA augmente la taille des pores de l'hydrogel de cellulose. (Voir la Fig. IV-B.2)

Le taux de gonflement augmente puis à une certaine valeur il diminue légèrement car lorsque les molécules d'eau pénètrent entre les chaînes, les parties qui n'ont pas été réticulées vont se détacher du réseau, ce qui explique la diminution de masse.



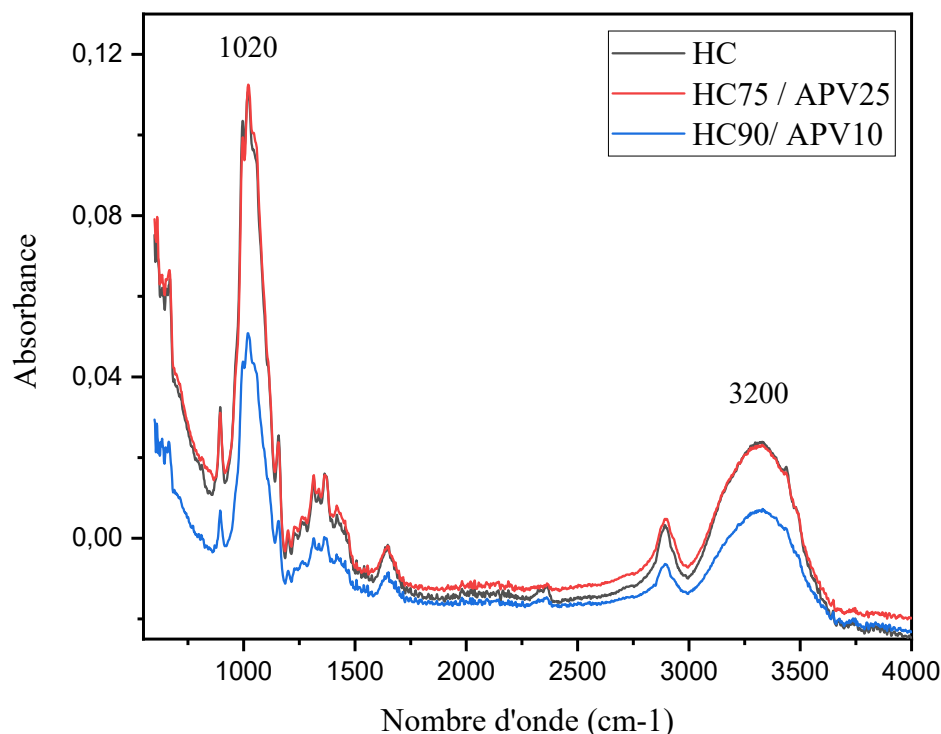
**Figure IV-B.2** Cinétique de gonflement des IPN de HC/PVA avec différentes compositions, dans l'eau distillée, en fonction du temps.

On peut constater que l'augmentation de la proportion de la cellulose dans la composition de l'hydrogel a pour effet la diminution de la valeur du taux de gonflement. On s'attendait que l'augmentation du taux de cellulose dans la composition a pour effet l'augmentation du taux de gonflement dans l'eau, étant donnée l'hydrophilie plus élevée du polysaccharide. Mais on a constaté un effet contraire, dont l'explication est la suivante :

Même si la réticulation avec l'ECH se fasse au niveau des groupements  $-OH$  de la cellulose en tant que PVA, la probabilité du réticulant de se lier aux chaînes du polysaccharide est plus élevée, étant donné d'une part le nombre plus élevé des groupements  $-OH$  du motif de la cellulose, et d'autre part la distance plus élevée du groupement  $-OH$  primaire (C6) de la cellulose par rapport à la chaîne de base, ce qui fait que les encombrements stériques se manifestent moins que pour le PVA; pour cela, l'ECH a une meilleure accessibilité au groupement  $-OH$ , donc la probabilité de la réaction est plus élevée. Par conséquent, le taux de gonflement des hydrogels devrait augmenter avec la diminution de la proportion de cellulose dans leur composition, ce qui se passe, en effet, avec nos hydrogels. [3-5]

### IV-B.3.2 Caractérisation par FTIR de l'IPN (HC / PVA)

Pour prouver la présence de deux polymères dans la composition des IPN, nous avons enregistré les spectres FTIR (Fig. IV-B.3)



**Figure IV-B.3** Spectres FTIR des IPN (HC:PVA) avec les compositions (75:25 et 90:10).

On constate tout de suite la différence dans l'intensité des pics correspondants aux groupements  $-C-O$  ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) et  $-O-H$  ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ) entre les IPN (HC/PVA) : (75/ 25) et (90/10). L'augmentation de la teneur en PVA augmente le nombre des liaisons  $-C-O$  (réticulation de PVA) et des  $-OH$  d'ECH.

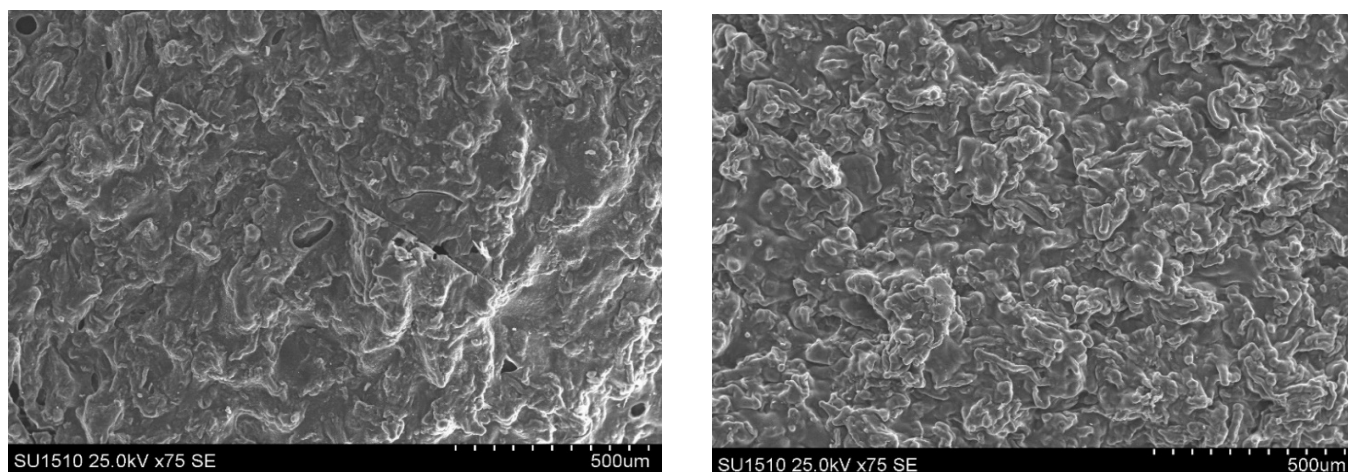
### IV-B.3.3 Caractérisation par MEB : comparaison entre l'hydrogel de cellulose et IPN (cellulose/ PVA)

La morphologie de l'IPN a été relevée par MEB (Fig. IV-B.4). On constate que la structure reste toujours non poreuse, car l'PVA est aussi réticulé par l'ECH, donc on a plus de OH qui forment des ponts H avec l'hydrogel de cellulose (HC).

## Chapitre IV-B IPN (cellulose/ PVA) : élaboration, caractérisation (gonflement, FTIR, MEB) et rétention d'un colorant

Les chaînes de cellulose sont moins présentes et plus espacées, très probablement dû à la présence des chaînes de PVA.

Ce résultat est en concordance avec celui de l'augmentation du taux de gonflement de l'IPN (HC/ PVA) avec l'augmentation de la teneur de l'IPN en PVA, ce dernier rend la surface de l'hydrogel plus hydrophile probablement par l'ajout des fonctions OH de son ECH. Il est en concordance aussi avec la morphologie observée. (Voir Fig.IV-B.4 ci-dessous).



IPN (cellulose/ PVA) à (ECH 75%)

HC (ECH 75%)

**Figure IV-B.4** Résultats MEB des hydrogels de cellulose (ECH 75%) et d'IPN (HC/ PVA) à une échelle de (500 µm)

### IV-B.4 Application : Rétention du colorant

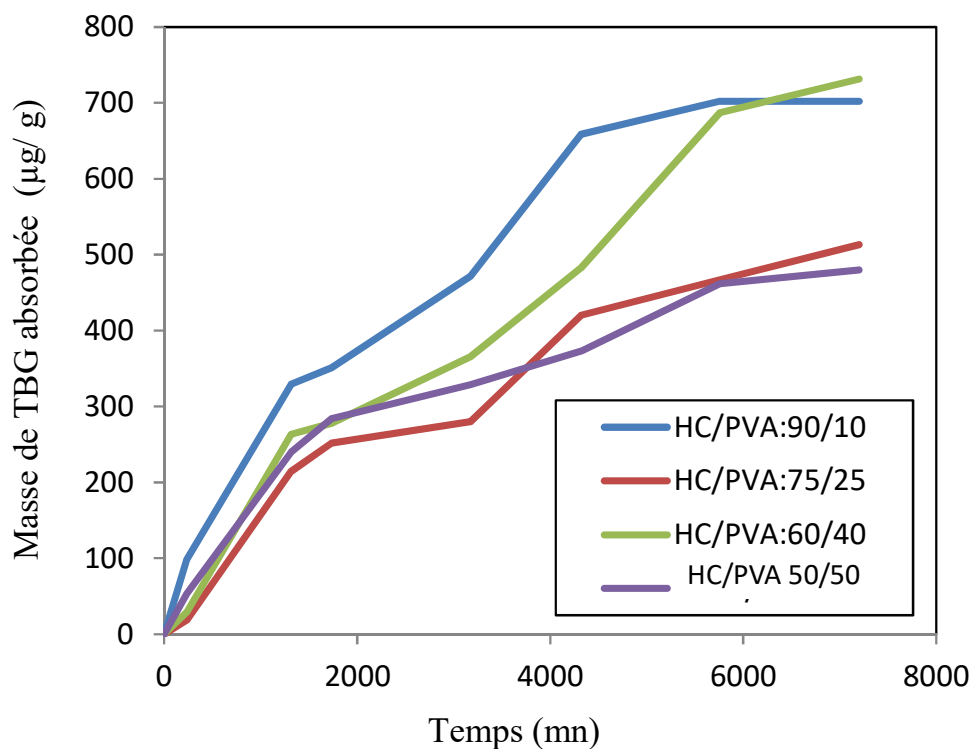
Il y a plusieurs paramètres qui influencent l'absorption du colorant TBG par les IPN obtenus, et leur effet sera discuté en ce qui suit :

#### IV-B.4.1 Absorption du colorant en fonction de la composition de l'IPN

L'IPN à base d'hydrogel de cellulose et de PVA absorbe des quantités plus élevées de colorant que les hydrogels de cellulose seuls, et le taux d'absorption augmente avec l'augmentation du pourcentage de cellulose dans l'IPN, car le TBG est un colorant spécifique pour la cellulose.

Après 3 jours, la solution du colorant devient plus claire.

La Fig. IV-B.5 présente les courbes cinétiques d'absorption du colorant TBG par trois échantillons IPN à différentes compositions.



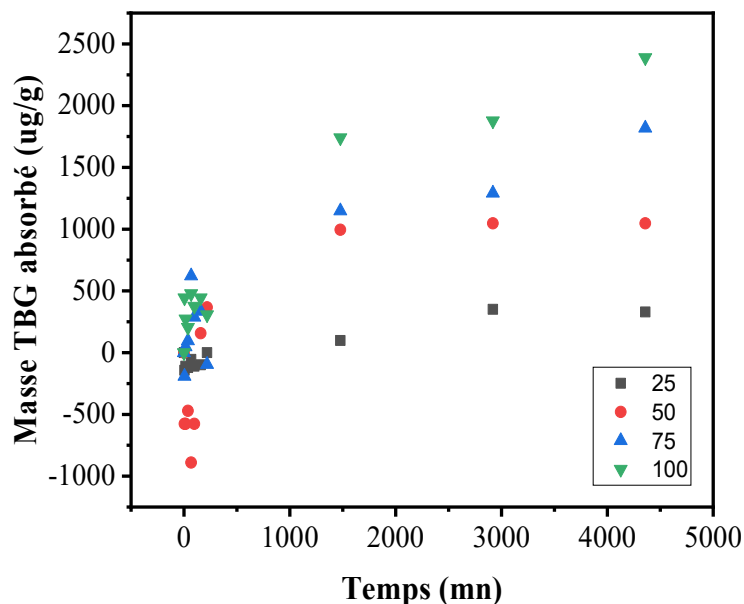
**Figure IV-B.5** Cinétique d'absorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par les IPN de cellulose/ PVA à différentes compositions.

Les courbes d'absorption commencent toujours par des valeurs négatives, car au début l'hydrogel absorbe une certaine quantité d'eau de la solution, ce qui augmente la concentration (ce qui explique l'augmentation de l'absorbance). Après saturation de l'hydrogel par l'eau, les molécules du colorant commencent à diffuser dans le réseau et là, on remarque la diminution de l'absorbance à cause de l'abaissement de la concentration, par conséquent la courbe cinétique augmente jusqu'à atteindre l'équilibre vers 15 heures. [6]

#### IV-B.4.2 Absorption du colorant en fonction de la concentration de la solution de colorant TBG

Lorsque la concentration augmente, la quantité du colorant absorbé augmente. La force motrice qui détermine l'entrée du colorant dans le réseau est le gradient de concentration, entre la solution et l'hydrogel. Plus la concentration de la solution est élevée, plus le gradient de concentration est grand. Par conséquent, la diffusion du colorant de la solution vers l'intérieur de l'hydrogel va augmenter.

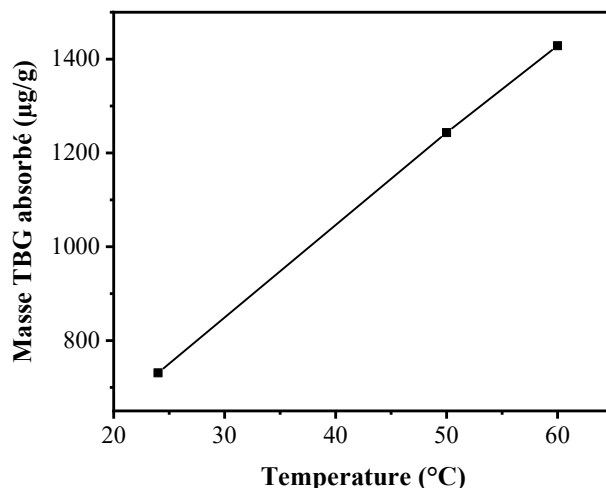
La figure. IV-B.6 présente les courbes cinétiques d'absorption du colorant par l'IPN dont la composition est de 90/10 (cellulose/PVA), pour différentes concentrations de la solution du TBG.



**Figure IV-B.6** Cinétique d'absorption du colorant TBG par l'IPN cellulose/ PVA (90:10) dans des solutions aqueuses de TBG à différentes concentrations (25/ 50/ 75 et 100 µg/µl).

#### IV-B.4.3 Absorption du colorant en fonction de la température

La masse de colorant absorbé par 1g d'IPN cellulose/ PVA (60:40) augmente par l'augmentation de la température, aussi le taux d'absorption augmente et atteint l'équilibre rapidement dans les températures élevées(Fig. IV-B.7). On déduit que la température est un facteur qui améliore la cinétique d'absorption et la quantité absorbée. L'effet est tout à fait normal, car le procédé de diffusion est influencé favorablement par la température.



**Figure IV-B.7** Cinétique d'absorption du colorant TBG, dans une solution aqueuse, par l'IPN cellulose/ PVA (60:40) à différentes températures.

#### IV-B.4.4 Absorption du colorant en fonction de l'agitation

L'absorption sous agitation se fait rapidement et en quantité plus importante (702 µg/g) comparée à l'absorption sans agitation (463 µg/g) après 3 jours. Évidemment, cet effet est tout à fait logique, étant bien connu que la diffusion est influencée favorablement par le régime hydrodynamique, donc par l'agitation du système.

#### IV-B.4.5 Libération du colorant

Nous avons effectué un essai de libération de colorant en vue d'investiguer la possibilité de régénération de l'hydrogel, si le matériau est utilisé pour la purification des eaux industrielles colorées. Nous avons constaté que les hydrogels à base de cellulose seule ne libèrent pas le colorant, car le TBG est un colorant spécifique pour la cellulose. Au contraire, les IPNs à base de cellulose et PVA libèrent une partie du colorant absorbé et ceux qui contiennent plus de PVA libèrent plus de TBG.

La libération a été faite avec l'IPN HC/PVA:50/50.

#### IV-B.5 Conclusion

L'IPN à base de cellulose et poly-vinyl-alcool (PVA), a été élaboré avec la méthode de synthèse in situ. Les deux polymères sont réticulés à la température de 60°C, avec le même agent réticulant : l'épichlorohydrine.

Les IPNs à base de (cellulose/PVA) ont des taux de gonflement importants dans l'eau, vu que les deux hydrogels sont hydrophiles, alors que les IPN contenant moins de cellulose présentent un taux de gonflement plus élevé dans l'eau.

Ces résultats ont été expliqués par la caractérisation MEB, qui présente une structure moins dense comparée à la structure de la cellulose seule.

Les IPNs à base de (cellulose/PVA) ont montré de bons résultats d'absorption pour le TBG et les IPNs contenant plus de cellulose, qui absorbent plus ce colorant, vu que ce dernier est spécifique de la cellulose.

En variant les paramètres : température, concentration de la solution aqueuse du colorant, composition de l'IPN, nous avons constaté leur influence avantageuse sur le taux d'absorption du colorant TBG par l'IPN (cellulose/ PHEMA).

## Références

- [1] L.S. Lim, N.A. Rosli, I. Ahmad, A.M. Lazim, M.C.I.M. Amin. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on poly(acrylic acid) reinforced with cellulose nanocrystals. *Nanomaterials*, (2017).7(11):399. Doi: 10.3390/nano7110399.
- [2] G. Liu, W. Li, L. Chen, X. Zhang, D. Niu, Y. Chen, et al. Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution. *Colloids Surf.*2020. 594, 124663. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124663>.
- [3] D. Choe, Y. Kim, J.E. Nam, K. Nam, C.S. Shin, Y.H. Roh. Synthesis of high-strength microcrystalline cellulose hydrogel by viscosity adjustment. *CarbohydrPolym.*2018. 180, 231-237. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.017>
- [4] Bai, Huiyu & Li, Zhangkang & Zhang, Shengwen & Wang, Wei & Dong, Weifu.. Interpenetrating polymer networks in polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals hydrogels to develop absorbent materials. *Carbohydrate Polymers*. 2018. 200,468-476. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.041>
- [5] Yue, X.; Huang, J.; Jiang, F.; Lin, H.; Chen, Y. Synthesis and characterization of cellulose-based adsorbent for removal of anionic and cationic dyes. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*.2019. 14.<https://doi.org/10.1177/1558925019828194>

- [6] Diana Ciolacu, Cyrielle Rudaz, Mihai Vasilescu, Tatiana Budtova. Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release. *Carbohydrate Polymers*. 2016. 151, 392-400.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.084>.

# Conclusion générale

## Conclusion générale et perspectives

Dans la présente thèse quatre principales parties ont été réalisées :

En première partie, l'élaboration de notre matériau qui est à base de réseau de polymères interpénétrés, composé d'un biopolymère (la cellulose) et un polymère synthétique: le poly-hydroxy-éthyle méthacrylate (HEMA). Ces IPNs sont: (cellulose/ HEMA) et l'IPN (cellulose/ PVA).

L'hydrogel de cellulose est aussi élaboré seul en solution de NaOH, en étudiant l'influence des paramètres comme: température, temps de réticulation, taux de l'agent réticulant et concentration de la solution de cellulose. Cela nous a permis d'étudier les propriétés de l'hydrogel de cellulose pour démontrer l'amélioration qu'il a apporté pour notre matériau synthétique (PHEMA et PVA).

L'élaboration des matériaux de type IPN a été faite par deux méthodes : soit par réticulation séquencée, où l'hydrogel de cellulose est préparé en premier, puis gonflé dans une solution réactive du monomère HEMA et ce dernier est polymérisé et réticulé en présence de la cellulose, par photo-polymérisation, soit par la méthode in-situ (cas de l'IPN cellulose/ PVA), où les deux polymères sont réticulés en même temps, en solution, à différentes valeurs de température, en présence de l'épichlorohydrine, leur agent réticulant commun.

Ensuite, afin de confirmer l'obtention des structures désirées des IPN et des hydrogels, nous avons effectué la caractérisation de nos matériaux par différentes méthodes : le FTIR nous a permis de vérifier leur structure, la cinétique de gonflement dans une solution aqueuse et dans différents pH, afin de déterminer leur capacité d'absorption de molécules à faible masse molaire (eau, colorants), enfin par MEB pour déterminer leur morphologie.

Les résultats obtenus par gonflement dans une solution aqueuse montrent que la cellulose à un taux de gonflement important dans l'eau. Pour cela, son ajout au PHEMA améliore la propriété de gonflement de ce dernier dans l'eau et ceci leur permettra par la suite une bonne rétention d'un certain type de colorants. En effet, une augmentation de 40% est notée pour le matériau IPN (HC/ PHEMA).

La cinétique de gonflement dans différents pH a montré que le matériau gonfle plus dans un pH basique. C'est un paramètre qui favorise l'absorption du colorant dans ce milieu.

Les paramètres de synthèse comme la température, la durée de réticulation, le taux de l'agent réticulant et la concentration en masse de la cellulose ont une influence sur les propriétés de gonflement de l'hydrogel de cellulose dans une solution aqueuse.

En deuxième partie, afin de pouvoir bénéficier de notre matériau, nous avons choisis une application dans le domaine de la protection de l'environnement. Une utilisation d'actualité, qui est l'adsorption des colorants présents dans les eaux industrielles textiles, l'un des grands utilisateurs et pollueurs des eaux. Nous avons testé le comportement de nos matériaux avec quelques colorants de différents types : cationique (vert de malachite) et anionique (éosine Y). Pour déterminer les paramètres optimaux de l'absorption du colorant, nous avons étudié la cinétique d'absorption du colorant en variant quelques paramètres, telles que la concentration de la solution aqueuse de colorant et la température.

Les résultats d'absorption nous ont montré que notre matériau, l'IPN (cellulose/PHEMA) a une importante interaction avec le colorant cationique (vert de malachite) par contre il présente une faible rétention avec les colorants anioniques (éosine Y et orange de télon).

Par ailleurs, nous avons constaté que les paramètres : température, vitesse d'agitation, concentration de la solution de colorant, pH de la solution, temps de contact, composition et taux de l'agent réticulant de l'hydrogel influent sur la capacité d'absorption de nos matériaux IPN.

En plus, un essai de libération du Tubantin bleu a montré que seulement les IPN contenant le PVA qui peuvent être régénérés et donc réutilisés.

En dernière partie, nous avons effectué une modélisation moléculaire de différents systèmes, lors de l'élaboration de l'IPN et lors de l'absorption des colorants: (Hydrogel cellulose/ molécule d'HEMA) et (matériau IPN/ colorant). Cette étape nous permet de confirmer les résultats expérimentaux observés et déterminer les types d'interactions intermoléculaires entre le matériau IPN (HC/ PHEMA) et les molécules des colorants (vert de malachite et éosine Y).

Cette étude nous a montré que le type des interactions confirme les résultats expérimentaux. Les interactions sont fortes dans le système avec le colorant cationique (vert de malachite), tandis qu'elles sont faibles dans le cas du colorant anionique (éosine Y).

Le même résultat a été observé avec le système (Hydrogel cellulose/ molécule HEMA), les interactions sont plus fortes lorsque l'hydrogel de cellulose est faiblement réticulé.

Les types des interactions sont établis selon les distances intermoléculaires entre les atomes des constituants de chaque système. Ces distances sont calculées grâce au programme CHIMERA, alors que les modèles en 3D des systèmes sont élaborés avec AVOGADRO.

Ces résultats sont intéressants, car ils peuvent nous permettre de prédire théoriquement la sélectivité d'un matériau pour les colorants, en effectuant des modèles basés sur des calculs précis et des expériences de base, cela va nous épargner beaucoup de travail expérimental.

### **Contribution de ce travail**

Ajout d'un bio-polymère à un hydrogel à base de polymère synthétique sous forme de matériau IPN, qui résulte à une rétention de colorant plus importante, élaboration d'un hydrogel à base de cellulose.

### **Perspectives**

La combinaison de l'hydrogel de cellulose à d'autres polymères synthétiques pour améliorer leurs propriétés d'absorption, est intéressante et nécessite une bonne attention.

Tester la rétention d'autres colorants cationiques et anioniques par notre matériau IPN permet de compléter notre étude.

Utiliser la modélisation pour d'autres taux de réticulations de l'hydrogel de cellulose, d'autres compositions de nos matériaux IPN et d'autres colorants serait plus intéressante.

Ajouter d'autres caractérisations mécaniques pour l'étude de la possibilité de libération et régénération ferait une étude plus élargie.

## ملخص

في هذا البحث، نقوم بتجميع مواد مثل شبكات البوليمرات المتداخلة (IPN) على أساس البوليمرات الاصطناعية البوليمر الحيوي: السليلوز، وكحول بولي فينيل (PAV) وهيدروكسي إيثيل ميثاكريلات (HEMA) على التوالي، من أجل تحسين الخصائص الميكانيكية وتورم وامتصاص الصبغة. يتم توليف هيدروجيل القائم على السليلوز تحت ظروف مختلفة من درجات الحرارة وتركيز السليلوز والوقت ومعدل الارتباط المتشابك لاختيار المعلمات المثلى التي تعطي الهلاميات المائية الأكثر فعالية للتطبيق. يتم إنتاج IPNs بواسطة طريقة التوليف المتسلسلة باستخدام poly-HEMA وفي الموقع باستخدام PAV. يتم توصيف هذه الهلاميات المائية و IPNs من حركية التورم في محلول مائي، وتحليل FTIR، ومجهز المسح.

أظهر الاحتفاظ بالصبغة المباشرة المحددة للسليلوز (Tubantin blue GLL) بواسطة الأنظمة (IPN / الصبغة) أن معلمات درجة الحرارة، والتحرك، وتكوين IPN، ومعدل التشابك للهيدروجيل، ومدة الامتصاص، والتركيز، ودرجة الحموضة للصبغة المائية يؤثر المحلول على قدرة امتصاص الهلاميات المائية و IPNs. دراسة تغليف وإطلاق الدواء: يتم إجراء Levofloxacin بواسطة IPN على أساس السليلوز و PAV.

في الجزء الثاني من هذا العمل، بدأنا في تطوير مادة شبه IPN تعتمد على بوليمر طبيعي، و سليلوز خطي، وبوليمر صناعي متشابك، poly-HEMA، بتركيبات مختلفة. تميزت مادة S-IPN بالتحليل الطيفي FTIR، وتم إجراء دراسة حركية منتفخة في المحاليل المائية عند درجة حموضة مختلفة، وتمت مقارنة تورم S-IPN والبوليمرات البادنة، والتورم وفقاً لتكوين IPN hydrogel تدرس أيضاً. تم إجراء دراسة امتصاص نوعي مقارنة لثلاثة أصباغ مختلفة (أخضر الملايكة، ويوزين Y، وبرتقال تيلون)، موضحة بالنماذج النظرية التي تظهر التفاعلات في الأنظمة (IPN- / صبغ).

## Résumé

Dans ce travail de thèse nous synthétisons des matériaux de types réseaux de polymères interpénétrés (IPN) à base de bio-polymère et de polymères synthétiques: cellulose, poly-vinyl-alcool (PVA), poly (hydroxyéthyle méthacrylate) (HEMA) respectivement, afin d'optimiser les propriétés de gonflement et d'absorption de colorant. La synthèse de l'hydrogel à base de cellulose est faite sous différentes conditions de température, de concentration de la solution de cellulose, de la durée et du taux de réticulant pour choisir les paramètres optimaux donnant les hydrogels les plus efficaces pour l'application. Les IPNs sont élaborés par la méthode de synthèse séquencée avec le PHEMA et in-situ avec le PVA. La caractérisation de ces hydrogels et l'IPN est faite à partir de la cinétique de gonflement dans une solution aqueuse, de l'analyse par FTIR, ainsi que la microscopie à balayage (MEB). La rétention du colorant direct spécifique pour la cellulose (Tubantin bleu GLL) par les systèmes IPN a montré que les paramètres comme la température, la vitesse d'agitation, la composition des IPNs, le taux de réticulation des hydrogels, le temps de contact, la concentration et le pH de la solution aqueuse de colorant influent la capacité d'adsorption des hydrogels et des IPNs.



Dans une deuxième partie de ce travail nous procédons à l'élaboration d'un matériau IPN (cellulose/ PHEMA), avec différentes compositions. Une étude de la cinétique de gonflement dans des solutions aqueuses à des pH différents est réalisée. Les gonflements de l'IPN et des polymères de départ sont comparés, et le gonflement selon la composition de départ de l'IPN est aussi étudié. Une étude qualitative comparative d'absorption de trois différents colorants (vert de malachite, éosine Y et orange de télon) est faite, expliquée par des modèles théoriques qui permettent de mettre en évidence les types d'interactions dans les systèmes (IPN/ colorant).

## Abstract.

In this thesis work, we synthesize materials of the interpenetrating polymer network (IPN) type based on bio-polymer and synthetic polymers: cellulose, poly-vinyl alcohol (PAV) and hydroxy-ethyl-methacrylate (HEMA) respectively to optimize swelling and dye adsorption properties. The synthesis of the cellulose-based hydrogel is done under different conditions of temperature, cellulose concentration, duration and rate of crosslinking to choose the optimal parameters giving the most effective hydrogels for the application. The IPNs are produced by the sequenced synthesis method with poly-HEMA and in-situ with PAV. The characterization of these hydrogels and IPN is done by swelling kinetics, analysis by FTIR, and SEM. The retention of the direct dye specific for cellulose (Tubantin blue GLL) by the systems (IPN/dye) showed that the parameters of temperature, agitation, composition of the IPNs, rate of crosslinking of the hydrogels, time of contact, concentration and pH of the aqueous dye solution influence the adsorption capacity of hydrogels and IPNs. In a second part of this work, we begin the development of an IPN material (cellulose / poly-HEMA), with different compositions. A study of swelling kinetics in aqueous solutions at different pH is made, the swelling of the IPN and the starting polymers are compared, and the swelling according to the composition of the IPN is also studied. A comparative qualitative study of the adsorption of three different dyes (malachite green, eosin Y and telon orange) is made, explained by theoretical models which show the interactions types in the systems (IPN / dye).

## Article

# An Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Based on Cellulose, Applied to Remove Colorant Traces from the Water Medium: Electrostatic Interactions Analysis

Meriem Mihoub<sup>1</sup>, Salah Hamri<sup>1,2</sup>, Tewfik Bouchaour<sup>1</sup>, Marcel Popa<sup>3,4,\*</sup>, Dragos Marius Popa<sup>5</sup>, Lamia Bedjaoui Alachaher<sup>1</sup> and Mihaela Hamcerencu<sup>6</sup>

- <sup>1</sup> Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou BekrBelkaid, BP119, Tlemcen 13000, Algeria
- <sup>2</sup> Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC, BP 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl, PTAPC, Tlemcen 42004, Algeria
- <sup>3</sup> Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection “Cristofor Simionescu”, Department of Natural and Synthetic Polymers, “Gheorghe Asachi” Technical University, Bd. D. Mangeron, nr. 73, 700050 Iași, Romania
- <sup>4</sup> Academy of Romanian Scientists, Ilfov Str., nr. 3, Sector 5, 050045 București, Romania
- <sup>5</sup> Pharma Science, 100 Bd de L’Industrie, Candiac, QC J5R 1J1, Canada
- <sup>6</sup> CQFD Composites, 2 Rue du Maine, 68270 Wittenheim, France
- \* Correspondence: marpopa2001@yahoo.fr



**Citation:** Mihoub, M.; Hamri, S.; Bouchaour, T.; Popa, M.; Popa, D.M.; Bedjaoui Alachaher, L.; Hamcerencu, M. An Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Based on Cellulose, Applied to Remove Colorant Traces from the Water Medium: Electrostatic Interactions Analysis. *Polymers* **2022**, *14*, 5090. <https://doi.org/10.3390/polym14235090>

Academic Editor: Daniel P. Otto

Received: 11 November 2022

Accepted: 18 November 2022

Published: 23 November 2022

**Publisher’s Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** The main objective of this work was the removal of eosin Y and green malachite from an aqueous medium by using a cellulose-based biodegradable interpenetrated network (IPN). The IPN was obtained by the sequenced synthesis method. In the first step, cellulose was crosslinked with epichlorohydrin (ECH). In the second step, the obtained gels were swollen in a reactive mixture solution, which was based on the monomers 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA). After this, swelling equilibrium was reached through the gels’ exposition to UV radiation. An infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the bond stretching, which confirmed the IPN’s formation. The swelling kinetics in aqueous mediums with different pH values showed a high swelling at a basic pH value and a low response in neutral and acidic media. The IPNs showed an improvement in water uptake, compared to the networks based on PHEMA or cellulose. The IPN was used to remove dyes from the water. The results showed that a high percentage of green malachite was removed by the IPN in six minutes of contact time. The experimental results were confirmed by the docking/modeling method of the system (IPN/Dye). The different physical interactions between the IPN and the dyes’ molecules were investigated. The interactions of the hydrogen bonds with malachite green were stronger than those with eosin Y, which was in good agreement with the experimental results.

**Keywords:** IPN; cellulose; poly(2-hydroxy ethyl methacrylate); docking method; dye retention

## 1. Introduction

The synthetic dyes and molecules used by the textile industry are difficult to biodegrade under natural conditions, therefore, they seriously menace the eco-system since they contaminate tons of water every day [1–4]. The presence of these contaminants poses a colossal threat to the lives of humans and aquatic animals [5]. Other wastewater treatment techniques, such as biodegradation, have been reported to be ineffective in the removal of these recalcitrant molecules [6].

Recycling wastewaters is an industrial solution to reduce water pollution and to make it potable [7]. Among the developed methods, the absorption technique is both a physical

and chemical process [8,9]. Hydrogels are suitable materials to be used as pollutant adsorbents because they have a high capacity to absorb water and also to perform the selective diffusion of molecules such as dyes, catalysts, enzymes and active substances [10–12].

The first interpenetrating polymer network was obtained by Aylsworth and the term IPN was first given by Miller in 1960, in a scientific study about a polystyrene-based network [13]. An IPN is a polymer comprising two or more networks, which are at least partially interlaced at a molecular level, but which are not covalently bonded to each other. The network components cannot be separated unless the chemical bonds are broken [14–16].

In the present work, the IPN—which was based on two polymeric networks: cellulose and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)—was obtained through the sequenced synthesis method. Firstly, the cellulose was crosslinked by epichlorohydrin, whereas the 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was crosslinked by 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA), in the presence of the cellulose network. The chemical structure of HDDA was advantageous, firstly, because it has an aliphatic chain.

The molecular penetration of HDDA during crosslinking can be favorable, leading to a higher level of crosslinking. Secondly, HDDA gives hydrogels improved properties—such as thermal stability, structural uniformity and low surface areas with low pore volumes—that have an impact on the swelling ratio [17–19]. This crosslinker has been used in many scientific research articles [20–23] and the authors have found that it has a faster reaction kinetic, which leads to homogeneous and transparent networks. Furthermore, the chain length between the two acryl groups improves the flexibility of the network.

Donghee K. et al. [24] studied the influence of the type of crosslinking agents used on the morphology of the polymer particles produced by one-step seeded polymerization. They tested several crosslinking agents, such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA); allyl methacrylate (AMA); 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA); and trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA). They noted that the highest thermal stabilities of the polymeric networks (evaluated by TGA) were obtained when HDDA was used as a crosslinking agent. The order of the chain length between the two functional groups participating in the crosslinking was  $AMA < EGDMA < HDDA$ , and it was observed that the chemistry of the reactive groups and the chain length of the crosslinking agents affected the stability and the morphology of the particles.

Cellulose is a polysaccharide that comes from many abundant and renewable resources, making it ecological and sustainable [25]. This polysaccharide is a hydrophilic biopolymer, with a contact angle in the range of 20–30 degrees and its hydrogels can be easily prepared. However, it has a poor mechanical resistance, especially in very low or very high pH media. In order to improve it, PHEMA, a synthetic polymer with good mechanical properties, has been put forward and combined with cellulose to form an IPN [26,27].

Several studies on IPNs based on cellulose and polyacrylate/polymethacrylate [28–30] have shown that these materials have high toughness, high strength and good stability. These properties are not observed in the individual polymeric networks, because these ones are held together by physical interactions and permanent entanglements, such as hydrogen bonds.

Malachite green (MG), N-methylated diaminotriphenylmethane, is one of the most common dyes used in the textile industry. It has also been used as an effective anti-bacterial, anti-parasitical and anti-fungal agent. However, it can cause severe effects on the nervous system, liver, brain and kidneys [31]. Due to its negative environmental impact and its carcinogenic effects on mammalian cells, there is a significant interest in developing a new material to remove this dye from water.

Eosin Y is one of the xanthenes dyes. It is a heterocyclic compound containing bromine atoms and a single carboxyl group. It is a water-soluble dye and is presented as a red crystalline powder and it is frequently used in textile dyeing and ink manufacturing. Eosin Y is widely used in biological research and in the pharmaceutical and textile industries because of its strong dyeing properties and its bright color. Eosin Y can biologically degrade

once in contact with the environment and can, thus, become toxic to insects. Because of its good water solubility, it also has a significant and negative impact on aquatic life [32].

These two dyes are still largely used in the textile industry, meaning that the wastewater after industrial production is a mixture of dyes and water. Unfortunately, the elimination of the wastewater often occurs through discharge into rivers and other effluents. This was our first motivation for treating the water contaminated by these dyes.

Therefore, the obtained IPN was used to remove the malachite green (the cationic dye) and eosin Y (the anionic dye) from the water.

Many research papers have reported using of different types of hydrogels for dye removal from water [33]. The interaction between dyes and polymers is considered as a critical aspect of this because the attraction between the atoms of the polymers and dyes is responsible for the amount of dye that is retained. In this work, a simulation method based on the molecular docking technique was applied to find the interaction types and to understand the interactions in the polymer/dye system. This simulation method is largely used in the field of biology to explain the interaction between ligands and enzymes [34]. In a previous research article [35], the crosslinked PHEMA-co-HDDA was used for the removal of eosin Y and green malachite pollutants. According to the obtained results, this network showed a low absorption capacity for eosin Y and a high absorption capacity for green malachite. The docking method was applied to analyze these interactions between IPN and dye in the system.

In this work, IPNs based on cellulose and PHEMA were synthesized. The chosen and used pollutants were malachite green and eosin Y.

Cellulose was chosen for its quality of being a biodegradable material and, thus, it complies with the current environmental laws. In addition, it has a high water swelling degree, which allows a better diffusion of dye molecules through the polymeric network. The first results showed a remarkably high absorption of malachite green but a low absorption of eosin Y.

Avogadro software was used to draw the three-dimensional (3D) molecular structure. The energy of the system was minimized to obtain a stable state and then the IPN/dye system was treated using AutoDock Vina to find a stable conformation of the system. UCSF Chimera software was used to measure the distances between the macromolecules of the IPN and dyes (oxygen, hydrogen, bromine and nitrogen). These distances allowed us to determine the interaction's nature and type, namely whether it was strong, medium and/or weak.

This study allowed us to compare the retention of anionic and cationic dyes, which made it possible to establish which dye presents the best interaction with IPNs and, therefore, to establish which IPN is a better absorbent [36]. The presence of cellulose in the IPN enhanced the absorption of malachite green cations. The dye solution becomes colorless and the model simulation showed a strong hydrogen-bond type interaction. Compared to malachite green, eosin Y was poorly adsorbed by the IPN. This simulation showed the weak interactions between the IPN and the eosin Y anions, which is explained by the longer inter-atomic distances.

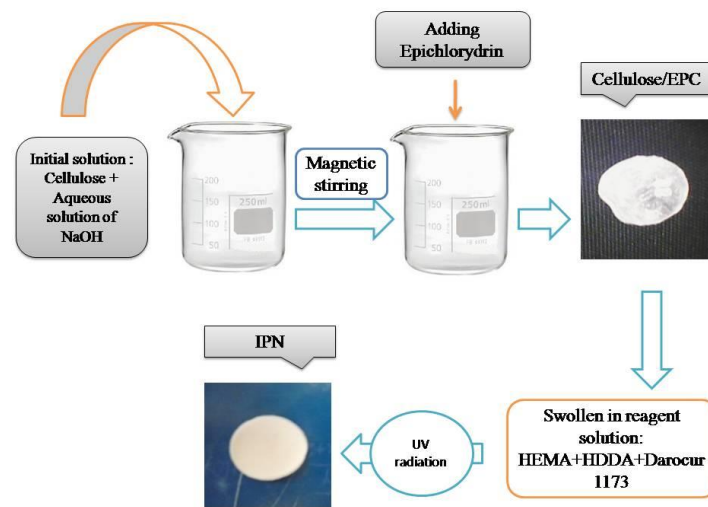
## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

$\alpha$ -Cellulose (powder); epichlorohydrin (ECH); eosin Y, malachite green; and the 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer, exhibiting a purity of 97% (all from Sigma-Aldrich), were used as received, without any purification. The 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) monomer, with a purity of 98%, was supplied by Cray Valley (France) and 2-hydroxy-2-methyl-16-phenylpropane-1 (Darocur 1173) was received from Ciba-Geigy.

### 2.2. Synthesis of IPN

The IPN based on cellulose/PHEMA was obtained through the sequenced synthesis method, in two steps, according to the experimental protocol shown in Figure 1.

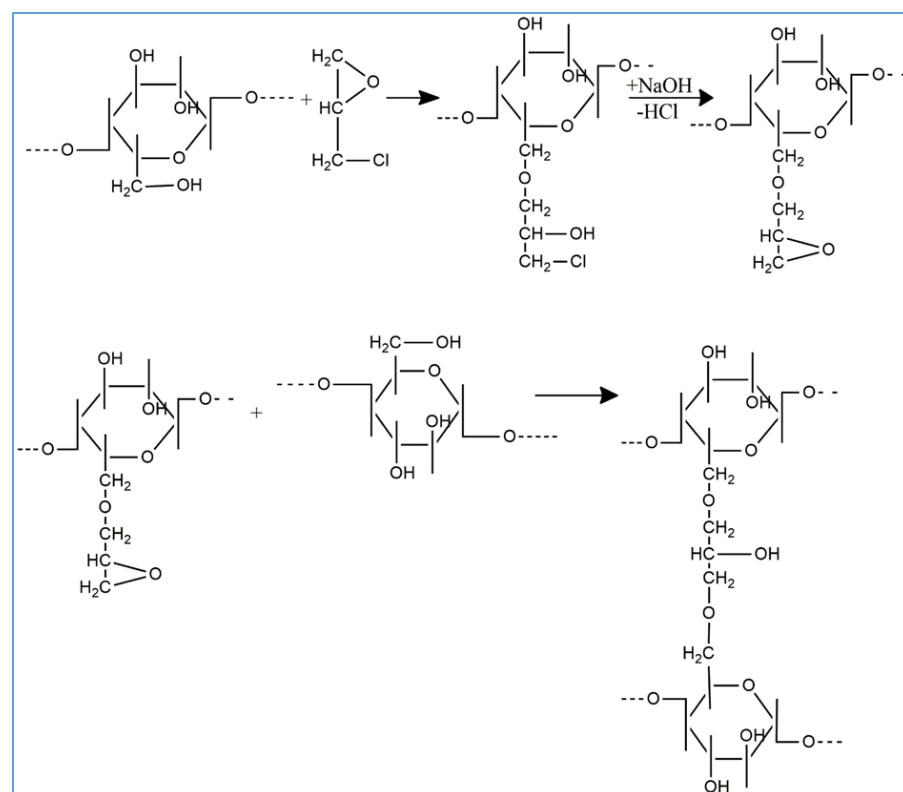


**Figure 1.** Schematic illustration of the elaboration steps of the cellulose- and PHEMA-based IPN.

First, a cellulose solution (200 g) was prepared from 5% (*w/w*) of cellulose, 18% (*w/w*) NaOH (12M) [37] and 77% (*w/w*) distilled water.

The cellulose powder was suspended in 77 mL of water (quantity necessary to ensure the desired concentration of the suspension), which was left to swell for 2 h, at 5 °C. A separate aqueous solution of NaOH was obtained at a concentration of 18% (*w/w*). The two solutions were then mixed using magnetic stirring, for 1 h, until a homogeneous solution was obtained.

Figure 2 shows the first stage of obtaining the IPN, respectively the scheme of the cellulose crosslinking reaction with ECH in the presence of NaOH.

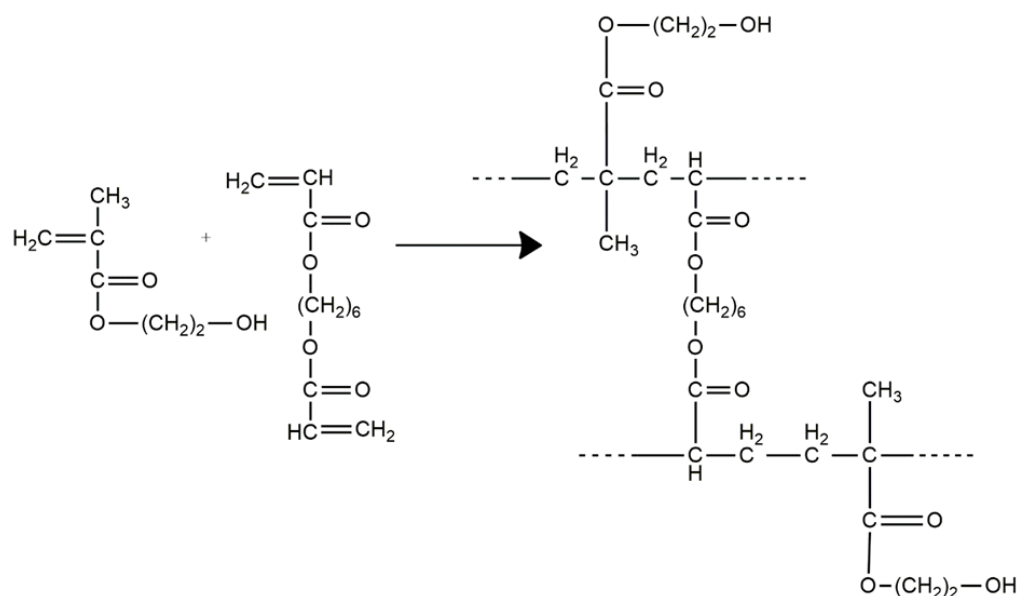


**Figure 2.** Schematic representation of cellulose crosslinking by ECH.

Four different amounts of epichlorohydrin (ECH) were added to cellulose solution of the same weight (50 g), to obtain different weight ratios of the crosslinking agent to cellulose (1%, 7%, 10% and 15%). The obtained solutions were then stirred magnetically for 48 h to obtain the gel. The gel was washed several times with distilled water to remove all the NaOH traces and the excess ECH, until pH values of washing waters were constant. After filtration, hydrogels were put into cylindrical Teflon molds and heated for 24 h, at a temperature of 80 °C, to remove all the water [38]. After drying, opaque hydrogels in disk shape, with a diameter of 18 mm and a thickness of 0.2 mm, were obtained.

Then, the hydrogels (approximately 0.2 g) were immersed in a beaker containing 2 g of crosslinking solution, composed of weight fractions of 99.4% HEMA monomer, 0.1% HDDA as crosslinker and 0.5% Darocur as photoinitiator, at room temperature. The hydrogels were left in the solution until the swollen equilibrium was reached. Then, they were removed, wiped on their surface with filter paper and, finally, were put under UV radiation for 1 h. Thus, the HEMA monomers were crosslinked by photo-polymerization, in the presence of cellulose network.

Figure 3 schematically represents the photochemically initiated crosslinking reaction of HEMA by radical copolymerization with HDDA.



**Figure 3.** Schematic representation of HEMA crosslinking by HDDA.

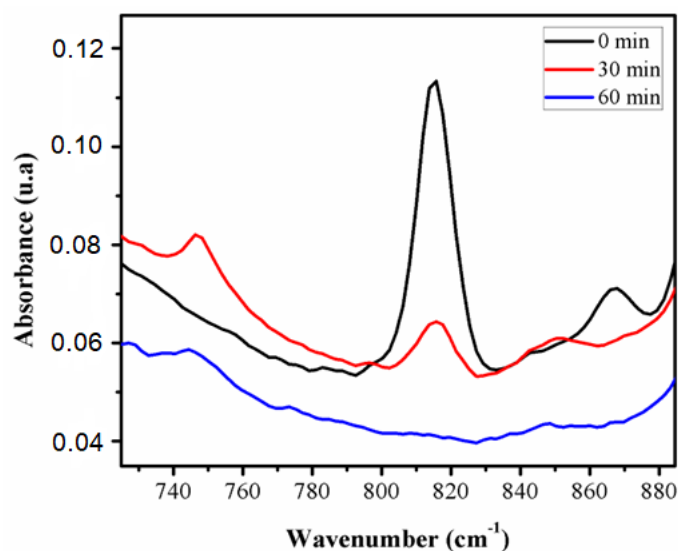
Four IPNs were prepared (noted as a, b, c and d) with different ratios (of epichlorohydrin and HEMA), as they are presented in Table 1.

**Table 1.** Experimental plan for obtaining IPNs based on cellulose and PHEMA \*.

Sample	ECH (w %) (Compared to Cellulose *)	HEMA ** (w %) (Compared to Cellulose Hydrogel)
N <sub>c</sub>	7	0
N <sub>PHEMA</sub>	0	100
IPN <sub>a</sub>	1	300
IPN <sub>b</sub>	7	200
IPN <sub>c</sub>	10	130
IPN <sub>d</sub>	15	100

\* The cellulose concentration was fixed for all the samples' preparations at 5%; \*\* The HDDA rate was kept constant, with a weight ratio of 0.1, compared to HEMA reactive solution.

FTIR spectroscopy was used to establish the necessary duration of photo-crosslinking. At different reaction times, the decrease in the absorbance of the specific band ( $\nu = 815 \text{ cm}^{-1}$ ) of the double bond  $-\text{C} = \text{C}-$  (which was due to the presence of the acrylate groups of the cross-linker and HEMA) was measured (Figure 4). The FTIR kinetic was obtained by analyzing the samples of the cellulose hydrogels swollen in HEMA solution, while it was photo-polymerized at the following time points: before polymerization, after 30 min, after 1 h, and stopped when the  $\text{C} = \text{C}$  bond almost disappeared.



**Figure 4.** Time evolution of the acrylate double bond absorbance present in the reactive mixture under photo-polymerization.

We observed that after half an hour the absorption decreased and after 1 h it nearly disappeared, confirming the consumption of unsaturated bonds by the polymerization, and, therefore, the IPN's formation [39]. Consequently, all four IPN's were obtained at the established duration of photo-polymerization of 1 h.

### 2.3. FTIR Spectroscopy Characterization

The FTIR spectra of solid samples placed on NaCl plate were recorded within the  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  range, with the resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ , and the number of scans was set to 16. All spectra were recorded at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . The samples were analyzed at initial time by infrared spectroscopy (Perkin Elmer 2000 FTIR model, transmission mode) [40].

### 2.4. Swelling Measurement

Pre-weighed, dried IPN samples were immersed in aqueous media with different pH values, or in HEMA reagent solution (HEMA, 99.4%; HDDA- 0.1%; and Darocour  $-0.5\%$ ), at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . The ratio between the volume of aqueous media (HEMA reagent solution) and the weight of sample was 10/1 ( $v/w$ ): hydrogel samples were 0.40 g to 0.80 in weight. At precise time intervals, IPNs were weighed after removing excess of solvent from the sample's surface with super-absorbent tissue paper, until there was no change in IPN weight [41,42]. By the swelling of cellulose hydrogels in HEMA reagent solution and the swelling of IPNs, PHEMA and cellulose hydrogels in aqueous medium of different pH values were determined.

The swelling ratio was calculated using Equation (1), as follows:

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \left( \frac{W_s - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (1)$$

where,  $W_s$  and  $W_d$  are the weight of swollen and dried polymer, respectively. Swelling measurements were repeated three times to confirm the results [43].

### 2.5. Dye Retention Measurement

To examine the retention of dyes by the IPN, colored aqueous solutions of malachite green and eosin Y were prepared, in which the IPNs were immersed and the absorption kinetic was studied using UV-Visible spectrophotometer. The IPN hydrogel weight was 0.5 g. The concentrations of malachite green dye solution and eosin Y dye solution were 0.005 mg/mL and 0.003 mg/mL, respectively. The absorption was studied in neutral pH solutions. The spectra were obtained using a double beam Varian Cary (Cary 100) spectrophotometer. Approximately 3 mL solutions were taken at different time points and added to a quartz bowl, and the absorbance values were recorded.

### 2.6. Scanning Electron Microscopy

IPNs were characterized by scanning electron microscopy (SEM) to determine their surface morphology. They were dried, metalized with gold using a spray deposition device, and analyzed using a HITACHI SU 1510 electron microscope (Hitachi SU-1510, Hitachi Company, Chiyoda City, Tokyo, Japan).

## 3. Molecular Modeling of the System—Theoretical Section

### 3.1. Model Description

To model the IPN synthesis process, the HEMA was represented by one molecule; however, the cellulose network was made of two chains—each one contained six monomers of anhydroglucose (AGU) and the chains were bonded by the epichlorohydrin (ECH) molecules.

At a low degree of cellulose crosslinking, with 1% of ECH, two epichlorohydrin molecules were represented. At 15% of ECH, five ECH molecules between the two cellulose chains were represented. The number of ECH molecules were hypothetically proposed as follows: 02 ECH molecules for a non-dense network and 05 ECH molecules for a dense network.

To simulate the dye retention, the models of the system's IPN/dye molecule were considered. The IPN model contained two networks: the PHEMA and the cellulose network.

The PHEMA network was made of two chains, each composed of seven HEMA repeated units for each and of three HDDA molecules as crosslinkers. It was assumed that the number of chains and molecules represented an approach of the studied IPNs, however, the purpose of the modeling was not for a quantitative analysis. The goal was to see how chemical functions, such as -OH, react in the system (hydrogel/dye) by forming hydrogen or other bonds—it was an atomic simulation.

The cellulose network was described in the elaboration model, as it was an original model that was created in our laboratory.

The dyes'—malachite green and eosin Y—molecules were represented in three dimensions.

### 3.2. Software

Computer software was used for the following three steps: drawing the molecules, the docking analysis and the distance calculation. These steps are described below.

Avogadro software (version 8.0) was used to draw/design the molecular models of the polymers network; the monomer and the dye molecules; the PHEMA and cellulose hydrogels; the IPN; HEMA; and malachite green and eosin Y. It minimized the energy of each model before investigating the docking modeling. For the geometric optimization, the universal force field (UFF) was used, with steps by update equal to four. The algorithm used was the steepest descent method. The output simulation implied eight conformations and the best conformation of each hydrogel/dye system was illustrated based on their energy. The Auto Dock Vina software version 1.5.6 was used to analyze the IPN/dye complexes and presented many conformations of the dye. The dye molecule was considered as flexible

while the receptor was kept rigid during docking. Almost all the docking programs have adopted this methodology, such as Auto Dock—which incorporates Monte Carlo-simulated annealing—and evolutionary, genetic and Lamarckian genetic algorithm methods—which model the ligand flexibility, while keeping the receptor rigid [44].

UCSF Chimera software (version 1.5.3) was used to measure the inter-atomic distances between the atoms of the system.

#### 4. Results and Discussion

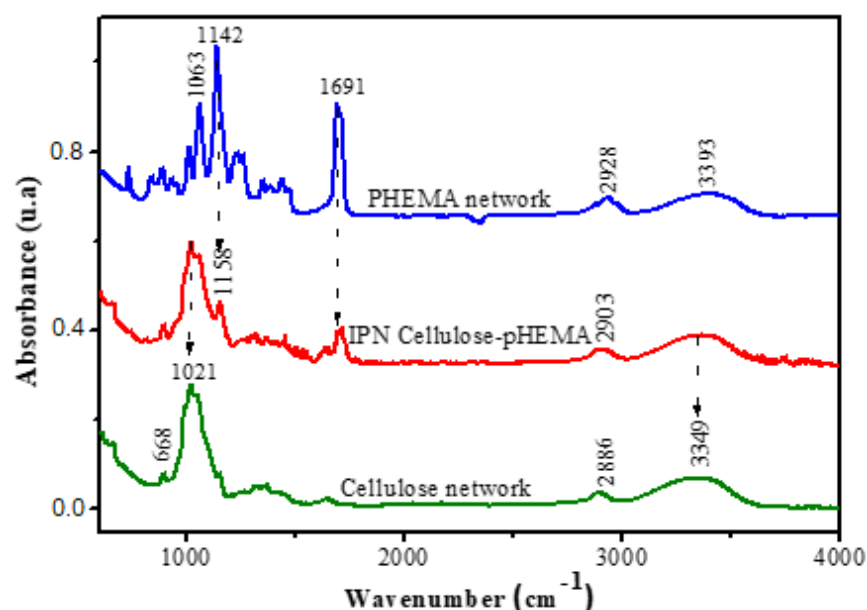
It is well known that the majority of polysaccharides are characterized in their dry state by the rigidity of their chains; therefore, their networks, which are made by covalent bonds, must be even more rigid. In general, polyacrylates are rigid polymers, but HEMA is an exception due to the larger size of its substituent (-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), which slightly increases the flexibility of its chains; therefore, PHEMA is used for applications in ophthalmology, e.g., in contact lens production. On the other hand, the covalent networks based on PHEMA are rigid structures, with important mechanical properties.

Cellulose hydrogels are quite fragile and easily fractured upon compression, according to the literature. However, the crosslinked PHEMA is not fragile but can be broken by applying pressure. Numerous articles on cellulose- and acrylate-based IPNs [45–48] report that the mechanical properties of cellulose could be significantly improved by introducing the acrylic polymer. The same effect was observed for the obtained IPNs in this study, as the IPN became very rigid and could not be broken easily. The more PHEMA the IPN contains, the more hard and rigid it becomes, and it has a low swelling equilibrium ratio, probably because the density of its network makes the diffusion of water molecules difficult.

Another observation made in this study was that the single cellulose and PHEMA networks shrink at the same high pH, while the IPN (cellulose/PHEMA) keeps its original shape intact in alkaline pH, thus, indirectly confirming that IPNs have a better mechanical resistance, compared to single polymer networks.

##### 4.1. Structural Characterization of IPNs

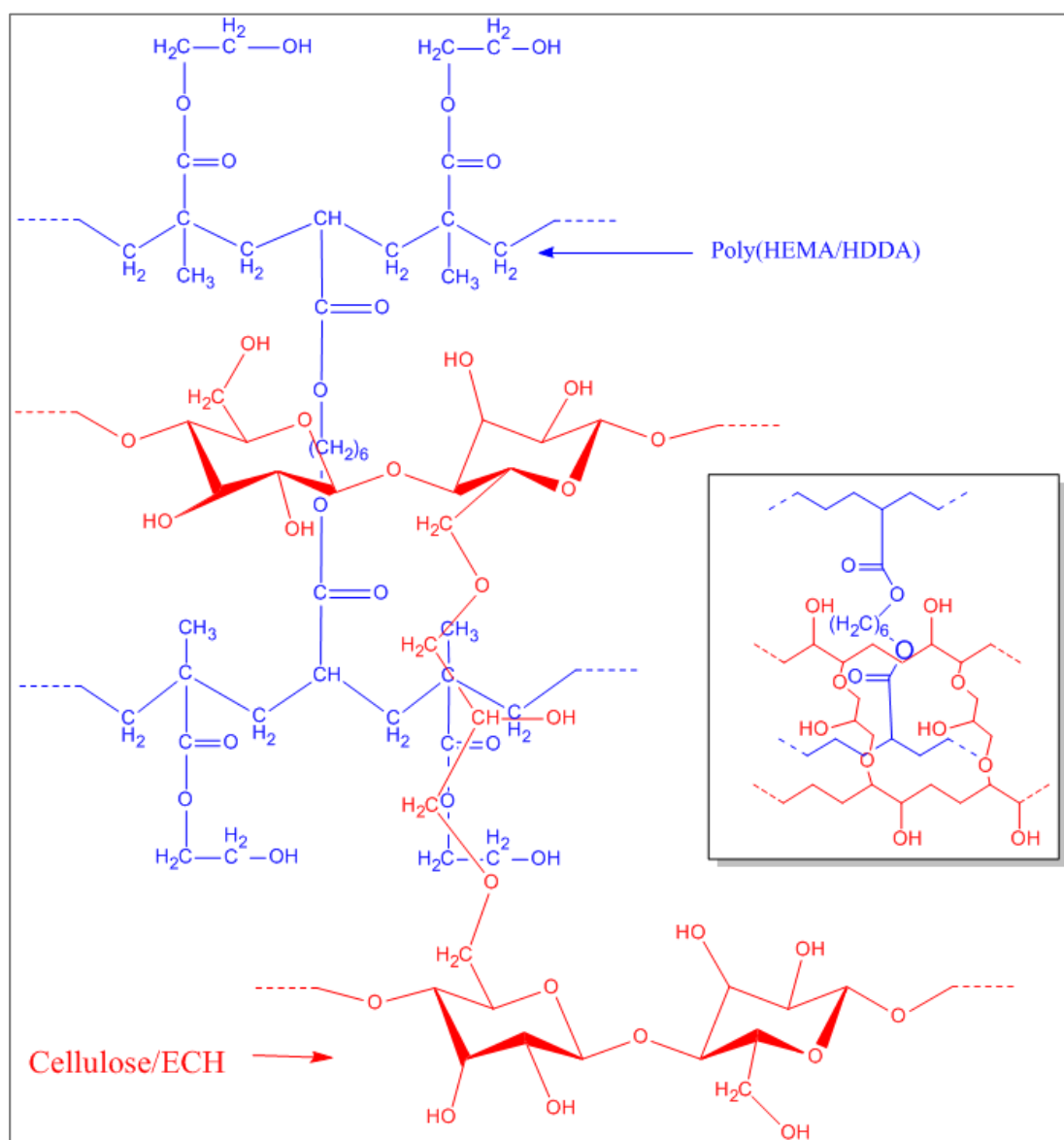
The obtained IPNs were characterized from a structural point of view by FTIR spectroscopy (Figure 5).



**Figure 5.** FTIR spectra comparing cellulose hydrogel, PHEMA hydrogel and IPN<sub>b</sub> (cellulose/PHEMA, 10/90, ECH = 7%).

An absorption band at  $668\text{ cm}^{-1}$  specific to  $-\text{OH}$  groups and a wide absorption band in the range of  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  (also attributable to hydroxyl groups) were observed. Furthermore, the absorption band at  $1021\text{ cm}^{-1}$  (in the spectrum of the hydrogel that was based only on the polysaccharide) was slightly displaced in the spectrum of the cellulose–PHEMA network. The evidence of these absorption bands in the spectra proved the presence of cellulose in the IPN.

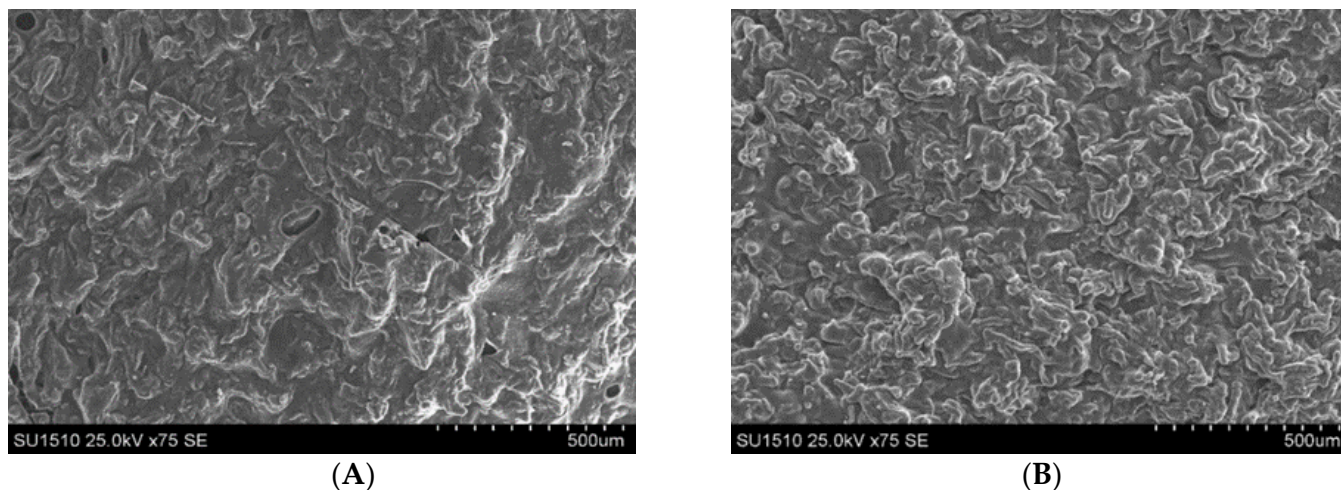
On the other hand, in the spectrum of the hydrogel based on PHEMA, as well as in the spectrum of the IPN, the absorption band attributed to the  $-\text{C}=\text{O}$  bond ( $1691\text{ cm}^{-1}$ ) was observed. This bond is explained by the presence of the ester moiety of HEMA and the HDDA. Additionally, those attributable to the  $-\text{CO}-$  bond ( $1142$ , slightly displaced towards  $1158$  in the IPN spectrum), as well as the peak located at  $1063\text{ cm}^{-1}$ , proved once again that the natural polymer (cellulose), as well as the synthetic polymer (PHEMA), were found in the composition of the IPN. Based on this, a schematic structure of the network was proposed, as shown in Figure 6.



**Figure 6.** Schematic structure of an IPN based on cellulose and PHEMA, obtained by sequential crosslinking.

#### 4.2. Morphology of the IPNs

The morphology of two IPN networks was highlighted by scanning electron microscopy. It can be stated that the morphology of IPNc (Figure 7A) was less compact than that of IPNb, although the polysaccharide network had a higher crosslinking density, caused by the higher amount of EPC used (10% compared to cellulose).



**Figure 7.** SEM micrographs—comparison of the morphology of IPNc (A) and IPNb (B).

However, the use of a larger amount of HEMA (accompanied by HDDA)—in a proportion of 200%, compared to cellulose—led to a much more crosslinked structure (IPNb) as a whole. This effect was due to the greater amount of the HEMA-based network that interpenetrated the polysaccharide network. Its morphology was more compact, compared to IPNc. This explanation is supported by the value of the degree of swelling at equilibrium—of 273% for the IPNc—which was obviously higher than the value corresponding to IPNb (approx. 115%).

This difference was the result of a higher proportion of cellulose, with higher hydrophilicity, in the composition of the IPN, on the one hand, and, on the other hand, it was obviously due to the higher crosslinking density of IPNb, which correlated with the lower overall hydrophilicity of it as a result of the high amount of synthetic polymer.

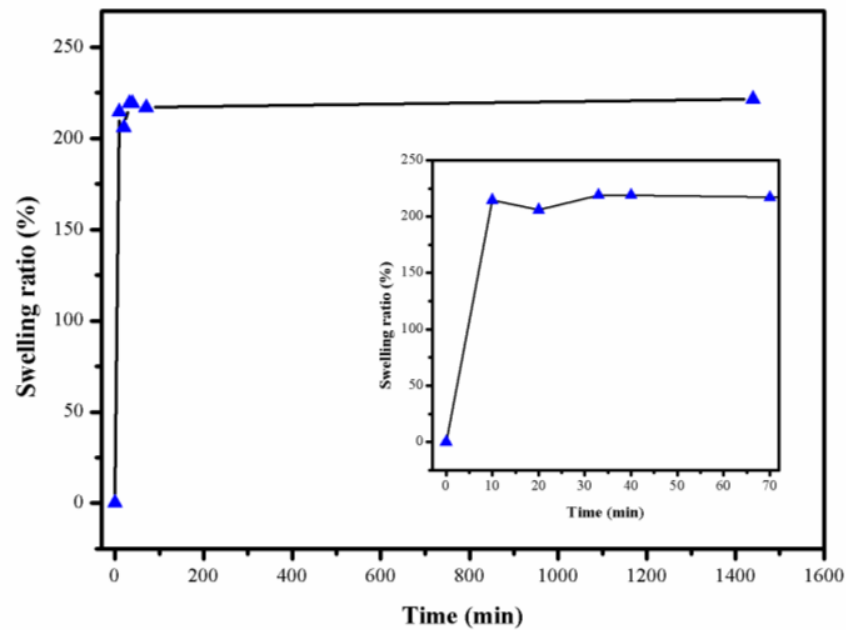
#### 4.3. Behavior of Networks Based on Cellulose in Different Mediums

##### 4.3.1. Cellulose Network Swelling in the HEMA Monomer

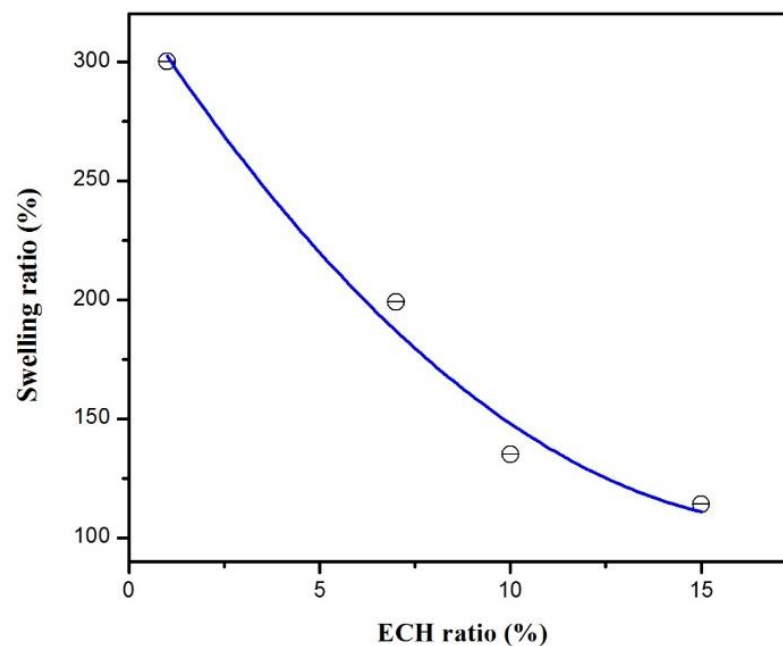
As previously specified, the hydrogel was obtained, initially, based only on cellulose crosslinked with ECH, which was then swollen in the solution containing the components that ensured the crosslinking with the formation of the IPN (monomer, crosslinker and photo-initiator), and then subjected it to photo-crosslinking. Consequently, the ability of this hydrogel to swell in the mixture of monomers, which was used for the crosslinking in the second step, was important because it was necessary to ensure the penetration of the components into the network in a uniform way, thus ensuring the formation of a uniform and homogeneous network. The swelling kinetics for a gel based on cellulose crosslinked with 7% ECH, in a monomer solution (HEMA, HDDA and Darocour), is presented in Figure 8.

As we can see, the swelling equilibrium was practically reached after ten minutes. Even if the network swelled quickly (i.e., it only took 10 min to achieve the equilibrium), their shape remained the same, which indicated its stability in this medium.

The increase in the ECH percentage from 1% to 15% decreased the uptake of the reagent solution of HEMA from 300% to 120%, as shown on Figure 9.

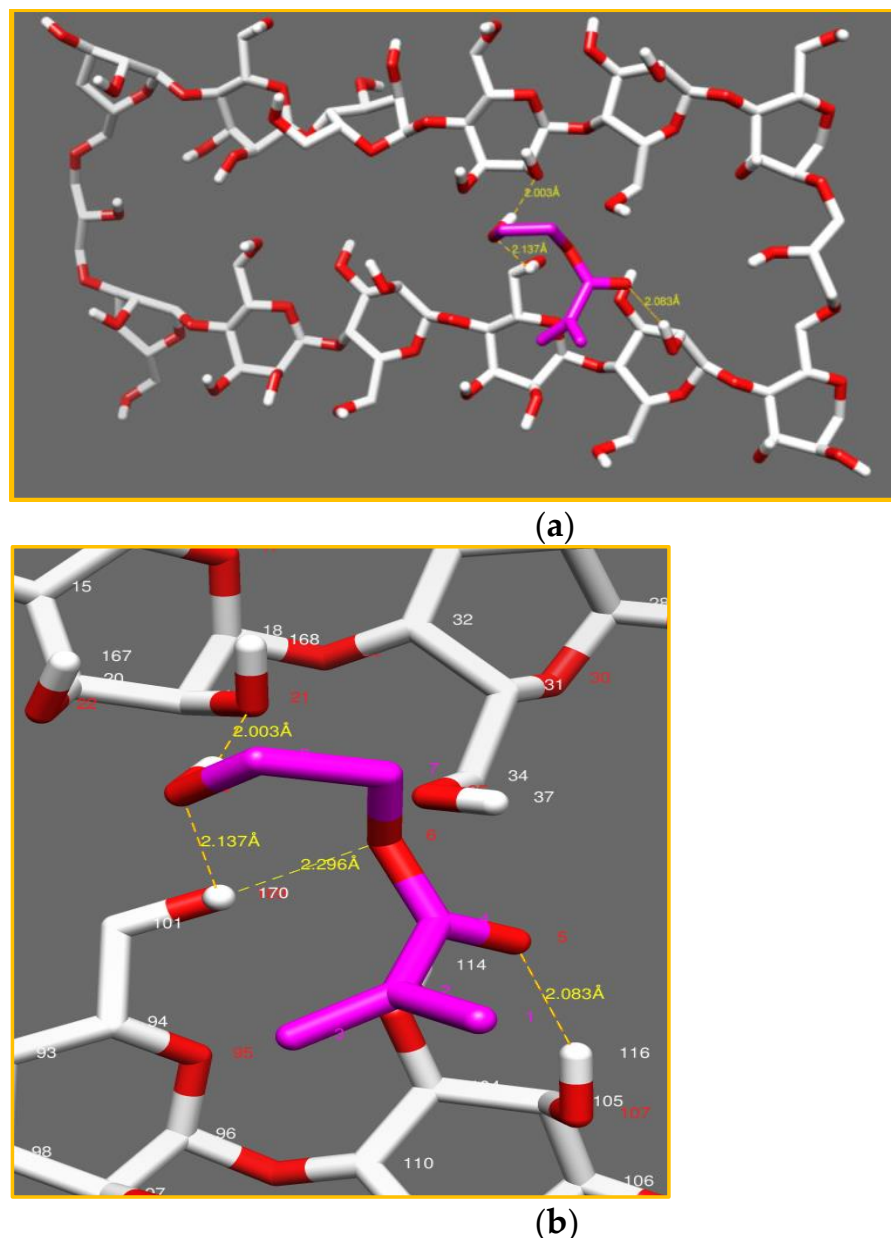


**Figure 8.** Swelling kinetics of the dried hydrogel cellulose (ECH 7%) in HEMA reagent solution (HEMA, 0.1 HDDA, and Darocur) at  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The inner plot shows aggrandizement for time intervals: 0 to 70 min.



**Figure 9.** Swelling equilibrium of cellulose hydrogels with different ECH ratio in HEMA reagent solution.

Obviously, this effect was due to the increase in the density of the network as the rate of crosslinking increased, which caused the size of the meshes to decrease and reduced the rate and amount of the reactive solution that penetrated the hydrogel. Therefore, cellulose hydrogels absorb different amounts of the reagent solution containing 99.4% of HEMA monomer, depending on the amount of initial ECH. To explain this result, two models were studied according to the crosslinking degree of cellulose (1% and 15% of ECH), as shown in Figures 9 and 10, respectively.



**Figure 10.** Conformational study of the model (cellulose network/HEMA monomer) with (ECH 1%) (a). Aggrandizement of interactions (b).

These interactions between the hydrogen and oxygen atoms of the system were classified according to the distances between the cited atoms, as follows: the inter-atomic distances between 2.5 and 3.1 Å were considered strong interactions, those between 3.1 and 3.55 Å were classified as medium interactions and very weak or absent interactions for distances greater than 3.55 Å [49].

#### Model 1: Cellulose Crosslinked with 1% ECH

In Model 1, shown in Figure 10a, strong interactions were noted (as mentioned in Table 2), first, between (O<sub>21</sub>) of cellulose and (H<sub>10</sub>) of the HEMA monomer and, second, between (O<sub>5</sub>, O<sub>6</sub>, O<sub>9</sub>) of the HEMA monomer and (H<sub>116</sub>, H<sub>170</sub>, H<sub>170</sub>) of the cellulose network with inter-atomic distances of 2.08 Å, 2.29 Å and 2.13 Å, respectively, see Figure 10b.

**Table 2.** Interactions in the system—cellulose hydrogel/HEMA monomer (ECH = 1%).

Bond	Number	Distance (Å)	Type	Nature
O . . . . . H	03	2.00	Hydrogen bond	Strong
		2.13	Hydrogen bond	Strong
		2.08	Hydrogen bond	Strong

The strong interactions explain the diffusion of the HEMA and HDDA monomers in the cellulose networks with a very high percentage and a high swelling degree (300%), as shown in Table 1 (IPN<sub>a</sub>)

At low a crosslinking degree, the -OH functions of the cellulose had a strong interaction with a large number of the HEMA monomer molecules [50].

#### Model 2: Cellulose Crosslinked with 15% ECH

In Model 2, shown in Figure 11a, strong interactions were noted (as mentioned in Table 3) between O<sub>5</sub>, O<sub>6</sub> of the HEMA monomer and H<sub>284</sub>, H<sub>142</sub> of the cellulose network, with inter-atomic distances of 2.32 Å and 2.98 Å, respectively.

**Table 3.** Interactions in the system of cellulose hydrogel/HEMA monomer (ECH = 15%).

Bond	Number	Distance (Å)	Type	Nature
O . . . . . H	07	2.32	Hydrogen bond	Strong
		2.98	Hydrogen bond	Strong
		3.26	Hydrogen bond	Medium
		3.34	Hydrogen bond	Medium
		3.49	Hydrogen bond	Medium
		3.58	Hydrogen bond	Weak
		3.70	Hydrogen bond	Weak

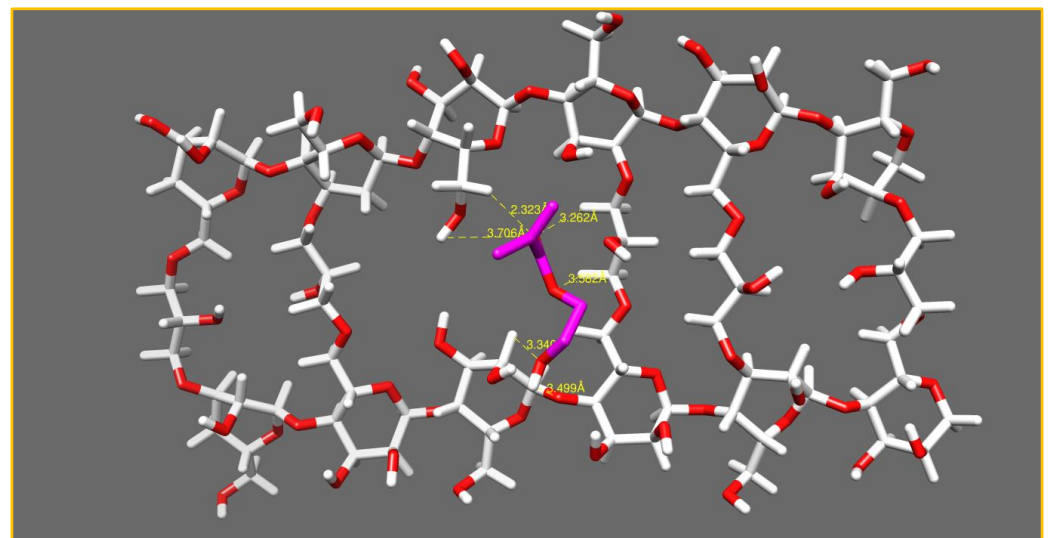
Medium interactions were noted between O<sub>5</sub>, O<sub>9</sub> of HEMA and H<sub>260</sub>, H<sub>113</sub> of the cellulose network, with inter-atomic distances of 3.26 Å and 3.34 Å, respectively, and also between O<sub>128</sub> of the cellulose and H<sub>10</sub> of the HEMA monomer, with an inter-atomic distance of 3.49 Å. A very weak interaction between O<sub>6</sub>, O<sub>5</sub> of HEMA and H<sub>263</sub>, H<sub>293</sub> of the cellulose network, with inter atomic distances of 3.58 Å and 3.70 Å, respectively, was noted, see Figure 11b.

The medium and the weak interactions explained the weaker diffusion and, thus, the lower quantity of HEMA that penetrated the network. As a result, a swelling ratio of 100% of the HEMA monomer, which was a lower percentage compared to the cellulose network (300%).

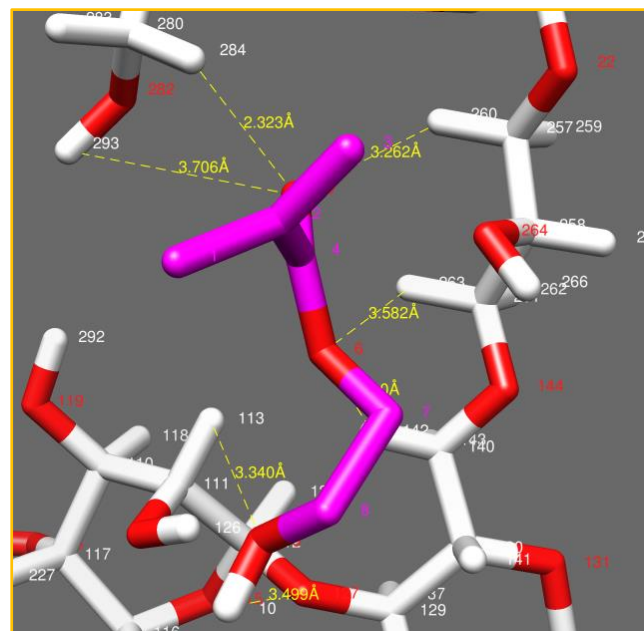
#### 4.3.2. IPN's Swelling in Aqueous Media

The behavior of hydrogels in water is very important for the application of these materials as decontaminants because their ability to swell in aqueous media is crucial for retaining the diffusion of ions in the network. The kinetics of the swelling in water of a hydrogel based on cellulose and on PHEMA were studied along with IPN<sub>b</sub>. Figure 12 shows the evolution in time of the degree of swelling of these three hydrogels.

The shape of the curves is typical for hydrogels, characterized by a rapid swelling during the first 200 min, followed by a slower evolution until equilibrium is achieved. As expected, the network based on cellulose swelled more quickly and strongly, given the very hydrophilic character of this polysaccharide. Equilibrium was reached after 1500 min and the maximum degree of swelling reached the value of 558%. These values were in agreement with the literature, where it was reported that the swelling ratio for these types of hydrogels tend to be 450% to 1000% [51].



(a)



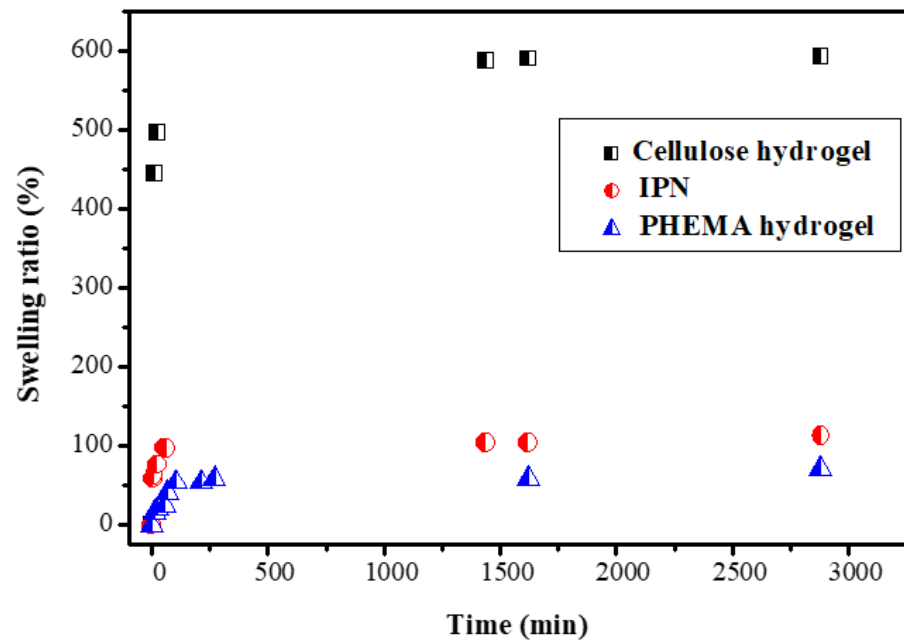
(b)

**Figure 11.** Conformational study of the model (cellulose network/HEMA monomer) with (ECH 15%) (a). Aggrandizement of interactions (b).

The lowest degree of swelling was achieved by the network based on PHEMA. In this case, the high rigidity of the segments of the chains between the two nodes of the network of the acrylic polymer, as well as its higher hydrophobicity compared to cellulose, was responsible for this low value (approximately 80%) at equilibrium.

The IPN showed intermediate values for the swelling rate (approximately 115%), which were higher than those characteristic of the network based on PHEMA. These results were in agreement with the literature [51]. On the other hand, PHEMA improved the mechanical properties of the cellulose hydrogel and made it more resistant to high pH values. This was due to the presence of the more hydrophilic polysaccharide, which interpenetrated the PHEMA network. However, the values of the swelling rate were not too high because the crosslinking density of the IPN was higher, as compared to that of the cellulose network and even of the PHEMA network.

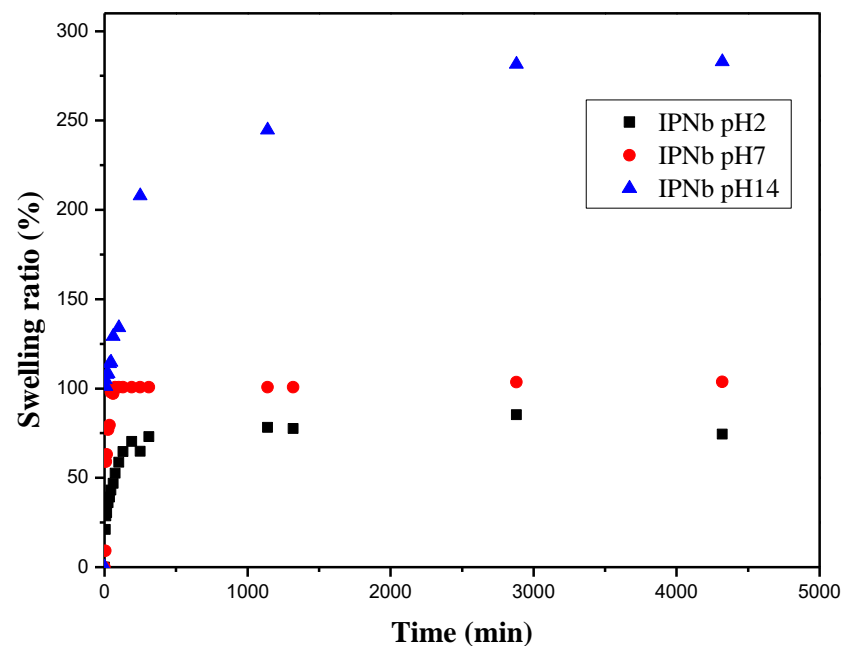
Often, the rate of swelling of these networks depends on the pH of the medium. Of course, it also depends on the chemical structure of the polymer(s) that constitute the network.



**Figure 12.** Swelling kinetic in water medium of the IPN<sub>b</sub> (ECH 7% and HEMA 200%), cellulose (ECH 7%) and PHEMA hydrogels.

#### 4.3.3. Swelling Behavior of IPN<sub>b</sub> in Different pH Values

To study the influence of the pH on swelling, the IPN<sub>b</sub> sample was chosen. The swelling kinetics of this IPN in different pH media, at room temperature, are presented in Figure 13.



**Figure 13.** Swelling kinetics of the IPN<sub>b</sub> with ECH 7% and HEMA 200%, in aqueous media of different values of pH.

It was observed that in acidic (pH = 2.3) and neutral pH media, the swelling rate was not very high (the maximum value was approximately 80% in acidic pH and 115% in the neutral medium), and reached equilibrium after 500 min. On the other hand, in a strongly basic medium, the rate of swelling increased rapidly with time and reached equilibrium after 72 h. Its equilibrium value was approximately 285%.

If we take into consideration the structure of the IPN, we can see that there are non-ionizable groups, therefore, the hydrogel, as it is, cannot present a pH-sensitive character. However, the results showed, all the same, a different behavior in an acid medium compared to a basic medium. The only plausible explanation for this is that the structure of the IPN contained ester-type groups, either in the HEMA or in the crosslinker (HDDA). In a strongly acidic (pH = 2.3) or strongly basic (pH = 13.8) medium, these groups partially hydrolyze. In an acidic medium, the groups which appear are acidic. Consequently, strong hydrogen bonds are formed between these groups, which makes it more difficult for water to penetrate into the pores of the network and, therefore, the swelling rate is lower (Figure 10).

In a strongly basic medium (pH = 13.8), the carboxylic groups formed by the hydrolysis of the ester groups will neutralize and become  $-\text{COO}^- \text{Na}^+$  groups and, therefore, will dissociate, forming carboxylate anions ( $-\text{COO}^-$ ). Electrostatic repulsions between the carboxylate anions of the chains or the segments of neighboring chains in the network will increase the distance between the chains and, thus, the pore size of the network, allowing the penetration of higher quantities of water into the network. This causes more swelling. In conclusion, in a basic medium the IPN will behave like an anionic hydrogel [52]. Moreover, the hydrolysis of ester groups occurs more intensively in a basic medium. Consequently, certain bridges between the chains of PHEMA will break and the size of the meshes of the network will increase, and this explains the higher degree of swelling in the alkaline medium (more than three times higher compared to the neutral or acid media) [53].

Lin et al. [45] presented a study on the swelling of IPNs made of cellulose and poly(acrylamide) hydrogels in different pH media. They reported that the equilibrium swelling ratio of all the IPNs increased gradually with the increase in the pH and reached the maximum value at a pH of 13.0. As a result, the hydrogels displayed an expandable network structure, which could easily absorb water. In an acidic pH medium, most of the carboxylate anions were protonated. Meanwhile, a stronger intermolecular hydrogen bond was formed between the cellulose chains and the PHEMA network, which induced the contraction of the IPN hydrogel and the expulsion of the water molecules [54,55].

#### 4.4. Application of IPNs in Dye Removal

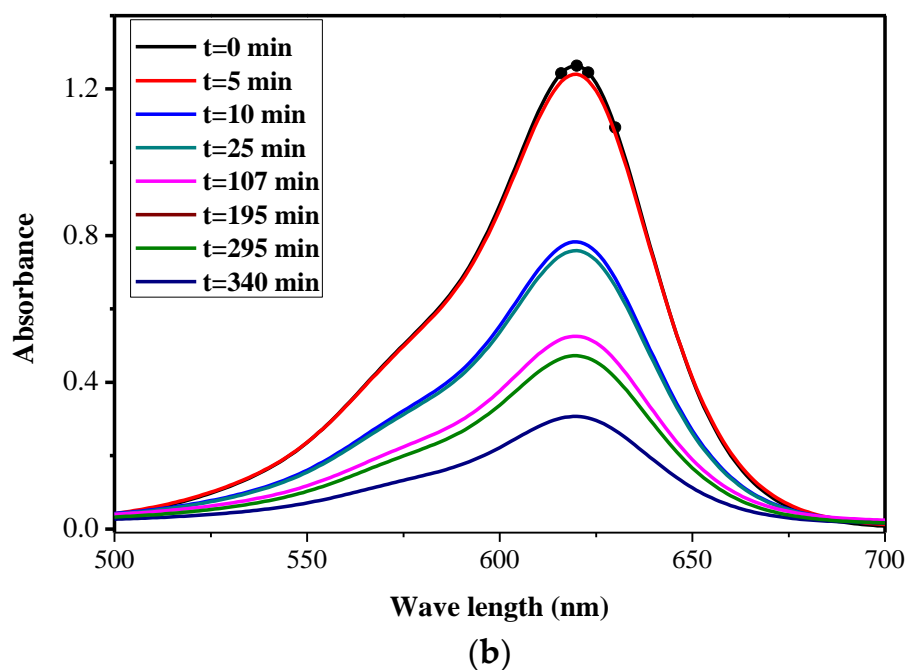
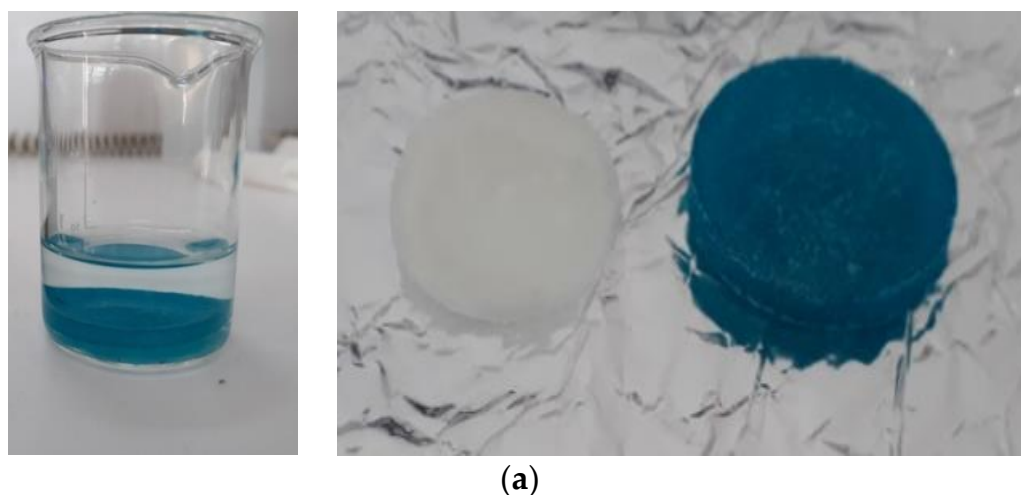
Various studies have reported the absorption of cationic dyes by anionic IPNs, containing weakly acidic or strongly charged groups. The combination of electrostatic interactions with hydrophobic interactions is usually the driving force in the case of cationic species [56].

The IPNs based on cellulose/PHEMA were applied to remove malachite green and eosin Y from the water medium. The docking method was used to determine the different interactions between the IPN and dye in the system.

##### 4.4.1. Dye Removal by the IPN

The study of the absorption kinetics of the malachite green dye in an aqueous solution showed excellent retention by the IPN. As shown in Figure 14a, the IPN was colored and the aqueous solution was decolorized.

Compared to the malachite green, the study of the absorption kinetics of the anionic dye, eosin Y, showed a weak retention by the IPN (which initially is white), observed by the weak orange coloring of the IPN sample and the fact that the eosin Y aqueous solution remained colored after a long contact time (Figure 15a, right side). As observed, the UV-visible spectra showed a peak at 520 nm, the absorbance slowly decreased in the first hour and then remained practically constant until 140 min (Figure 15b).



**Figure 14.** The malachite green solution and IPN hydrogel (before and after dye absorption) (a). Absorption kinetic of malachite green by IPN (cellulose–polyHEMA hydrogels) (b).

The study of the absorption of the dye mixture by the IPN in an aqueous solution showed that a large quantity of malachite green was adsorbed after 6 days, whereas a negligible quantity of the eosin Y was absorbed (Figure 16). This result showed the selective retention of malachite green dye by our IPN, compared to eosin Y.

#### 4.4.2. Explanation of Selective Absorption of Dyes by Using the Docking Method

The behavior of the IPN/dye system was investigated using this model by focusing on the interactions between the atoms of the IPN network and the dyes' molecules.

##### Model 1: Cellulose–PHEMA/Malachite Green

A model of the system's IPN made of cellulose–PHEMA/green malachite molecules was considered. The distances between the oxygen, hydrogen and nitrogen atoms allowed the determination of the nature and type of the bond.

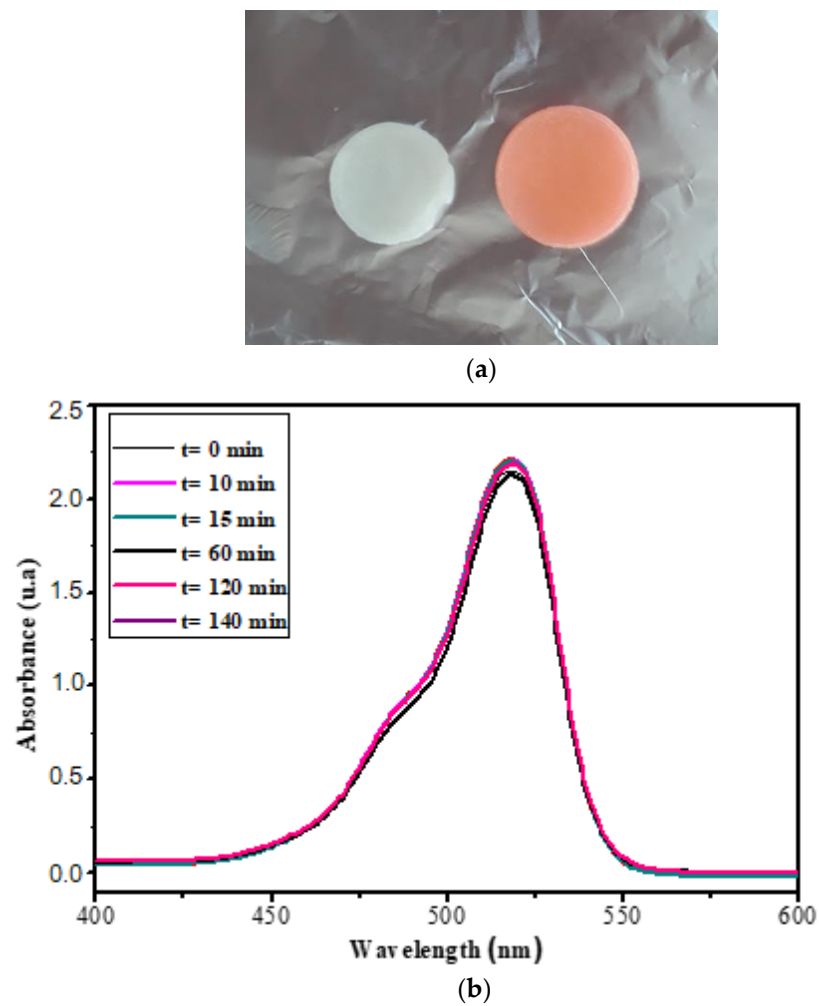


Figure 15. IPN<sub>c</sub> hydrogel before (left side) and after dye absorption (a). Absorption kinetics of eosin Y by IPN (cellulose-PHEMA hydrogels) (b).

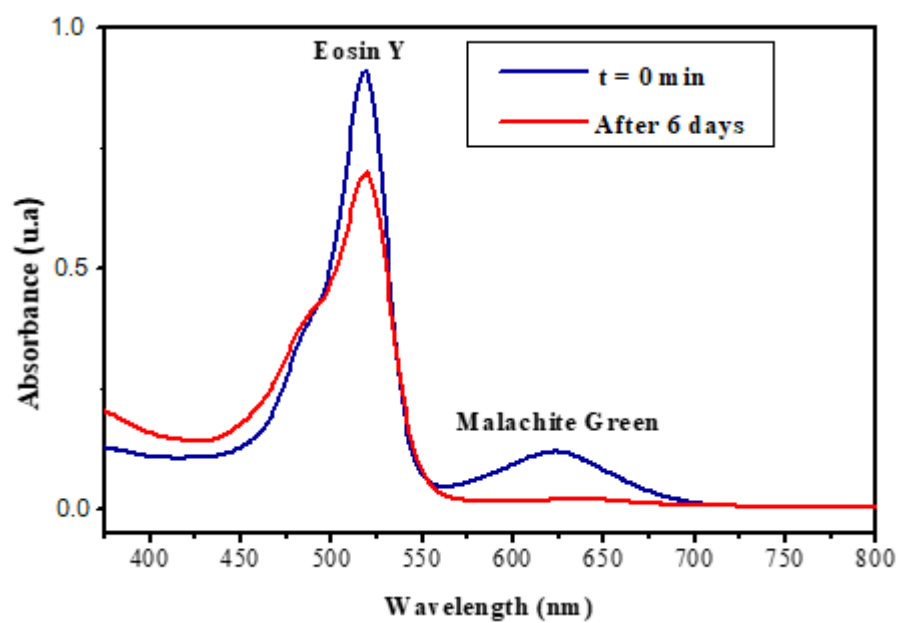
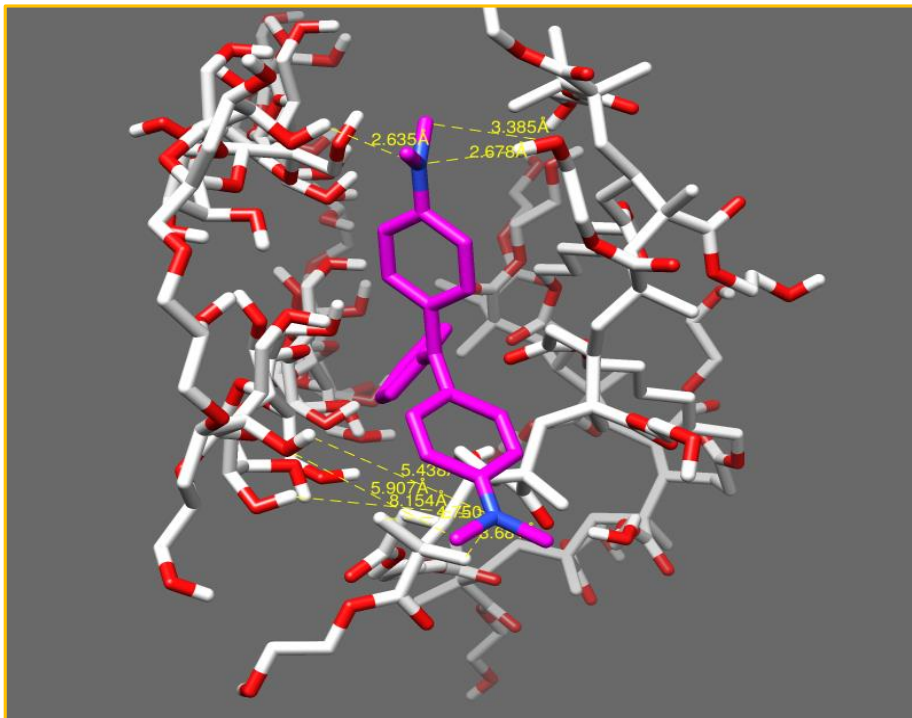
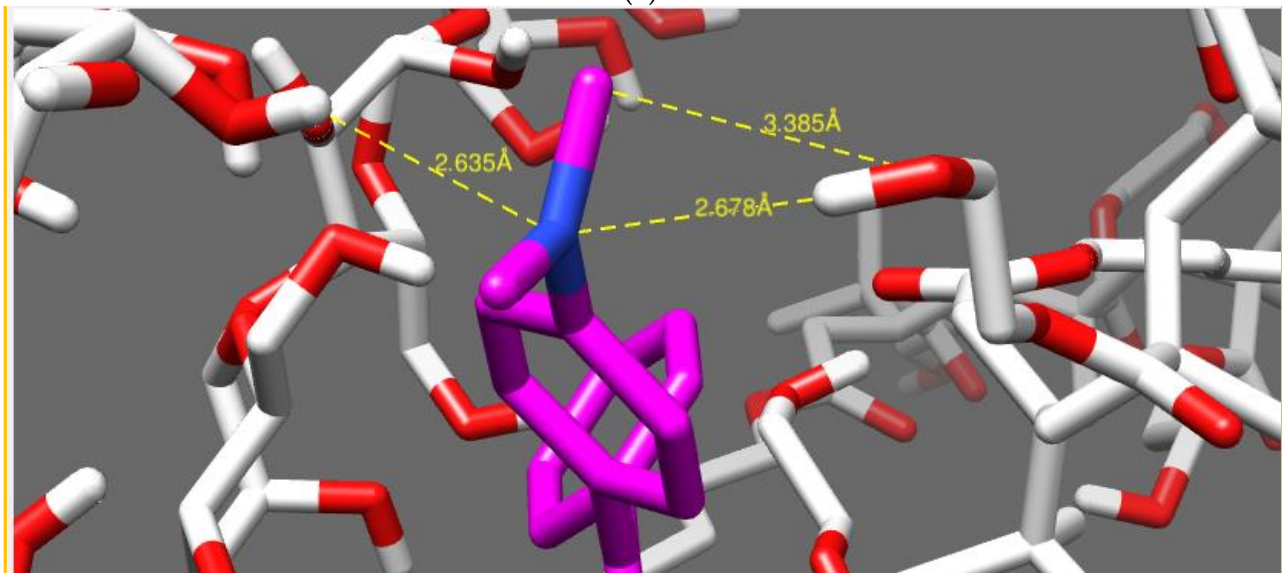


Figure 16. Retention of a mixture of dyes (malachite green at  $\lambda = 620$  nm and eosin Y, at  $\lambda = 520$  nm) by IPN (cellulose/polyHEMA) hydrogels.

In this model, shown in Figure 17a, strong interactions were noted, as mentioned in Table 4, between (N<sub>17</sub>) of malachite green and (H<sub>99</sub>, H<sub>637</sub>) of IPN, exactly from the OH of cellulose, with inter-atomic distances of 2.63 Å and 2.67 Å, respectively, and also between (O<sub>629</sub>) of the cellulose network and (H<sub>19</sub>) of the malachite green with an inter-atomic distance of 3.385 Å, see Figure 17b.



(a)



(b)

**Figure 17.** Representation of interactions in the system (cellulose–polyHEMA hydrogels/malachite green-based IPN) (a). Aggrandizement of the interactions (b).

**Table 4.** Conformational study in the system IPN (cellulose–polyHEMA network)/malachite green dye.

Bond	Number	Distance (Å)	Type	Nature
N ... .. H	03	2.63	Hydrogen bond	Strong
		2.67	Hydrogen bond	Strong
		3.36	Hydrogen bond	Strong

The second (N<sub>7</sub>) of malachite green had very weak interactions with the hydrogen atoms of the PHEMA hydrogel in the IPN network.

The interaction was stronger with -OH from the cellulose hydrogel than the interactions with -OH of PHEMA hydrogel in the IPN.

#### Model 2: Cellulose–PHEMA/Eosin Y

The model of the system's IPN, made of cellulose and PHEMA/eosin Y molecules, was considered as shown in Figure 18a.

Strong and medium interactions have been listed in Table 5. Two strong interactions between (O<sub>9</sub>, O<sub>8</sub>) of eosin Y and (H<sub>99</sub>) of cellulose hydrogel in the IPN network, with inter-atomic distances of 1.89 Å and 2.79 Å, respectively, and a medium interaction between (O<sub>8</sub>) of eosin Y and (H<sub>98</sub>) of cellulose hydrogel in the IPN network, with an inter-atomic distance of 3.53 Å were observed, as shown in Figure 15b.

**Table 5.** Conformational study in the system: IPN (cellulose–polyHEMA network)/eosin Y.

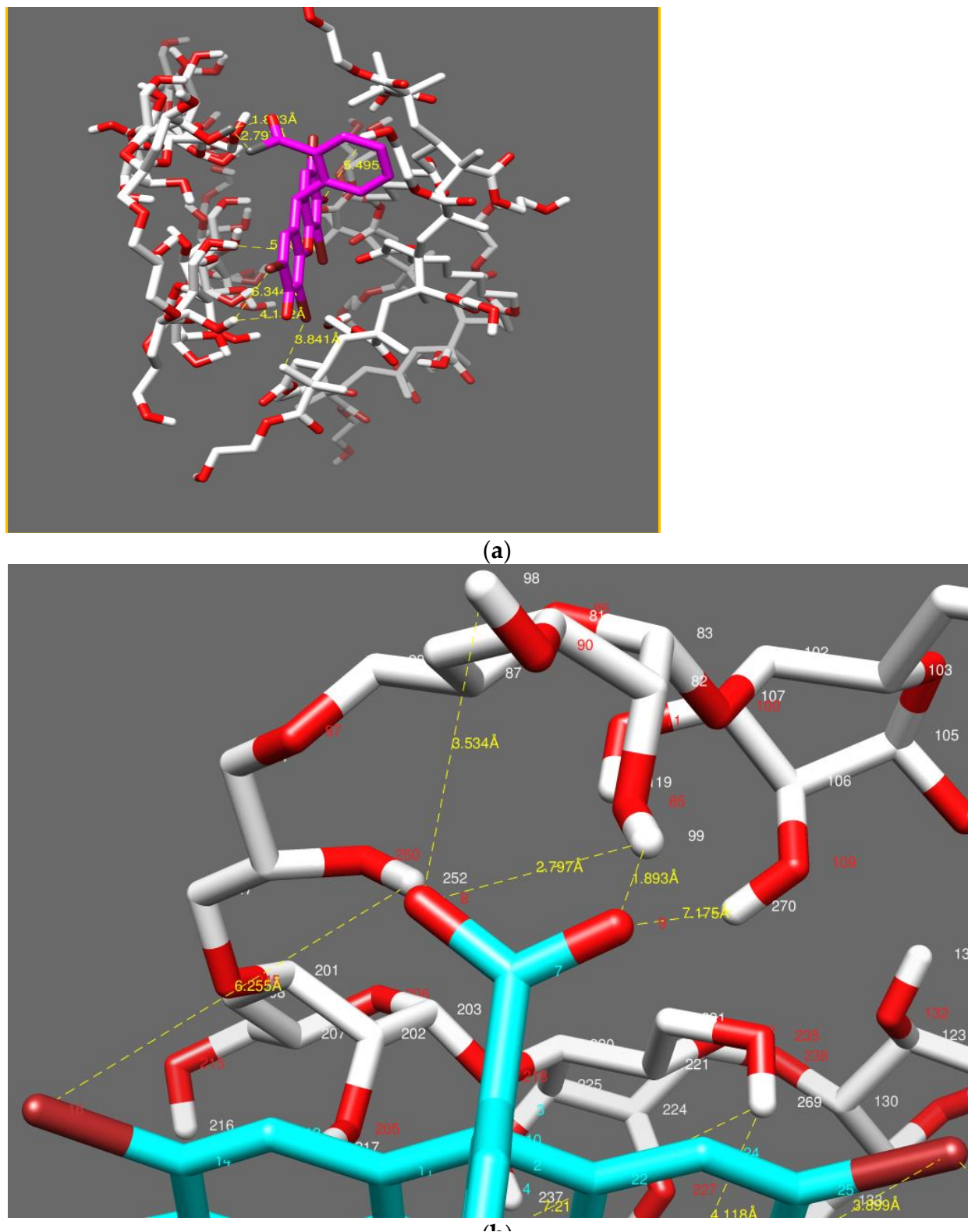
Bond	Number	Distance (Å)	Type	Nature
O <sup>-</sup> ... .H (IPN)	03	1.89	Hydrogen bond	Strong
		2.79	Hydrogen bond	Strong
		3.53	Hydrogen bond	Medium
Br ... .H	04	2.77	Halogen bond	Strong
		3.84	Halogen bond	Very weak
		3.89	Halogen bond	Very weak
		4.11	Halogen bond	Very weak

A weak interaction between (Br<sub>19</sub>, Br<sub>27</sub>) of eosin Y and (H<sub>620</sub>, H<sub>637</sub>) of the HEMA network in the IPN, with inter-atomic distances of 3.89 Å and 3.84 Å, was also measured.

The oxygen of the eosin Y dye molecule was strongly attracted to the hydrogen atoms in group -OH of the cellulose hydrogel in the IPN network, and the Br of eosin Y was weakly attracted to H of the group -OH from the PHEMA hydrogel [57].

The weak discoloration of the eosin Y solution by the cellulose hydrogel was due to many reasons. Firstly, it could have been because the large fraction of the hydroxyl groups were surface-inaccessible due to the inter-/intra-molecular hydrogen bonding between the cellulose and PHEMA networks. Secondly, it could have been attributed to non-specific H-bonding interactions between the saccharides and eosin Y. Finally, it could have been due to the morphological changes in the cellulose materials, which influenced the dye's accessibility within the micropore domains. In fact there is a semi-quantitative dependence between the level of the ECH content and the level of the discoloration [58,59].

In comparison with previous work, the PHEMA network presented a low retention of malachite green, whereas the present IPN had 100% retention of the dye. For the retention of eosin Y, both the PHEMA network and IPN had low retention; therefore, the IPN used in this work can be applied efficiently to absorb the malachite green dye from the water medium.



**Figure 18.** Representation of interactions in the system IPN (cellulose–polyHEMA hydrogels)/eosin Y (a). Aggrandizement of interactions (b).

## 5. Conclusions

An interpenetrating polymeric network (IPN) was obtained through a sequenced method, from poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and cellulose networks. Epichlorohydrin and HDDA were used as crosslinkers.

The high swelling of the cellulose network in a HEMA monomer medium has been explained by the docking method. The hydrogen bonding that occurred between the -OH functions of both the cellulose and HEMA molecules increased the diffusion of the HEMA monomer inside the cellulose networks.

The equilibrium swelling obtained by the IPN made from cellulose and PHEMA in the aqueous media, proved the hydrogel character of materials and the fact that the crosslinkers—epichlorohydrin and HDDA—have a good crosslinking effect.

The elaborated IPN was used to remove the chosen dyes—green malachite and eosin Y. A high retention of the green malachite—with a high percentage being absorbed in six minutes of contact time—and a poor retention of the eosin Y were noted.

The docking method's outputs showed a strong interaction in the first case and weak interactions in the second case, which explained this behavior.

The immersion of the IPN in the mixture composed of green malachite and eosin Y showed that the IPN removed the green malachite and left the eosin Y, which underlined the selective removing property of this IPN.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.M. and T.B.; methodology, M.M., S.H. and L.B.A.; software, S.H., T.B. and M.P.; formal analysis, M.M., M.H. and L.B.A.; investigation, M.M. and S.H.; data curation, S.H. and T.B.; writing—original draft preparation, M.M., D.M.P. and M.P.; writing—review and editing, D.M.P., M.P. and M.H.; visualization, L.B.A. and M.H.; supervision, M.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Acknowledgments:** The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) of Algeria.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. ReferencesEl-Bourai, M. Removal of the Malachite Green (MG) Dye from Textile Industrial Wastewater Using the Polyurethane Foam Functionalized with Salicylate. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2015**, *36*, 1228–1236. [[CrossRef](#)]
2. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* **2000**, *34*, 927–935. [[CrossRef](#)]
3. Lellis, B.; Fávoro-Polonio, C.Z.; Pamphile, J.A.; Polonio, J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* **2019**, *3*, 275–290.
4. Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A. Textile finishing dyes and their impact on, environs. *Heliyon* **2019**, *5*, e02711. [[CrossRef](#)]
5. Pelalak, R.; Soltani, R.; Heidari, Z.; Malekshah, R.E.; Aallaei, M.; Marjani, A.; Rezakazemi, M.; Kurniawan, T.A.; Shirazian, S. Molecular dynamics simulation of novel diamino-functionalized hollow mesosilica spheres for adsorption of dyes from synthetic wastewater. *J. Mol. Liq.* **2021**, *322*, 114812. [[CrossRef](#)]
6. Jabir, L.; El Hammi, H.; Mohammed, N.; Jilal, I.; El Idrissi, A.; Hassan, A.; Abou-Salama, M.; El Ouardi, Y.; Barkany, S.; Laatikainen, K. Cellulose based pH-sensitive hydrogel for highly efficient dye removal in water treatment: Kinetic, thermodynamic, theoretical and computational studies. *Cellulose* **2022**, *29*, 4539–4564.
7. Prieto, M.A.; Prieto, I.; Vázquez, J.A.; Ferreira, I.C.F.R. An environmental management industrial solution for the treatment and reuse of mussel wastewaters. *Sci. Total Environ.* **2015**, *538*, 117–128. [[CrossRef](#)]
8. Ekici, S.; Işıkver, Y.; Şahiner, N.; Saraydın, D. Adsorption of Some Textile Dyes onto Crosslinked Poly(N-Vinylpyrrolidone). *Adsorpt. Sci. Technol.* **2003**, *21*, 651–659. [[CrossRef](#)]
9. Sartape, A.S.; Mandhare, A.M.; Jadhav, V.V.; Raut, P.D.; Anuse, M.A.; Kolekar, S.S. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3229–S3238. [[CrossRef](#)]
10. Yahia, L.; Chirani, N.; Gritsch, L.; Motta, F.; Chirani, S.; Fare, S. History and Applications of Hydrogels. *J. Biomed. Sci.* **2015**, *4*, 1–23. [[CrossRef](#)]
11. Thakur, S.; Thakur, V.K.; Arotiba, O.A. *Hydrogels: Recent Advances*; Thakur, V.K., Thakur, M.K., Eds.; Springer: Singapore, 2018; pp. 29–50.

12. Plank, T.N.; Skala, L.P.; Davis, J.T. Supramolecular hydrogels for environmental remediation: G4-quartet gels that selectively absorb anionic dyes from water. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6235–6238.
13. Qadri, M.; Malviya, R.; Sharma, P. Biomedical Applications of Interpenetrating Polymer Network System. *Open Pharm. Sci. J.* **2015**, *2*, 21–30.
14. Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1801–1829.
15. Toledo, P.V.O.; Limeira, D.P.C.; Siqueira, N.C.; Petri, D.F.S. Carboxymethyl cellulose/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels as multifunctional adsorbents. *Cellulose* **2019**, *26*, 597–615.
16. Minnath, M.A.; Purushothaman, E. *Polyurethane Polymers*; Thomas, S., Datta, J., Haponiuk, J.T., Reghunadhan, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 17–44.
17. Hamri, S.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate Crosslinked Poly(2-hydroxyethylmethacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies. *Macromol. Symp.* **2014**, *336*, 75–81.
18. Hamri, S.; Lerari, D.; Sehalia, M.; Dali-Youcef, B.; Bouchaour, T.; Bachari, K. Prediction of equilibrium swelling ratio on synthesized polyacrylamide hydrogel using central composite design modeling. *Int. J. Plast. Technol.* **2018**, *22*, 247–261.
19. Boudraa, K.; Dali Youcef, B.; Bedjaoui, L.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Phase Diagrams of PolyAcrylic Networks and Liquid Crystal E7. *Macromol. Symp.* **2014**, *336*, 61–67.
20. Hamri, S.; Boudraa, K.; Bouchaour, T.; Maschke, U. The Influence of pH on the Swelling Ratio of Acrylic Polymers Networks. *Mater. Sci.* **2012**, *2*, 525–529.
21. Bouchikhi, N.; Alachaher-Bedjaoui, L.; Bouchaour, T.; Tabieguia, G.J.F.; Maschke, U. Experimental Study on the Swelling Behavior of Polymer Networks in a Nematic Solvent. *Macromol. Symp.* **2014**, *336*, 68–74. [[CrossRef](#)]
22. Zeggai, N.; Boumediene, D.Y.; Dubois, F.; Bouchaour, T.; Supiot, P.; Bedjaoui, L.; Maschke, U. Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak-Negami models. *Polym. Test.* **2018**, *72*, 432–438.
23. Dali Youcef, B.; Bouchaour, T.; Boubberka, Z.; Bigan, M.; Maschke, U. 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.* **2017**, *134*, 45230.
24. Kim, D.; Lee, D.Y.; Lee, K.; Choe, S. Effect of crosslinking agents on the morphology of polymer particles produced by one-step seeded polymerization. *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 250–258.
25. Zhou, Y.; Fu, S.; Liu, H.; Yang, S.; Zhan, H. Removal of methylene blue dyes from wastewater using cellulose-based superadsorbent hydrogels. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 2417–2424.
26. Myung, D.; Waters, D.; Wiseman, M.; Duhamel, P.-E.; Noolandi, J.; Ta, C.N.; Frank, C.W. Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 647–657.
27. Mandal, B.; Ray, S.K. Swelling, diffusion, network parameters and adsorption properties of IPN hydrogel of chitosan and acrylic copolymer. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *44*, 132–143.
28. Wang, Y.; Wang, Z.; Wu, K.; Wu, J.; Meng, G.; Liu, Z.; Guo, X. Synthesis of cellulose-based double-network hydrogels demonstrating high strength, self-healing, and antibacterial properties. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *168*, 112–120.
29. Qu, B.; Li, J.; Xiao, H.; He, B.; Qian, L. Preparation of Sodium carboxymethylcellulose/poly(methyl acrylate) IPN hydrogels and their application for adsorption. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41101.
30. Naseri, N.; Deepa, B.; Mathew, A.P.; Oksman, K.; Girandon, L. Nanocellulose-Based Interpenetrating Polymer Network (IPN) Hydrogels for Cartilage Applications. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 3714–3723. [[CrossRef](#)]
31. Raval, N.P.; Shah, P.U.; Shah, N.K. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Appl. Water Sci.* **2017**, *7*, 3407–3445.
32. Gupta, S.; Rakshitameta, D.; Surbhi, B. Use of Barium Chromate in Photocatalytic Degradation of Eosin Yellow. *Chem. Sci. Trans.* **2015**, *4*, 851–857.
33. Dai, H.; Huang, Y.; Huang, H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *185*, 1–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Ballante, F. *Rational Drug Design: Methods and Protocols*; Mavromoustakos, T., Kellici, T.F., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2018; pp. 67–88.
35. Bendahma, Y.H.; Hamri, S.; Merad, M.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Conformational modeling of the system pollutant/three-dimensional poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in aqueous medium: A new approach. *Polym. Bull.* **2019**, *76*, 1517–1530. [[CrossRef](#)]
36. Ekici, S.; Güntekin, G.; Saraydm, D. The Removal of Textile Dyes with Cross-Linked Chitosan-Poly(acrylamide) Adsorbent Hydrogels. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1247–1255. [[CrossRef](#)]
37. Sescousse, R.; Budtova, T. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose–NaOH–water solutions. *Cellulose* **2009**, *16*, 417–426. [[CrossRef](#)]
38. Zhang, H.; Zhang, H.; Luan, Q.; Huang, Q.; Tang, H.; Huang, F.; Li, W.; Zhou, Q. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum/cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 1830–1836. [[CrossRef](#)]

39. Elouali, F.Z.; Maschke, U. Kinetics and Equilibrium Swelling Properties of Hydrophilic Polymethacrylate Networks. *Macromol. Symp.* **2011**, *303*, 71–77. [[CrossRef](#)]
40. Benmessaoud, N.; Hamri, S.; Bouchaour, T.; Maschke, U. Swelling and thermal behavior of a cross-linked polymer networks poly(2-phenoxyethyl acrylate): Exploitation by the Voigt viscoelastic model. *Polym. Bull.* **2020**, *77*, 5567–5588. [[CrossRef](#)]
41. Chang, C.; Han, K.; Zhang, L. Structure and properties of cellulose/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by IPN strategy. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1329–1334. [[CrossRef](#)]
42. Shukla, N.B.; Rattan, S.; Madras, G. Swelling and Dye-Adsorption Characteristics of an Amphoteric Superabsorbent Polymer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14941–14948. [[CrossRef](#)]
43. Boudraa, K.E.; Bouchaour, T.; Beyens, C.; Maschke, U. Novel interpenetrating polymer network composed of poly(butyl acrylates) and poly(ethyl-hexyl acrylate). *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2020**, *25*, 18–33. [[CrossRef](#)]
44. Meng, X.Y.; Zhang, H.X.; Mezei, M.; Cui, M. Molecular docking: A powerful approach for structure-based drug discovery. *Curr. Comput. Aided Drug Des.* **2011**, *7*, 146–157. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Lin, F.; Lu, X.; Wang, Z.; Lu, Q.; Lin, G.; Huang, B.; Lu, B. In situ polymerization approach to cellulose–polyacrylamide interpenetrating network hydrogel with high strength and pH-responsive properties. *Cellulose* **2019**, *26*, 1825–1839. [[CrossRef](#)]
46. Gong, Z.; Gong, Z.; Zhang, G.; Zeng, X.; Li, J.; Li, G.; Huang, W.; Wong, C. High-Strength, Tough, Fatigue Resistant, and Self-Healing Hydrogel Based on Dual Physically Cross-Linked Network. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24030–24037. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Sahiner, N.; Demirci, S. Improved mechanical strength of p(AAm) interpenetrating hydrogel network due to microgranular cellulose embedding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44854. [[CrossRef](#)]
48. Yang, J.; Han, C.-R.; Duan, J.-F.; Ma, M.-G.; Zhang, X.-M.; Xu, F.; Sun, R.-C. Synthesis and characterization of mechanically flexible and tough cellulose nanocrystals–polyacrylamide nanocomposite hydrogels. *Cellulose* **2013**, *20*, 227–237. [[CrossRef](#)]
49. Horowitz, S.; Trievel, R.C. Carbon–Oxygen Hydrogen Bonding in Biological Structure and Function. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 41576–41582. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
50. Bernard, F.L.; Rodrigues, D.M.; Polesso, B.B.; Donato, A.J.; Seferin, M.; Chaban, V.V.; Einloft, S. New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *149*, 131–138. [[CrossRef](#)]
51. Ciolacu, D.; Rudaz, C.; Vasilescu, M.; Budtova, T. Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, prop52ties and application for controlled release. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *151*, 392–400. [[CrossRef](#)]
52. Kim, B.; Shin, Y. pH-sensitive swelling and release behaviors of anionic hydrogels for intelligent drug delivery system. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 3656–3661. [[CrossRef](#)]
53. Kumar, V.; Rehani, V.; Kaith, B.S. Synthesis of a biodegradable interpenetrating polymer network of Av-cl-poly(AA-ipn-AAm) for malachite green dye removal: Kinetics and thermodynamic studies. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 41920–41937. [[CrossRef](#)]
54. Cha, R.; He, Z.; Ni, Y. Preparation and characterization of thermal/pH-sensitive hydrogel from carboxylated nanocrystalline cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 713–718.
55. Jung, M.; Kim, J.; Jung, S.; Kim, Y.; Bang, J.; Yeo, H.; Choi, I.; Kwak, H. pH-responsive hydrogels of carboxymethyl cellulose and polyethyleneimine for efficient removal of ionic dye molecules. *BioResources* **2022**, *17*, 5785–5802.
56. Wang, Q.; Liu, S.; Chen, H.; Liu, J.; Zhu, Q. TEMPO-oxidized cellulose beads for cationic dye adsorption. *BioResources* **2022**, *17*, 6056–6066. [[CrossRef](#)]
57. Abdelaziz, R.M.; El-Maghraby, A.; Sadik, W.A.A.; El-Demerdash, A.-G.M.; Fadl, E.A. Biodegradable cellulose nanocrystals hydrogels for removal of acid red 8 dye from aqueous solutions. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 6424. [[PubMed](#)]
58. Udoetok, I.A.; Dimmick, R.M.; Wilson, L.D.; Headley, J.V. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 329–340. [[PubMed](#)]
59. Hamri, S.; Bouchaour, T.; Lerari, D.; Bouberka, Z.; Supiot, P.; Maschke, U. Cleaning of Wastewater Using Crosslinked Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels: Analysis of Rotatable Bonds, Binding Energy and Hydrogen Bonding. *Gels* **2022**, *8*, 156. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]