



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

## UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Par :

**Hocini imane  
Ben lakhdar samah**

Sur le thème

---

# **Réticulation de l'Hydroxyéthyl cellulose en présence d'acide dihydroxybenzènesulfonique.**

---

Soutenu publiquement le 07 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr ZIANI-CHERIF Hocine	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mr CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
SIDI MOHAMME			

*Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

*«Il est bien difficile de croire que tant de  
merveilles, tant d'ingéniosité dans le monde  
soient l'effet du hasard et de  
la chimie seulement...»*

***René Barjavel***

# Remerciements

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la sante et la  
volonté d'entamer et de terminer ce mémoire*

*Avant d'aborder le vif du sujet, nous tenons à remercier vivement :*

*Monsieur Ziani Cherif Hocine pour tout le soutien et  
l'encadrement qui nous a donné*

*Ensuite, nous devons également remercier les membres de jury pour  
l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner  
notre travail, et à tous nos enseignants qui nous ont donné le  
meilleur dans notre cursus universitaire ;*

*Enfin, Nous tenons aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidés  
de près ou de loin pour l'élaboration de ce mémoire.*

# Dédicaces

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*À L'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher papa.*

*À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargnée aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable maman.*

*À ma grande sœur qui n'a pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études . que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*À mon adorable petite sœur qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*À mes grands-parents, mes oncles et mes tantes que dieu leurs donne une longue et joyeuse vie.*

*À tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant . merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

*Sans oublier mon binôme Imane pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*Samah..... #*

# Dédicaces

*Je rends un grand hommage à travers ce modeste travail, en signe de respect et de reconnaissance envers :*

*Ma très chère mère symbole de tendresse, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessée de prier pour moi.*

*Mon très cher père qui m'a soutenu durant ma scolarité, l'exemple de sagesse, pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

*Mon frère et sa femme qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*Ma petite nièce adorée.*

*Mes grands-mères pour tous les sacrifices qu'elles ont consentis pour que je réussisse, sans eux je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.*

*Je le dédie également à :*

*Mes oncles et tantes.*

*Mes cousins et mes cousines.*

*A tous mes amies en particulier Meriem, Amira, Fatima, et Nassima*

*A mon binôme samah pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A ceux que j'aime et qui m'aiment ceux qui sont chers à mon cœur et un mot à tous les gens qui ont contribué à ma réussite de près ou de loin.*

*A toute la promo de chimie matériaux 2023.*

*Imane .....#*

## Table des matières

<i>Introduction Générale</i> .....	11
<i>Chapitre 1 : Notion sur les matériaux utilisés et les hydrogels</i> .....	1
1.1. INTRODUCTION .....	5
1.2. HYDROXYETHYLCELLULOSE (HEC) .....	5
<b>1.2.1. Structure</b> .....	5
<b>1.2.2. Description</b> .....	6
<b>1.2.3. Propriétés</b> .....	7
<b>A. Solubilité</b> .....	7
<b>B. La viscosité</b> .....	8
<b>C. Compatibilité</b> .....	8
<b>D. Absorption d'humidité</b> .....	8
<b>F. Statut FDA et EPA</b> .....	9
<b>1.2.4. Les domaines d'application :</b> .....	9
1.3. GLUTARALDEHYDE (GLU) ou (GA).....	10
<b>1.3.1. Description</b> .....	10
<b>1.3.2. Les propriétés</b> .....	11
<b>1) Propriétés physiques</b> .....	11
<b>2) Propriétés chimiques</b> .....	11
<b>3) Toxicité</b> .....	11
<b>1.3.3. Comportement chimique du glutaraldéhyde en solution aqueuse...</b>	12
<b>1.3.4. Agent de réticulation</b> .....	13
<b>1.3.5. Les domaines d'Utilisation</b> .....	13
1.4. L'ACIDE 2,5-DIHYDROXYBENZENESULFONIQUE.....	14
<b>1.4.1. Définition</b> .....	14
<b>1.4.2. La solubilité</b> .....	14
<b>1.4.3. Utilisation</b> .....	15
1.5. LES HYDROGELS.....	15
<b>1.5.1. Définition</b> .....	15
<b>1.5.2. Classification des hydrogels</b> .....	15
<b>1) Provenance du polymère</b> .....	16
<b>2) Composition du polymère</b> .....	17
<b>3) Charge électrique</b> .....	17
<b>4) Nature de la réticulation</b> .....	17
<b>5) Aspect des hydrogels</b> .....	20
<b>1.5.3. Les propriétés des hydrogels</b> .....	22
<b>a. Propriété de Gonflement</b> .....	22

<b>b. Propriétés mécaniques</b> .....	23
<b>1.5.4. Les types d'hydrogels</b> .....	24
<b>1.5.5. Les applications des hydrogels</b> .....	24
<i>Chapitre 2 : Partie Expérimentale</i> .....	5
2.1. INTRODUCTION .....	28
2.2. REACTIFS ET SOLVANTS .....	28
<b>2.2.1. Les réactifs</b> .....	28
<b>2.2.2. Les solvants</b> .....	28
2.3. INSTRUMENTS .....	28
2.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	29
<b>2.4.1. Préparation des mélanges</b> .....	29
<b>2.4.2. Protocole de lavage</b> .....	32
<b>2.4.3. Protocole de gonflement</b> .....	33
<i>Chapitre 3 : résultats et discussions</i> .....	28
3.1. INTRODUCTION : .....	35
3.2. RESULTATS ET DISCUSSION .....	35
<i>Conclusion Générale</i> .....	35
<b>Références Bibliographique</b> .....	70

## Liste des figures

Figure 1 : Structure de la cellulose .....	5
Figure 2 : Structure de l'hydroxyéthyl cellulose. ....	6
Figure 3 : L'hydroxyéthylcellulose (HEC) .....	6
Figure 4: structure de glutaraldéhyde .....	10
Figure 5: Représentation schématique de la réaction de réticulation de l'AG avec les groupes hydroxyle et amine.....	10
Figure 6 : Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées .....	12
Figure 7 : Schématisation d'une densification du réseau en ajoutant le glutaraldéhyde.....	13
Figure 8: structure d'acide 2,5-dihydroxy benzène sulfonique .....	14
Figure 9 : Structure et mécanisme de durcissement des hydrogels hybrides. a) le polyacrylamide (PAAm ; lignes pointillées grises) forme des réticulations covalentes via le N, N'- méthylènebisacrylamide (MBAA ; carrés bleus). b) les chaînes d'alginate (lignes noires) constituées de blocs G forment des réticulations ioniques à travers Ca <sup>2+</sup> (cercles rouges). c) Une grande zone de zone plastique (région rose) se présente devant l'encoche où les réticulations ioniques se décompressent pour dissiper l'énergie. [43] .....	16
Figure 10: (a) Matrice d'hydrogel ; (b) matrice d'hydrogel physiquement réticulée ; (c) matrice d'hydrogel chimiquement réticulée. [44] .....	18
Figure 11: Hydrogels de type chimique. Ces hydrogels peuvent être simples (à gauche) ou très complexes (à droite) visant à mimer par exemple une matrice extracellulaire [47] [48] .....	18
Figure 12: Hydrogels de différentes formes : (a) montre un film mince (200 mm d'épaisseur), (b) une feuille (30 mm d'épaisseur), (c) un tube creux, et (d) un réseau régulier de piliers [56] .....	20
Figure 13: Schéma représentatif de Gels à différents niveaux de taille [55].....	21
Figure 14:(a) Réseau formé par un agent de réticulation trifonctionnel et un polymère bi fonctionnel. (b) Réseau formé de monomères et d'agent de réticulation bi fonctionnel. [32] .....	21
Figure 15: Structure de l'hydrogel au niveau moléculaire. [32].....	22
Figure 16: hydrogel a l'état de gonflement [68].....	23
Figure 17: film HEC/H <sub>2</sub> O.....	35
Figure 18: film HEC/Acide acétique .....	36
Figure 19: courbe de gonflement de film qui contient HEC /acide acétique .....	37
Figure 20: bille HEC/acide acétique/ $\Delta$ .....	38
Figure 21: HEC/H <sub>2</sub> O/AA/GLU .....	38
Figure 22: courbe de gonflement de film qui contient HEC//H <sub>2</sub> O/ GLU/ acide acétique.....	39
Figure 23: film HEC/H <sub>2</sub> O/AA/GLU/ $\Delta$ .....	40
Figure 24: courbe de gonflement de film qui contient HEC//H <sub>2</sub> O/ GLU/ AA/T° .....	40
Figure 25: A : HEC/H <sub>2</sub> O/GLU/AA ; B : HEC/H <sub>2</sub> O/AA/GLU/T° .....	41
Figure 26: film HEC/H <sub>2</sub> O/HCl/GLU.....	42
Figure 27: courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLUH <sub>2</sub> O/HCl.....	43
Figure 28: film HEC/H <sub>2</sub> O/GLU .....	44
Figure 29: courbe de gonflement de film qui contient HEC/Glu/H <sub>2</sub> O .....	45
Figure 30: A : HEC/H <sub>2</sub> O/GLU/AA ; B : HEC/H <sub>2</sub> O/GLU ; C : HEC/H <sub>2</sub> O/GLU/HCl .....	45
Figure 31: film HEC/H <sub>2</sub> O/20 gouttes de GLU .....	46
Figure 32: courbe de gonflement de film qui contient HEC/20 gouttes de GLU/H <sub>2</sub> O .....	47
Figure 33: A : HEC/H <sub>2</sub> O/5 gouttes GLU ; B : HEC/H <sub>2</sub> O/AA/20 gouttes GLU.....	48



Figure 34: HEC/bleu CFC brillant/GLU/AA .....	49
Figure 35: courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU/solution colorée/AA ....	50
Figure 36: HEC/ bleu FCF brillant /GLU.....	50
Figure 37: courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU/solution colorée .....	51
Figure 38: A: HEC/H <sub>2</sub> O/ GLU; B: HEC/H <sub>2</sub> O/AA/ GLU.....	52
Figure 39: HEC/bleu FCF brillant/5goutte de GLU .....	53
Figure 40: spectre UV-visible de la solution colorée. ....	53
Figure 41: spectre UV-Visible de film contenant le HEC /solution de bleu FCF brillant /5 gouttes GLU (avant et après lavage) .....	54
Figure 42: spectre UV-Visible des eaux de lavage (5gouttes de GLU) .....	55
Figure 43: représente la courbe de gonflement de HEC dans la solution colorée en présence de 5 gouttes de GLU .....	56
Figure 44: HEC/bleu CFC brillant/20 gouttes de GLU.....	57
Figure 45: spectre UV-Visible de film contenant le HEC et solution de bleu FCF brillant et 20 gouttes GLU (avant et après lavage) .....	57
Figure 46: spectre UV-Visible des eaux de lavage (20 gouttes de Glu).....	58
Figure 47: courbe de gonflement de film qui contient HEC/20 gouttes GLU/solution colorée .....	59
Figure 48: A : HEC/H <sub>2</sub> O/5 gouttes GLU ; B : HEC/H <sub>2</sub> O/20 gouttes GLU .....	60
Figure 49: HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU/AA .....	61
Figure 50: courbe de gonflement de film qui contient HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU et Acide acétique .....	62
Figure 51: HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU .....	63
Figure 52: courbe de gonflement de film qui contient HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU.....	63
Figure 53: A: HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU/AA; B: HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU .....	64
Figure 54: spectre UV de film qui contient HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU après gonflement.....	65
Figure 55: spectre UV de film qui contient HEC/H <sub>2</sub> O/AS/GLU/AA après gonflement.....	66

## Liste des Tableaux

Tableau 1: suivie de masse pendant le gonflement .....	36
Tableau 2: suivie de masse pendant le gonflement .....	39
Tableau 3 : suivie de masse pendant le gonflement .....	40
Tableau 4 : suivie de masse pendant le gonflement .....	42
Tableau 5: suivie de masse pendant le gonflement .....	44
Tableau 6: suivie de masse pendant le gonflement .....	47
Tableau 7: suivie de masse pendant le gonflement .....	49
Tableau 8 : suivie de masse pendant le gonflement .....	51
Tableau 9: suivie de masse pendant le gonflement .....	55
Tableau 10: suivie de masse pendant le gonflement .....	59
Tableau 11: suivie de masse pendant le gonflement .....	61
Tableau 12: suivie de masse pendant le gonflement .....	63

## Liste des Abréviations

**HEC** : hydroxyéthyl cellulose

**AS** : acide 2,5-dihydroxybenzenesulfonate

**GLU** : glutaraldéhyde

**UV** :UV-Visible

**MM**: Masse moléculaire

**W** :taux de gonflement

**MC** :méthyle cellulose

**HPMC** :hydroxypropylmethyl cellulose

**FDA** : Food and Drug delivery administration

**PEG** :poly(éthylène glycol)

**PVA** :poly(alcool vinylique)

**PAAm** :polyacrylamide

**MBAA** :méthylènebisacrylamide

**IPN** :hydrogel polymère interpénétrant

**STMP** : tri métaphosphate de sodium

**$M_c$**  :la masse moyenne de chaines entre 2 nœuds consécutifs

**$N_c$**  :nombre moyen d'unités monomériques

**$\nu$**  :la viscosité

**AA** :Acide acétique

**HCl** :acide chloridrique

**$\rho$** : densité

# *Introduction Générale*

Le domaine de matériaux polymères est large et illimité par rapport aux applications technologiques et ces avantages sont très variés pour répondre à nos besoins quotidiens qui évoluent et progressent rapidement, car les polymères sont très importants et nécessaires pour résoudre l'ensemble des défis quotidiens conduisant à des améliorations de la qualité de vie.

Parmi ces polymères on trouve une classe de polymères naturels, qui sont obtenus à partir de la matière vivante comme les animaux ou les plantes tels que : les polysaccharides (la cellulose ; l'amidon ; la chitosan), les protéines (la laine et la soie naturelle), le caoutchouc naturel (latex). Les utilisations de ces polymères sont mentionnées dans des domaines aussi divers que : la santé ,l'agroalimentaire, le stockage, le logement, le transport, l'emballage et textile [1], On trouve aussi comme application le domaine des matériaux intelligents [2], cosmétique [3], le traitement de l'information à base moléculaire ; les composites moléculaires et les membranes de séparation uniques [4], ils sont aussi utilisés dans l'agriculture [5]. Parmi ces polymères on a l'hydroxyéthyl cellulose qui a révélé son importance dans plusieurs applications largement citée dans des références scientifiques dont il est mentionné [4].

L'Hydroxyéthylcellulose (HEC) est un dérivé de la cellulose qui est connu sous le nom gomme de cellulose. C'est un produit de la réaction de la cellulose avec un époxyde dans les conditions alcalines. Le HEC est soluble dans l'eau froide et chaude et joue un rôle très important dans divers secteurs grâce à sa biodégradabilité, non-toxicité et mode de fabrication abordable. Il est utilisé dans plusieurs domaines tel que : les domaines pharmaceutiques comme liants dans les comprimés, textile, papeterie, alimentaire, cosmétique, épaississants dans les peintures au latex, et dans les applications industrielles des matériaux de constructions [6-10].

Ces propriétés intéressantes telles que la solubilité dans l'eau, la viscosité, l'absorption d'humidité ont été exploitées en dermatologie et en toxicologie [11], et de sa composition chimique lui permet de former des liaisons avec un certain nombre de groupes fonctionnels [10]. Le HEC est un polysaccharide biodégradable non-ionique qui possède des propriétés hydrophiles, rhéologiques et antibactériennes. Par ailleurs sa compatibilité avec les sels permet d'obtenir des films transparents à partir de solutions aqueuses [12].

La réticulation considérée comme une méthode de formation de nouvelles liaisons entre les macromolécules [13], en formant des réseaux tridimensionnels par voie chimique ou physique ont pour but de faire passer le polymère de son état ou les macromolécules sont indépendantes à un état ou elles sont reliées entre elles [14].

La réticulation des polymères naturels tels que le HEC donne des hydrogels comme résultat de réticulation en milieu aqueux. Ces hydrogels sont généralement des réseaux tridimensionnels de polymères hydrophiles. Ils ont des applications considérables puisqu'ils sont très efficaces dans l'absorption de grandes quantités d'eau. Les hydrogels sont utilisés dans diverses applications telles que les biomatériaux, les systèmes d'administrations de médicament, les cosmétiques et l'agent de pansement [15].

Il a été observé au laboratoire que la combinaison de HEC avec certaines autres biopolymères conduit à des composites réticulés, alors que des solutions de HEC en solution aqueuse sont incapables de former des réseaux tridimensionnels.

Dans cette étude, nous allons étudier la réticulation de l'hydroxyéthyl cellulose en présence d'acide 2,5-dihydroxybenzènesulfonate (AS), les différents paramètres qui interviennent lors du processus de réticulation sont étudiés. Nous tentons de mettre en évidence l'influence de l'agent réticulant, la température, la concentration, le catalyseur ainsi que la nature du solvant sur la réticulation du HEC.

Les matériaux utilisés dans ce travail sont choisis en tenant compte de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques en termes de stabilité, de biodégradabilité et de biocompatibilité.

Le premier chapitre décrit les différents constituants qui font partie de l'élaboration de ce composite et ils sont : l'hydroxyéthylcellulose et le glutaraldéhyde (GLU) comme agent réticulant ainsi que l'acide 2,5- dihydroxybenzènesulfonate.

Le deuxième chapitre montre la méthodologie expérimentale suivie par l'élaboration d'un film composite à base de HEC, de glutaraldéhyde et de l'acide 2,5-dihydroxybenzènesulfonate pour avoir la formation d'un composite tridimensionnel hydrophile qui permet de réaliser une propriété de gonflement du film dans l'eau comme un bon solvant.

Le troisième chapitre contient les différents résultats expérimentaux obtenus avec leurs analyses et discussions.

Finalemment on trouve une conclusion générale qui récapitule les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que des avis et des conseils futures pour atteindre la possibilité d'application des matériaux utilisés.

***Chapitre 1 : Notion sur les  
matériaux utilisés et les  
hydrogels***



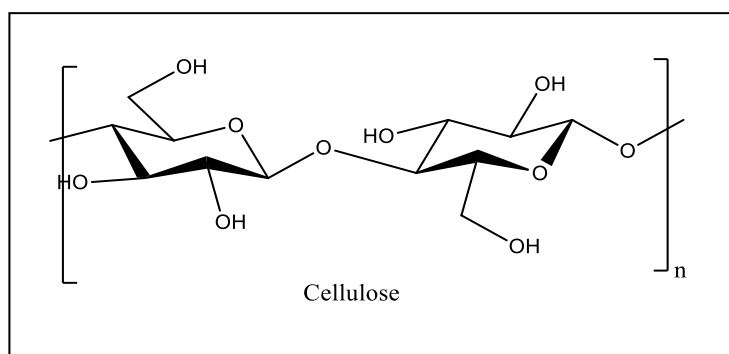
## 1.1. INTRODUCTION

Cette étude vise à élaborer un bio composite sous forme des films et des gels en utilisant de L'hydroxyéthylcellulose comme un polymère hydrosoluble, le glutaraldéhyde comme agent réticulant en présence Acide 2,5- dihydroxybenzènesulfonate. Donc nous aborderons dans ce chapitre successivement, des notions sur les matériaux suivant : hydroxyéthyl cellulose, glutaraldéhyde et l'acide 2,5- dihydroxybenzènesulfonate et les hydrogels.

## 1.2. HYDROXYETHYLCELLULOSE (HEC)

### 1.2.1. Structure

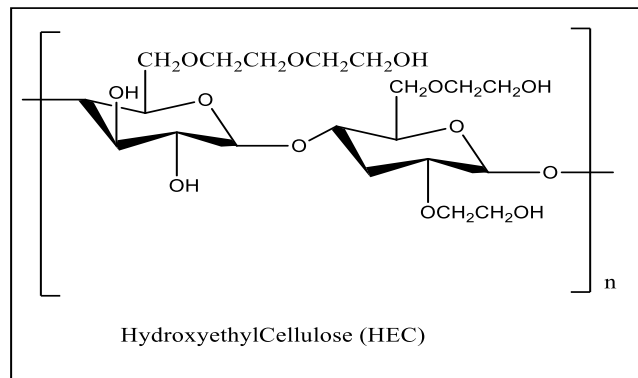
L'hydroxyéthylcellulose (HEC) (**figure 2**) est l'un des dérivés hydrophiles de la cellulose (**figure 1**). Chaque unité de la molécule de cellulose a trois groupes hydroxyle réactifs, les atomes d'hydrogène présents dans les groupes hydroxyle sont remplacés par des groupes hydroxy éthyle (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), rendant le polymère soluble dans l'eau. Les deux unités d'éthylcellulose sont reliées par une liaison éther en raison du changement du degré de liaison éther du HEC. Ceci indique la solubilité du polymère dans l'eau [16] [17].



**Figure 1** : Structure de la cellulose

Dans la préparation industrielle de l'hydroxyéthylcellulose, la cellulose purifiée (poudre de cellulose) est traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium pour gonfler la cellulose et la convertir en cellulose alcaline active. Lorsque cette cellulose alcaline

réactive est mise à réagir avec de l'oxyde d'éthylène gazeux, une série de réactions d'éthérisation se produit pour produire de l'hydroxyéthylcellulose. [16][18]



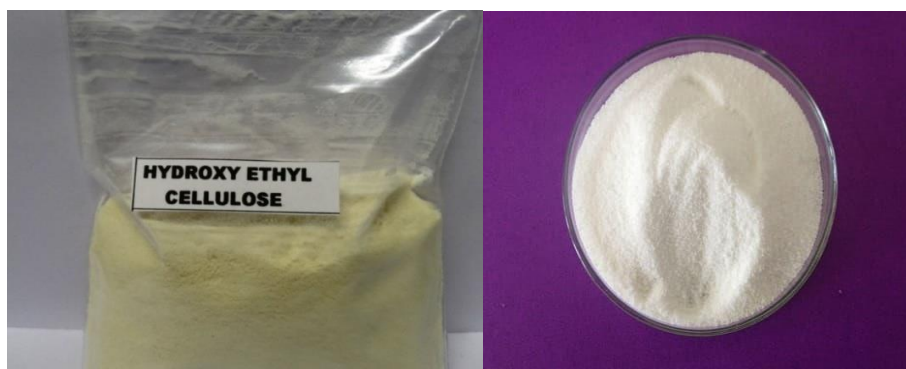
**Figure 2 :** Structure de l'hydroxyéthyl cellulose.

Dans cette réaction d'éthérisation, chaque atome d'hydrogène du groupe hydroxyle de la cellulose est remplacé par un groupe hydroxy éthyle, Expliquer la solubilité des polymères dans l'eau [16] [18].

### 1.2.2. Description

L'hydroxyéthylcellulose (HEC) est un polymère naturel renouvelable biodégradable, biocompatible non ionique hydrosoluble [16] [18] et sa charge électrolyte est nulle, et c'est pour cela que ses solutions ne sont pas attirées par les cations.

HEC est une poudre inodore, non toxique, peu coûteuse, insipide, blanc cassé (incolore à jaunâtre clair) (**figure 3**) qui se dissout dans l'eau froide ou chaude pour produire des solutions claires et visqueuses qui ayant une large gamme de viscosités [16] [18] [19].



**Figure 3 :** L'hydroxyéthylcellulose (HEC)

Le HEC a été choisi en raison de sa grande solubilité dans les solvants et de sa facilité de solubilisation et de modification chimique. En raison de l'association de chaînes latérales hydrophobes dans le réseau intermoléculaire transitoire [16].

Ce polymère présente une excellente utilité comme des effets épaississants, stabilisants, liants, émulsifiants et agent de suspension. Il agit comme un dispersant et agent réducteur, il possède également une large plage de viscosité en plus de sa capacité à retenir l'humidité et à former des films qui offrent une excellente protection [16] [18].

En raison de son excellente stabilité et de son efficacité, cette substance est utilisée dans de nombreux domaines industriels comme agent d'enrobage, produit pharmaceutique et cosmétique, le textile, la fabrication du papier, l'alimentation et la polymérisation en émulsion et les revêtements décoratifs et protecteurs, dans le traitement des eaux usées et dans les membranes d'électrolyte gélifié. Et pour ses avantages notables : Haute biocompatibilité, faible toxicité, faible coût, excellentes propriétés filmogènes (formation de film) [19][20].

### **1.2.3. Propriétés**

#### **A. Solubilité**

Le HEC présente une solubilité différente. Tel qu'il est divisé en produit soluble dans les alcalis et soluble dans l'eau en fonction de la différence de solubilité [16].

#### **Solubilité dans l'eau**

L'hydroxyéthylcellulose (HEC) conserve une solubilité élevée dans l'eau sur une large plage de températures, même dans la région des hautes températures où d'autres éthers de cellulose non ioniques chimiquement modifiés, comme la méthyl cellulose (MC) et l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), présentent des points de trouble [21].

Il a une capacité considérable à retenir l'eau et à gonfler, formant des solutions homogènes. Cette propriété est très importante dans les cas où la viscosité de la composition doit être augmentée, notamment elle peut être lisse et transparente [22] la solution de HEC ne précipite pas et ne se gélifie pas même si le facteur d'ébullition de l'eau est atteint [11].

## **Solubilité dans les solvants**

L'hydroxyéthylcellulose est un bio polymère hydrosoluble sans charge ionique, insoluble dans les solvants organiques, mais gonflé ou partiellement soluble dans certains solvants.

Les Solvants avec des groupes polaires qui présentent généralement des effets de miscibilité dans l'eau ou de solubilité HEC [11].

### **B. La viscosité**

Le flux de solution HEC n'est pas newtonien en raison de l'instabilité de la Viscosité avec taux de cisaillement. Cette propriété a une utilité prometteuse dans le contrôle de la viscosité des solutions, des dispersions et des émulsions [11] [23].

Étant donné que cette propriété dépend relativement de la température telle qu'elle diminue lorsque la température augmente et elle augmente lorsque la température baisse, la viscosité de la solution peut être facilement modifiée en modifiant la concentration du polymère sans affecter la densité [11] [24], c'est à dire la viscosité de HEC change en fonction de la concentration et de la température [25].

### **C. Compatibilité**

La compatibilité avec une variété de matériaux, c'est l'une des qualités apportée par l'HEC, due à son absence de charge ionique, en fait un matériau qui peut être combiné avec d'autres matériaux comme les matériaux hydrosolubles et les polymères anioniques et cationiques, pour obtenir des solutions transparentes avec  $\eta$  plus élevé [11] [26].

### **D. Absorption d'humidité**

Le HEC, comme tout autre matériau hygroscopique ou finement divisé, il absorbe l'humidité de l'atmosphère. La quantité d'humidité absorbée dépend de l'humidité relative de l'air ambiant et de l'humidité HEC initiale. Pour cette raison, les sacs ouverts qui ne sont pas utilisés peuvent absorber l'humidité.

La teneur en humidité de l'hydroxyéthyl diminue avec un stockage prolongé La cellulose à tendance à atteindre un niveau d'équilibre qui varie avec l'humidité de l'air ambiant, surtout après l'ouverture du sac [11]

### **E. Sécurité des produits**

L'hydroxyéthylcellulose est une poussière combustible. Comme la plupart des matières organiques, elle se fragmente et flotte. Et si cette poussière s'enflamme dans l'air, elle peut provoquer une explosion. De bonnes pratiques d'exploitation et une conception et

un fonctionnement appropriés de l'équipement doivent être suivis pour minimiser le risque de cette explosion. De plus, les surfaces HEC exposées aux déversements et à la poussière peuvent être extrêmement glissantes, surtout lorsqu'elles sont mouillées. Nettoyez ces déversements et suivez les bonnes pratiques de nettoyage. [11]

### **F. Statut FDA et EPA**

L'hydroxyéthylcellulose est inclus dans la liste des matériaux conformes Exigences de la Food and Drug Administration des États-Unis pour une utilisation dans les adhésifs et les adhésifs Revêtements en résine et polymère utilisés sur les surfaces en contact avec les aliments, Articles en métal, papier, carton et autres matériaux adaptés à l'usage Emballage alimentaire tel que spécifié dans le Code of Fédéral Régulations des États-Unis [11].

#### **1.2.4. Les domaines d'application :**

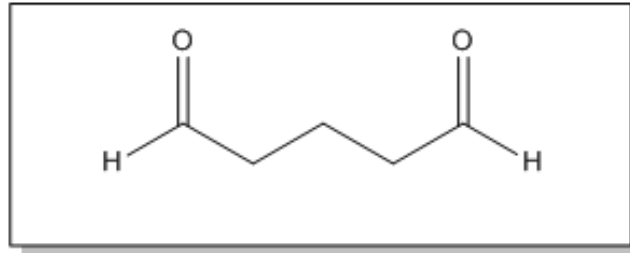
L'HEC est un polymère largement utilisé dans plusieurs domaines tels que [16]  
[11]:

- Produits pharmaceutiques
- Coloration
- Polymérisation en émulsion
- Couches en papier
- Substituts de sol agricole
- Supports de médicaments
- Déshydratation du charbon
- Médicamenteux
- Cosmétiques et tampons absorbants
- Traitement des eaux usées et de l'eau
- Membranes électrolytiques en gel
- Comme agent épaississant pour les adhésifs
- Revêtements en latex
- Formateur de film pour les finitions de tissu
- Le verre fibreux et les amidons aérosols

### 1.3. GLUTARALDEHYDE (GLU) ou (GA)

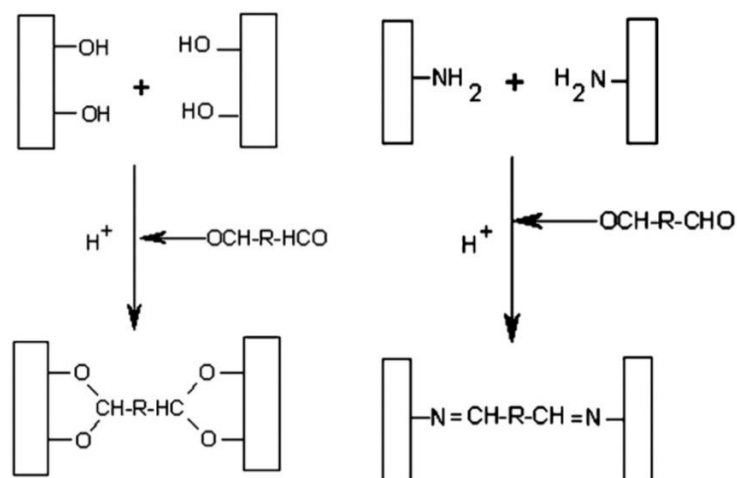
#### 1.3.1. Description

Le glutaraldéhyde est un composé organique appartenant à la famille des aldéhydes car il possède deux groupes aldéhydes dans son squelette linéaire à cinq carbones [27]. Sa structure chimique est  $C_5H_8O_2$  (**figure 4**) [28]



**Figure 4:** structure de glutaraldéhyde

C'est un dialdéhyde dont le groupe aldéhyde est hautement réactif et peut former des liaisons covalentes avec des groupes fonctionnels tels que les amines, les thiols, les phénols, les groupes hydroxyle et l'imidazole [29] et ses aldéhydes réagissent généralement rapidement avec des groupes amines, en provoquant la réticulation des molécules voisines.[30] La représentation schématique de la réaction de l'AG avec les groupes hydroxyle et aminé (qui sont très courants dans les hydrogels) est montrée dans la (**Figure 5**).[29]



**Figure 5:** Représentation schématique de la réaction de réticulation de l'AG avec les groupes hydroxyle et amine

Ce dialdéhyde est un liquide huileux incolore à jaune pâle soluble dans l'eau, l'alcool et les solvants organiques en toutes proportions, il a une odeur piquante à température ambiante, il est également toxique, irritant et inflammable. Il existe généralement dans des solutions aqueuses et produit des groupes aldéhydes. Hydratez-vous dans ces solutions. Il peut prendre de nombreuses formes différentes en fonction des conditions de la solution telles que le pH, la concentration et la température. [30]

Le glutaraldéhyde est l'agent de réticulation le plus couramment utilisé car il est efficace pour stabiliser les biomatériaux, il est facilement disponible dans le commerce à faible coût [31], économique, et sa solution aqueuse peut réticuler efficacement les tissus de collagène. [29]

### **1.3.2. Les propriétés**

#### **1) Propriétés physiques**

A l'état pur, le glutaraldéhyde se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore à odeur caractéristique avec une limite de détection olfactive d'environ 0,04 ppm. Il est soluble dans l'eau et l'éthanol en toutes proportions. [33]

#### **2) Propriétés chimiques**

Le glutaraldéhyde est un produit hautement réactif qui polymérise en présence d'eau. La réaction de condensation est plus rapide en milieu alcalin, Contact vigoureux avec des bases fortes [33].

En ce qui concerne l'efficacité de la réticulation, celle-ci est renforcée par le polymère de glutaraldéhyde formé en solution, qui favorise les réactions entre les groupes amines. [34]

#### **3) Toxicité**

Plusieurs études *in vivo* (animales) et *in vitro* (humaines et animales) indiquent que le glutaraldéhyde est absorbé par la peau. Cependant, comme il se lie aux protéines de la peau, le taux d'absorption cutanée est faible. Ce taux varie fortement selon la concentration en glutaraldéhyde ou le type de peau [35]. Les études *in vitro* et *in vivo* montrent aussi que le GA n'est pas génotoxique. [33]

Quelle que soit la voie d'exposition, le glutaraldéhyde est un puissant irritant local. C'est aussi un irritant respiratoire et un sensibilisant cutané et Les seuls effets actuellement

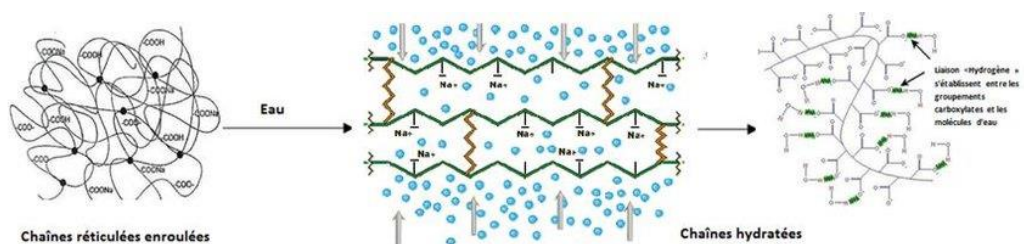
rapportés chez l'homme sont des irritations importantes (peau, yeux, voies respiratoires) et des allergies cutanées et respiratoires. [33]

Cependant, le GA est toxique lorsqu'il est libéré par la dégradation de l'hôte s'il n'est pas correctement neutralisé, il existe également une cytotoxicité locale et une calcification à long terme des implants a été rapportée. Pour ces raisons et d'autres, il existe un besoin croissant d'agents de réticulation qui forment des produits réticulés stables, biocompatibles et dépourvus de cytotoxicité. [29]

Pour cette raison, l'utilisation de GLU à de faibles concentrations est préférable pour éviter la toxicité. Cela nous permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques pour obtenir des matériaux stables pour une large gamme d'applications. [32]

### 1.3.3. Comportement chimique du glutaraldéhyde en solution aqueuse

Diverses études ont montré qu'il existe du glutaraldéhyde disponible dans le commerce Représentant un mélange de différents ingrédients, mais nous devons savoir lesquels d'entre eux. Le composant est le plus efficace pour les réactions impliquant des polysaccharides. En effet, en solution aqueuse, le glutaraldéhyde peut exister non seulement sous sa forme la plus simple, le monomère dialdéhyde, mais également sous des formes dimère, trimère et polymère. Ainsi, la controverse entourant l'efficacité de la fixation du glutaraldéhyde et son comportement chimique peut être expliquée par différentes structures qui dépendent des conditions de la solution. [36] (**figure 6**)



**Figure 6 :** Hydratation et gonflement des chaînes polymères réticulées

Le comportement du glutaraldéhyde en solution aqueuse a été largement étudié. Les données recueillies indiquent que le glutaraldéhyde polymérise en solution alcaline dans un processus impliquant une condensation d'aldol, résultant en un mélange de chaînes polymères composées de  $-\text{CH}=\text{C}(\text{CHO})-$ . [37]

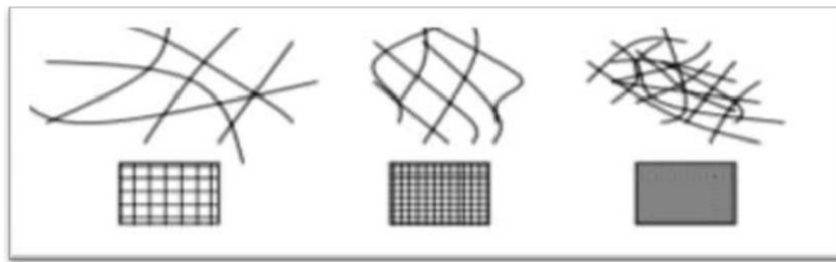


### 1.3.4. Agent de réticulation

Le glutaraldéhyde possède des propriétés uniques qui en font l'un des réactifs de Réticulation du polymère.

Il peut réagir via de multiples réactions, telles que la condensation d'aldol et l'addition de type Michael, En raison de ces écarts et des propriétés uniques de chaque polymère, les méthodes de réticulation utilisant le glutaraldéhyde ont été développées principalement grâce à des observations empiriques [37], la sélection du rapport du polymère au glutaraldéhyde et leurs concentrations finales.

L'utilisation de la réticulation chimique est pluridisciplinaire, allant de la biochimie des protéines de base pour des applications en biotechnologie, ingénierie et médecine. [36]



**Figure 7 :** Schématisation d'une densification du réseau en ajoutant le glutaraldéhyde

### 1.3.5. Les domaines d'Utilisation

On peut soutenir que le glutaraldéhyde a touché le plus large éventail d'utilisations dans certains domaines, Comme :

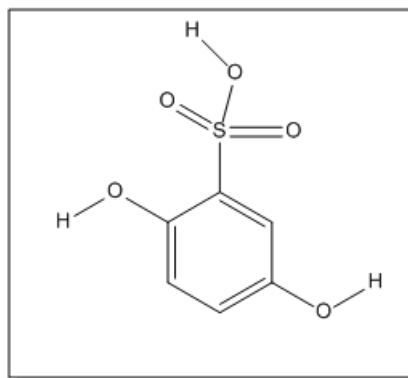
- Un agent de réticulation. [37]
- Un agent de désinfectant et la stérilisation des instruments chirurgicaux et du matériel endoscopiques dans les hôpitaux [38]
- Un agent de fixations d'échantillons pour la cytochimie et la microscopie électronique [37]
- Un agent d'immobilisation d'enzymes et de cellules entières [37]
- Un agent de stabilisation des cristaux de protéines pour la cristallographie aux rayons [37]
- Un agent de tannage du cuir [35]
- Un agent thérapeutique pour les traitements contre la transpiration excessive, les infections fongiques [35]

- Un agent de conservation dans l'embaumement [35]
- Comme intermédiaire chimique de la fabrication des adhésifs et de matériel électrique. [35]
- Composant de solutions de développement de films de rayons X. [33]
- Substance active biocide entrant dans la composition de produits biocides. [33]
- Intermédiaire en synthèse organique. [33]

### 1.4. L'ACIDE 2,5-DIHYDROXYBENZENESULFONIQUE

#### 1.4.1. Définition

L'acide 2,5-dihydroxybenzenesulfonique de formule  $C_6H_6O_5S$  est un acide dihydroxybenzènesulfonique qui est une hydroquinone dont l'un des hydrogènes phényles est remplacé par un groupe acide sulfonique. Il joue un rôle en tant que métabolite [38]. Il est un dérivé de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque. Tel qu'il est formulé sous forme de sel est un produit commercial (par exemple, l'acide potassique).



**Figure 8:** structure d'acide 2,5-dihydroxy benzène sulfonique

#### 1.4.2. La solubilité

L'acide 2,5-dihydroxybenzenesulfonique est une poudre cristalline blanche ou presque blanche très soluble dans l'eau et l'alcool déshydraté, pratiquement insoluble dans le dichlorométhane et librement soluble dans l'alcool méthylique. [39]

**1.4.3. Utilisation**

Il est utilisé en clinique comme agent hémostatique synthétique, non hormonal et non thrombogène, principalement indiqué pour réduire les saignements capillaires. Bien que son mécanisme d'action reste indéterminé, il semble maintenir la stabilité de la paroi capillaire et corrige l'adhésion plaquettaire anormale. Il est autorisé en cure courte pour réduire la ménorragie, la prophylaxie et le traitement de l'hémorragie péri ventriculaire. Il est utilisé aussi pour le contrôle des hémorragies des petits vaisseaux sanguins. [39] [40]

**1.5. LES HYDROGELS****1.5.1. Définition**

Les hydrogels sont des matrices polymères naturels ou synthétiques attractants qu'ils ont des caractérisations chimiques et physiques ou biologiques très diverses. [41]

Ce sont des réseaux hydrophiles tridimensionnels réticulés physiquement (par des liaisons hydrogène) ou chimiquement (par des liaisons covalentes), Ils ont des propriétés hydrodynamiques similaires à celles des tissus biologiques et organiques, et qui peuvent contenir de grandes quantités d'eau avec une biocompatibilité, une biodégradabilité, une perception environnementale aiguë et des propriétés mécaniques réglables.[41][42]

Ces propriétés font des hydrogels d'excellents matériaux pour l'administration locale de médicaments ou la détection de stimuli externes, ce qui les rend plus fonctionnels que les capteurs chimiques traditionnels dans les applications biomédicales. [41]

Ces matériaux souples et translucides se dilatent (gonflent) ou se contractent (rétrécissent) lorsqu'ils absorbent ou désorbent l'eau et peuvent retenir de grandes quantités d'eau sans perdre leur intégrité structurelle. [41][42]

Ces matériaux ont de nombreuses utilisations dans différents domaines comme : pharmacie, cosmétique, agro-alimentaire, peintures, traitement des eaux, piles à combustible, etc... [41]

**1.5.2. Classification des hydrogels**

Ces hydrogels peuvent être classés en fonction de leur origine (provenance du polymère), de leur composition et de la nature des liens et agents de pontages mis en œuvre dans le réseau et durée de vie, et leur taille et propriété physique.

## 1) Provenance du polymère

### A. Les hydrogels synthétiques

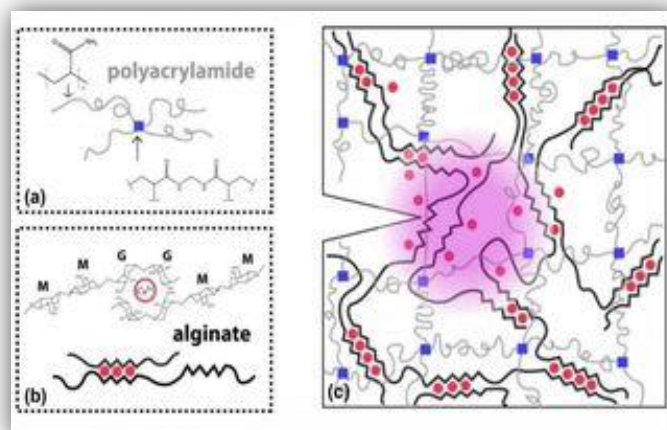
Les polymères synthétiques sont des polymères artificiels obtenus à partir de monomères polymérisés. Les hydrogels fabriqués à partir de polymères synthétiques tels que le poly (éthylène glycol) (PEG), le poly (alcool vinylique) (PVA) et les bio polymères synthétiques, comme les peptides et l'ADN, qui ont une capacité d'absorption d'eau élevée, des structures bien définies et une variété de matières premières brutes et intelligentes Répondent à divers stimuli [41].

### B. Les hydrogels naturels

Les polymères naturels sont des polymères obtenus à partir de biomasse, tel que l'hydrogel naturelle comprenant ces polymères comme : la cellulose, la chitosan, l'alginate et l'agarose, acide hyaluronique. [41][42]

### C. Les hydrogels hybrides

Ils sont une combinaison d'hydrogels naturels et synthétiques. Pour combiner les avantages des hydrogels synthétiques et naturels, de nombreux bio polymères naturels tels que le dextrane, le collagène et le chitosan ont été associés à des polymères synthétiques tels que le poly (isopropylacrylamide) et l'alcool polyvinylique. Structurellement, les hydrogels hybrides tirent leur bio activité de matériaux naturels. De plus, la facilité de contrôle des propriétés physiques et chimiques des hydrogels hybrides est due aux propriétés des matériaux synthétiques. [43]



**Figure 9** : Structure et mécanisme de durcissement des hydrogels hybrides. a) le polyacrylamide (PAAm ; lignes pointillées grises) forme des réticulations covalentes via le N, N'-méthylènebisacrylamide (MBAA ; carrés bleus). b) les chaînes d'alginate (lignes noires) constituées de blocs G forment des réticulations ioniques à travers  $\text{Ca}^{2+}$  (cercles rouges). c) Une grande zone de

zone plastique (région rose) se présente devant l'encoche où les réticulations ioniques se décompressent pour dissiper l'énergie. [43]

### **2) Composition du polymère**

- Hydrogels homopolymères : contiennent un réseau polymère contenant une seule espèce de monomère.
- Les Hydrogels copolymères : Composés de deux monomères différents ou plus contenant au moins un composant lipophile. Ces composants sont généralement disposés dans une variété de configurations, y compris des configurations aléatoires ou séquentielles le long des chaînes du réseau polymère.
- Hydrogel polymère semi-interpénétrant : Ce réseau est formé par la pénétration d'un polymère linéaire dans un autre réseau réarrangé (réticulé), sans liaisons chimiques entre eux.
- Hydrogel polymère interpénétrant (IPN) : Cette classe comprend deux composants polymères synthétiques ou naturels indépendants réunis en un seul paramètre réseau. [44]

### **3) Charge électrique**

Les hydrogels peuvent être classés en quatre groupes en fonction de la présence de ou l'absence de charge électrique située sur les chaînes réticulées [44] :

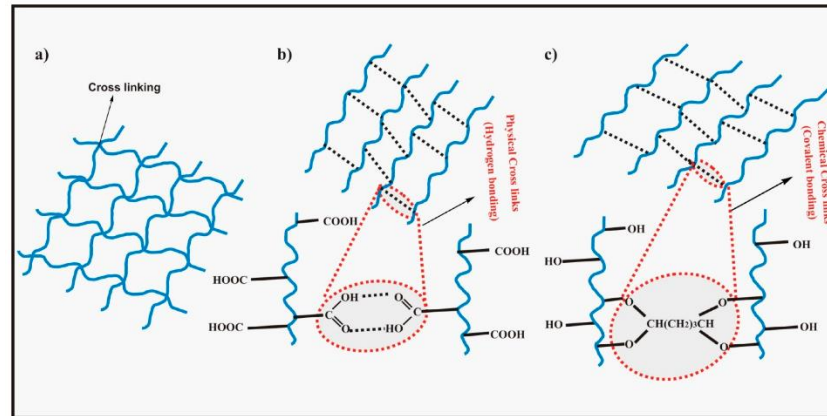
1. Non ionique (neutre).
2. Ionique (y compris anionique ou cationique).
3. Electrolyte amphotère (ampholytique) y compris à la fois les deux groupes acides et Basiques.
4. Zwitter ionique (polybétaines) contenant à la fois des groupes anioniques et cationiques.

### **4) Nature de la réticulation**

La réticulation des hydrogels, qui peut être physique ou chimique, empêche les hydrogels de se dissoudre même après avoir absorbé de grandes quantités d'eau/de fluides corporels.

Les hydrogels physiques contiennent des réticulations formées par des liaisons secondaires (Hydrogène...) entre les groupes polaires des chaînes polymères, dans les hydrogels chimiques, les réticulations sont formées par une liaison covalente entre différents groupes

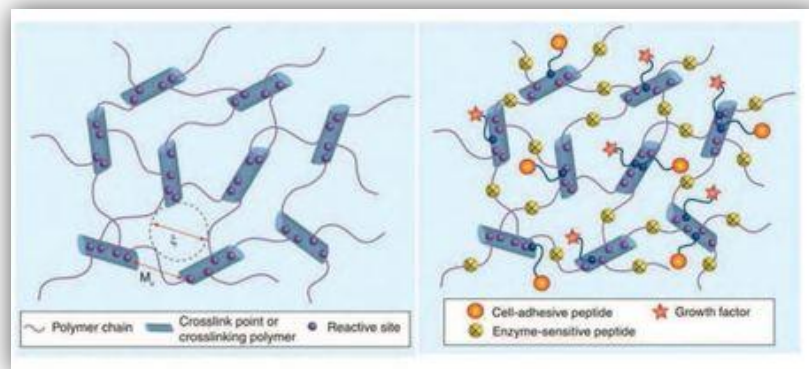
fonctionnels des chaînes polymères facilitée par des agents de réticulation spéciaux (**figure 10**). [44]



**Figure 10:** (a) Matrice d'hydrogel ; (b) matrice d'hydrogel physiquement réticulée ; (c) matrice d'hydrogel chimiquement réticulée. [44]

### a) Les hydrogels chimiques

Les hydrogels chimiques sont réticulés de manière covalente par diverses réactions irréversibles, La seule façon de détruire ces gels est de détruire le réseau [45] [46] (fig3), Ils donnent des nœuds de réticulation et donc un caractère permanent au gel. Il est donc indépendant des facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique, etc.). [46]



**Figure 11:** Hydrogels de type chimique. Ces hydrogels peuvent être simples (à gauche) ou très complexes (à droite) visant à mimer par exemple une matrice extracellulaire [47] [48]

Les réseaux de polymères 3D liés de manière covalente sont insolubles dans tous les solvants et gonflent simplement dans les bons solvants. Ils peuvent être considérés comme de grandes molécules uniques ou des super macromolécules.

La propriété unique de ces gels est leur capacité à conserver leur forme d'origine pendant et après le gonflement. Les forces d'expansion entraînées par la thermodynamique sont équilibrées par les forces contractiles du réseau. À un moment donné, les deux forces deviennent égales et l'équilibre est atteint. [46]

Il existe de nombreuses méthodes de réticulation et de réaction permettant de former ce type de liaison. Notons parmi lesquelles : la polymérisation radicalaire, l'irradiation à haute Energie (rayons UV ou gamma) [46] [49][50], l'utilisation d'enzyme et les réactions chimiques [46] [51].

Certaines de ces réactions chimiques interviennent des agents de réticulation tels que le glutaraldéhyde, l'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>), les poly époxydes ou les iso cyanates [52]. Ces réticulant sont toxiques [53] et d'autres réticulant biocompatibles ont été utilisés pour former des hydrogels. Par exemple, le trimétaphosphate de sodium (STMP) est un réticulant non toxique et biocompatible qui a été largement utilisé pour la préparation d'hydrogels à base de polysaccharides.

### **b) Les hydrogels physiques**

Dans les hydrogels physiques, le processus de réticulation est de nature physique. Les hydrogels physiques (également appelés hydrogels auto-assemblés) se forment lorsque les macromolécules s'auto-assemblent par le biais d'interactions moléculaires secondaires non covalentes. [46]

Ce sont des gels dans lesquels les chaînes polymères sont réticulées entre elles par des interactions ioniques, des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes (liaisons faibles) [54]. Et même par l'agrégation des chaînes, la cristallisation et par la complexation des chaînes. [46] (figure 3)

On dit que les hydrogels se réticulent physiquement lorsqu'il existe des interactions non covalentes entre les chaînes polymères. Ils sont aussi appelés gels "physiques" ou "réversibles". Les gels physiques sont populaires car ils sont faciles à fabriquer et n'utilisent pas d'agents de réticulation qui peuvent provoquer une toxicité. [46]

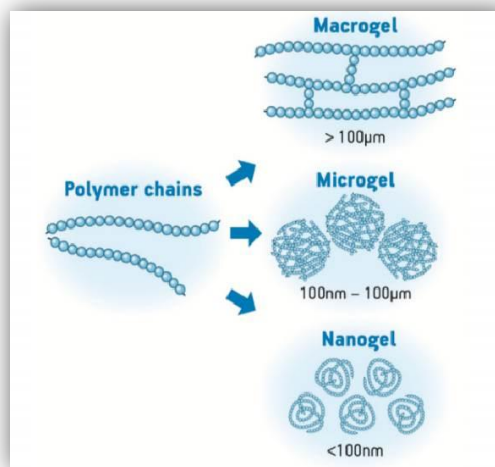
Ils peuvent se former d'eux-mêmes sous l'influence de paramètres extérieurs (pH, ions, température, etc.). Par exemple l'alginate et le chitosan peuvent former un hydrogel physique par interactions ioniques. [54]

Le principal inconvénient de ces hydrogels est le manque de stabilité mécanique dû à la réversibilité des réticulations produites, ils peuvent donc être transformés en solutions polymériques par chauffage (gélatine, gélose). [54]

### 5) Aspect des hydrogels

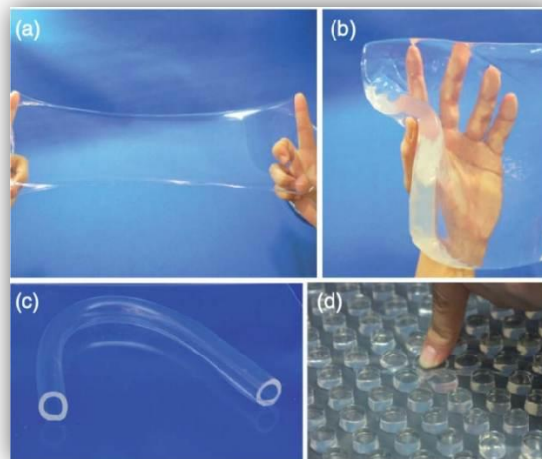
#### A. Structure physique des hydrogels

Les hydrogels peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur apparence externe et des éléments suivants : Matrice, Film et Microscope. Cet aspect dépend du procédé de polymérisation utilisé dans le processus de fabrication. [55]



**Figure 12:** Hydrogels de différentes formes : (a) montre un film mince (200 mm d'épaisseur), (b) une feuille (30 mm d'épaisseur), (c) un tube creux, et (d) un réseau régulier de piliers [56]





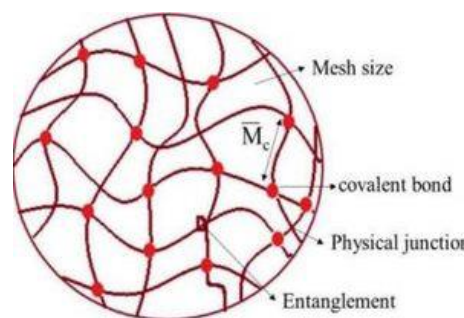
**Figure 13:** Schéma représentatif de Gels à différents niveaux de taille [55].

### A. Structure moléculaires des hydrogels

Au niveau moléculaire, un réseau chimique est caractérisé par la fonctionnalité des nœuds de réticulation ( $f$ ), qui transforme le nombre de chaînes connectées à un nœud, et la masse moyenne de chaînes entre deux nœuds consécutifs,  $M_C$ .

Ce paramètre peut également être exprimé en nombre moyen d'unités monomériques ( $N_C$ ).

$N_C$  et  $M_C$  sont liés par le poids moléculaire de l'unité monomère. Dans un réseau idéal, ces deux paramètres seraient constants sur tout le réseau et les chaînes ne seraient liées que par des liaisons chimiques. De plus, chaque extrémité de la chaîne est connectée à un nœud de réticulation, et chaque chaîne contribue de manière égale à l'élasticité du réseau. [57]



**Figure 14:**(a) Réseau formé par un agent de réticulation trifonctionnel et un polymère bi fonctionnel. (b) Réseau formé de monomères et d'agent de réticulation bi fonctionnel. [32]

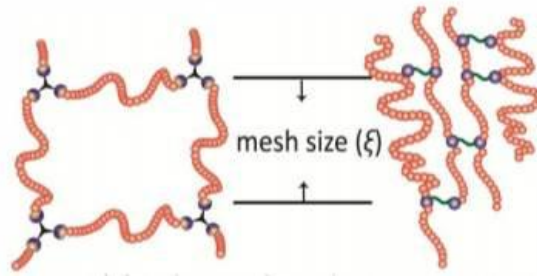


Figure 15: Structure de l'hydrogel au niveau moléculaire. [32]

### 1.5.3. Les propriétés des hydrogels

En raison de leurs propriétés, les hydrogels ont plusieurs applications dans une variété de domaines (à la fois domestiques et industriels). Les hydrogels ont : [58]

#### a. Propriété de Gonflement

La principale caractéristique des hydrogels est leur capacité à gonfler, c'est-à-dire à absorber le plus de solvant possible. Le processus de gonflement est basé sur un gradient osmotique, le solvant diffusant à l'intérieur du réseau, qui commence à gonfler.

Le gonflement des hydrogels dépend d'un certain nombre de paramètres tels que le pH, la température [59] et dépend essentiellement de la densité de réticulation [60] [61] et de la structure chimique de l'hydrogel.

En effet, le gonflement est inversement proportionnel à la densité de la réticulation [60], Lorsque le solvant pénètre dans le réseau d'hydrogel, les chaînes polymères s'ouvrent, ce qui induit une contraction élastique due aux nœuds de réticulation et augmente la pression à l'intérieur du réseau [61]. Lorsque le réseau est en équilibre avec son environnement, le gel cesse de gonfler. En augmentant la concentration d'un agent de réticulation tel que le STMP de 3% à 25 nm d'un hydrogel à base de polysaccharide, le taux de gonflement a été réduit de 6 fois (6000% à 1000%) [62].

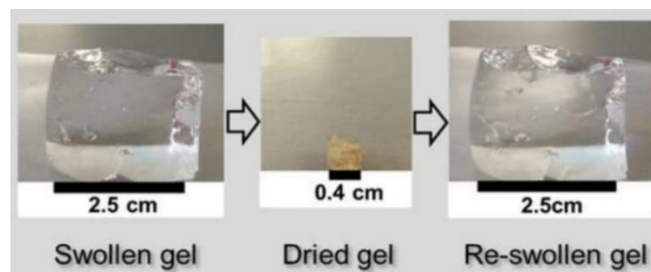
La structure chimique peut également affecter le gonflement des hydrogels. Les hydrogels avec des groupes hydrophiles gonflent plus rapidement que les hydrogels avec

des groupes hydrophobes. [61] tel que Le taux de gonflement dépend du milieu dans lequel le gel est plongé. [62].

L'affinité pour l'eau permet aux hydrogels d'absorber plus de 1000 fois leur masse sèche. A cause de la forte charge en eau, les hydrogels présentent une flexibilité similaire à celle des tissus naturels, Ils doivent cette propriété à la présence de divers groupes fonctionnels hydrophiles en leur sein. Ces groupes sont :  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$

La résistance à la dissolution provient de la réticulation entre les chaînes du réseau. Les gels chimiques atteignent un état gonflé à l'équilibre, cela en dépend du Paramètre d'interaction polymère-eau et densité de réticulation. [58]

Grâce à ces propriétés, les hydrogels sont largement utilisés comme système de gestion moléculaire ou cellulaire, en effet, les variations du taux de gonflement et de la densité de réticulation permettent de contrôler la vitesse de libération des molécules au cours du temps.



**Figure 16:** hydrogel a l'état de gonflement [68]

### **b. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques des hydrogels sont très importantes pour la sélection des matériaux à utiliser en relation avec une application particulière tel que Les propriétés attendues ne sont pas les mêmes (les gels mous et les gels très mous et les gels durs) [69]. Pour mieux comprendre le comportement mécanique des hydrogels, une théorie élasto-viscoélastique basée sur la réponse temporelle des gels sous contrainte

On distingue les gels mous, comme les élastomères, qui sont viscoélastiques et ont un faible module d'Young. Ils ont une contrainte seuil plastique à partir de laquelle la

déformation est irréversible : C'est le mode visqueux, par contre Les gels plus durs ont un module d'Young plus élevé : ils sont moins déformables et peuvent se rompre lorsque la contrainte dépasse le seuil de contrainte à la rupture. [69]

La rigidité du polymère réticulé provient principalement de la densité de réticulation et de l'énergie des liaisons Par exemple, lorsque l'hydrogel n'est pas un homopolymère, il est possible d'améliorer la rigidité finale du matériau en augmentant la proportion de monomères plus "solides" et donc en augmentant la rigidité du squelette polymère (par exemple en remplaçant l'acrylate par méthacrylate). [70]

La composition des hydrogels peut affecter leurs propriétés mécaniques [60] [63] [65] [66], par exemple Hilary et al ont montré que le module de Young des hydrogels à base de collagène augmentait avec la concentration de collagène [67].

L'augmentation de la concentration de l'agent de réticulation peut améliorer les propriétés mécaniques du gel, mais cela peut rendre le gel plus susceptible de se casser [64]. Par conséquent, la réticulation dépend du produit final souhaité. La copolymérisation avec le monomère Co peut également avoir un effet sur le réseau d'hydrogel, ce qui peut améliorer ses propriétés. [68].

Le degré de gonflement à l'équilibre et le module d'élasticité de l'hydrogel dépend de la densité de réticulation et la charge du réseau polymère ainsi que la concentration de polymère réticulé après préparation du gel. [70]

#### **1.5.4. Les types d'hydrogels**

Parmi ces types d'hydrogels on a [71] :

- Les hydrogels thermosensibles
- Les hydrogels sensibles au ph
- Les hydrogels sensibles au glucose
- Les Hydrogels sensibles à la lumière

#### **1.5.5. Les applications des hydrogels**

De nombreuses applications des hydrogels se sont développées ces dernières années en fonction des caractéristiques et l'une des applications les plus importants, les plus

réussies et les plus prometteuses des hydrogels est leur utilisation dans le domaine médical ,en pharmacie ,en cosmétique et en agriculture permis ces applications comme : lentille de contact, les pansements[72], cicatrisation des plaies[73], délivrance des médicaments[77], ingénierie tissulaire[75], culture cellulaire 3dimensionnelle [76],les macrogels et les nanogels [77] et aussi dans le domaine d'agriculture , rétention de l'eau[78], herbicide[79], hair care, orale care, skin care ,mu couse membrane care .

# *Chapitre 2 : Partie Expérimentale*

**2.1. INTRODUCTION**

Dans Cette partie on présente le choix des composants utilisés pendant notre travail et la procédure de préparation des films, dans le but de connaitre si le composite à base d'hydroxyéthylcellulose et de glutaraldéhyde qui joue le rôle d'un agent réticulant en présence d'acide 2,5dihydroxybenzènesulfonate peut être réticulé.

Pour démontrer ces résultats nous sommes passés par différentes méthodes de caractérisation.

**2.2. REACTIFS ET SOLVANTS**

Les réactifs et les solvants sont obtenus chez SIGMA ALDRICH et ont été utilisés sans purification.

**2.2.1. Les réactifs**

- L'hydroxyéthylcellulose : masse molaire moyenne (MM=720000 g/mol), viscosité ( $\nu=90-160$  centpoises (CP), densité ( $\rho = 0.5$  g/mol à 25 °C).
- Le sel d'éthyle ammonium 2,5dihydroxybenzènesulfonate : a été généreusement offert par les laboratoires FRATER-RAZES.
- Le glutaraldéhyde : MM= 100.12 g/mol, la concentration ([C]=25 wt %) dans l'eau, densité ( $\rho =1.062$  g/ml à 25 °C).
- L'acide chlorhydrique (HCl) : pureté égal à 36.5-38 %, MM=36.46 g/mol.

**2.2.2. Les solvants**

- L'acide acétique glacial : pureté égal (9 à 100 %)
- L'éthanol : pureté égale à 96 % (v/v), MM=46.07 g/mol.
- L'eau distillée : Ph (7-8)
- Le colorant bleu FCF brillant (masse molaire = 787.91 g/mol ; absorbance  $\lambda$  Max= 630 nm)

**2.3. INSTRUMENTS**

Spectroscopie UV-Visible : Un spectromètre UV-visible (Specord 200 plus), ou les échantillons ont été analysés dans un domaine de 190-800 nm avec une vitesse de 1 nm/S, sur un trajet lumineux de 1 cm.

Gravimétrie : une balance de marque OHAUS (Item PA214) et une capacité maximale de 210g, test de gonflement.

## **2.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE**

### **2.4.1. Préparation des mélanges**

#### ➤ **Expérience 1 :**

**Film contrôle :** par cette expérience on va confirmer que le HEC est soluble dans l'eau. Dans un bécher de 50 ml on a mélangé 75 mg de HEC avec 5 ml d'eau distillée et laissé agiter pendant 3 jours à température ambiante. Nous avons obtenu une solution homogène peu visqueuse qui a été versée dans un moule en plastique et laissée pour séchage pendant 2 jours. Nous avons obtenu un film de masse de 61.2 mg considéré pour la suite comme film de référence.

#### ➤ **Expérience 2 :**

Cette expérience a pour but de montrer l'effet de la température sur la réticulation dans 2 solvants différents.

**Solvant 1 :** acide acétique

**Solution 1 :** dans un bécher de 50 ml on a mélangé 50 mg de HEC avec 1 ml d'acide acétique, et laissé sous agitation à température ambiante. Après 11 jours d'agitation on a obtenu une solution visqueuse qui a été coulée et laissée sécher pendant 2 jours. On a obtenu un film transparent de masse 41.5 mg.

**Solution 2 :** dans un bécher de 50 ml on a mélangé 50 mg de HEC avec 1 ml d'acide acétique et laissé agiter pendant 2 heures à température ambiante. On a chauffé cette solution à (50 – 70 C) pendant 2 heures. On arrête le chauffage en remarquant la formation d'une bille et on maintient l'agitation pendant 24 heures à température ambiante. L'état de la bille n'a pas changé.

On a ajouté 5% de GLU pour voir s'il Ya un changement de la bille formée précédemment. On a constaté qu'il y a aucun changement



**Solvant 2 : H<sub>2</sub>O**

**Solution 3 :** dans un bécher de 50 ml On a mélangé 75 mg de HEC avec 5 ml d'H<sub>2</sub>O et laissé sous agitation pendant 2 heures, ensuite on a ajouté 3 gouttes d'acide acétique et laissé agiter pendant 1 heure, puis on a ajouté 5 gouttes de GLU et laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante.

**Solution 4 :** On a répété la même solution que la solution 3 mais en chauffant à (40-55°C) et dans les mêmes conditions.

Les 2 solutions (3 et 4) préparées donnent des solutions homogènes visqueuses qui ont été versées dans des moules et séchées pendant 2 jours pour avoir 2 films de masse : 61.1 mg et 68.2 mg, respectivement.

**➤ Expérience 3 :**

Afin de vérifier l'effet de la présence ou l'absence ainsi que la nature du catalyseur sur la réticulation, nous avons préparé 3 solutions comme suit :

**Solution 1 :** réticulation avec HCl

Dans un bécher de 50 ml On a préparé une solution qui contient 75 mg de HEC et 5ml d'H<sub>2</sub>O, et laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante jusqu'à dissolution du HEC, après on a ajouté 5 gouttes de GLU et porté à l'agitation pendant 2h30 à température ambiante. Puis on a ajouté 1 goutte de HCl et laissé sous agitation pendant 4 jours à température ambiante. Nous avons obtenu une solution homogène visqueuse qui a été coulée dans un moule en plastique et laissé sécher 2 jours pour obtenir un film de masse de 71.1 mg.

**Solution 2 :** avec acide acétique

La même solution 3 de l'expérience 2.

**Solution 3 :** sans catalyseur

La solution préparée cette fois-ci contient 75 mg de HEC mélangée avec 5ml d'H<sub>2</sub>O, laissée agiter pendant 3 heures à température ambiante, après l'ajout de 5 gouttes de GLU et porter à l'agitation pendant 3 jours à température ambiante, on a versé la

solution homogène qui a été obtenu dans un moule et laisser sécher pendant 2 jours pour obtenir un film de masse égal à 64.4 mg.

➤ **Expérience 4 :**

L'objectif de cette expérience est d'étudier la réticulation en présence de quantité variable de l'agent réticulant, et pour montrer cet effet nous avons réalisé les 2 solutions suivantes préparées simultanément dans un but de comparaison.

**Solution 1 :** c'est la même solution 3 que celle décrite préalablement dans l'expérience 3.

**Solution 2 :** la solution 1 a été préparée mais avec 20 gouttes de GLU dans les mêmes conditions. La solution homogène obtenue a été coulée dans une boîte de Pétri. Après séchage on a obtenu un film de masse de 108.4 mg.

➤ **Expérience 5 :**

Démonstration par colométrie sur la qualité de réseau formé en présence et absence de l'acide acétique. On a préparé les 2 solutions suivantes :

Préparation de la solution colorée :

Cette solution est composée de 50 mg de colorant appelé bleu FCF brillant (masse molaire = 787.91 g/mol ; absorbance  $\lambda$  Max= 630 nm) ; et 100 ml d'eau distillé.

**Solution 1 :** Dans un bécher de 50 ml on a préparé une solution formée de 75 mg de HEC et 5 ml de la solution colorée et porté sous agitation pendant 2 heures à température ambiante, ensuite on a ajouté 3 gouttes d'acide acétique et après 3 heures d'agitation on a ajouté 5 gouttes de GLU et laissé agiter pendant 3 jours à température ambiante. La solution visqueuse obtenue est homogène et bleue, coulée dans un moule en plastique et laissée sécher pendant 2 jours pour obtenir un film de masse de 100.6 mg.

**Solution 2 :** On a refait la solution 1 dans les mêmes conditions mais sans acide acétique. On a obtenu cette fois ci un film de masse égale 91.5 mg.

➤ **Expérience 6 :**

Pour une démonstration par colométrie de l'effet du taux de GLU sur la réticulation on a préparé les 2 solutions suivantes :

**Solution 1 :** contient 75 mg de HEC et 5 ml de la solution colorée, menée à l'agitation pendant 3 heures et après on a ajouté 5 gouttes de GLU et on l'a laissé sous agitation. Après 3 jours on a obtenu une solution homogène bleue qui a été coulée dans un moule et laissée sécher pendant 2 jours pour obtenir un film bleu avec une masse de 90.7 mg

**Solution 2 :** on a répété la solution 1 précédente mais avec 20 gouttes de GLU au lieu de 5 gouttes dans les mêmes conditions. On a obtenu un film bleu de masse de 109.7 mg.

➤ **Expérience 7 :**

Afin d'étudier l'effet de 2,5-dihydroxybenzenesulfonique sur la réticulation de HEC avec et sans acide acétique on a élaboré les 2 solutions suivantes :

**Solution 1 :** dans un bécher de 50 ml formée de 75 mg de HEC et 5 ml de H<sub>2</sub>O et 50 mg de 2,5-dihydroxybenzene sulfonique, laissé sous agitation pendant 2 heures, ensuite on a ajouté 3 gouttes d'acide acétique et après 1 heure d'agitation on a ajouté 20 gouttes de GLU et laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. La solution obtenue est homogène et coulée dans un moule et laissée sécher pendant 2 jours pour obtenir un film de masse 188.6 mg.

**Solution 2 :** la même solution qu'avant a été répétée mais sans acide acétique, en obtenant les mêmes résultats observés (film avec une masse de 193.5 mg)

#### **2.4.2. Protocole de lavage**

Lavage est utilisé dans un but d'éliminer l'excès d'acide et suivi une analyse spectroscopie du colorant.

**Lavage quantitative :** Dans une boîte de Pétri on a déposé le film et ajouté 5 ml d'eau distillé pour le laver. Nous avons sorti le film de l'eau et prélevé 3 ml de l'eau de lavage à l'aide d'une seringue pour effectuer l'analyse UV. On remet le film dans la même eau de

lavage 5 ml pendant la même durée puis on répète le prélèvement pour l'analyse UV. Ce processus a été répété plusieurs fois.

**Lavage qualitatif** : le film est placé dans un entonnoir mené d'un papier filtre est lave 6 à 8 fois avec un volume avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide acétique ou HCl.

### **2.4.3. Protocole de gonflement**

Nous avons mené des expériences de gonflement pour confirmer la réticulation de réseau. On a procédé comme suit :

Le film sec obtenu après lavage est pesé, et ensuite plongé dans un bécher de 50 ml qui contient 30 ml de H<sub>2</sub>O. à des intervalles de 5 min le film est sorti de l'eau et séché sur un papier propre. Puis pesé. Cette opération est répétée pendant 45 min. ce protocole a été refait pour tous les films obtenus.

#### **❖ L'équation de taux de gonflement :**

$$W (\%) = \frac{mf - mi}{mi} \times 100$$

mi: masse sèche avant le gonflement

mf : masse de gonflement

W : taux de gonflement

# *Chapitre 3 : résultats et discussions*

**3.1. INTRODUCTION :**

L'Objectif de cette étude est de réaliser la réticulation de HEC en présence de 2.5dihydroxybenzene sulfonate.

Pour faire cette étude nous avons préparé plusieurs expériences montrant les différents paramètres qui peuvent contrôler la réticulation selon plusieurs méthodes.

Dans ce chapitre on va discuter les résultats obtenus à partir des expériences élaborées précédemment.

**3.2. RESULTATS ET DISCUSSION****Expérience 1 : films contrôle**

Cette expérience a été menée pour confirmer que le HEC commerciale utilisé ne réticule pas tout seul sans l'effet d'un acide ou d'un agent réticulant.

La figure 17 représente l'état du film sec obtenu après avoir coulé une solution aqueuse de HEC dans l'eau dans une boîte de pétri. il est transparent.



**Figure 17:** film HEC/H<sub>2</sub>O

Lors du lavage de ce film on a remarqué qu'il se dissout complètement dans l'eau. Donc le réseau n'est pas réticulé.

**Expérience 2 :**

Dans cette expérience on a étudié l'effet de température sur la réticulation dans deux solvants différents. La solubilité du HEC dans AA n'est pas rapporté dans le handbook ni dans la littérature. Le solvant de choix pour réticuler le HEC est l'eau mais nous avons tenté de réaliser cette réticulation dans AA pour voir si elle a lieu.

**Solvant 1 : l'acide acétique****Solution 1** : réticulation du HEC à température ambiante.

La figure 18 représente le film de HEC formé dans l'acide acétique après agitation pendant 11 jours à température ambiante. On observe que le film est opaque avec des petits trous. Le gonflement de ce film dans l'eau est présent dans la figure 19, et les résultats de ce gonflement sont résumés dans le tableau 1.

**Figure 18:** film HEC/Acide acétique**Tableau 1:** suivie de masse pendant le gonflement

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>45</b>
<b>Masse (mg)</b>	<b>41.5</b>	<b>103</b>	<b>104.4</b>	<b>119.1</b>	<b>119.2</b>	<b>122.8</b>	<b>129.3</b>	<b>130.2</b>	<b>134.1</b>	<b>145.4</b>

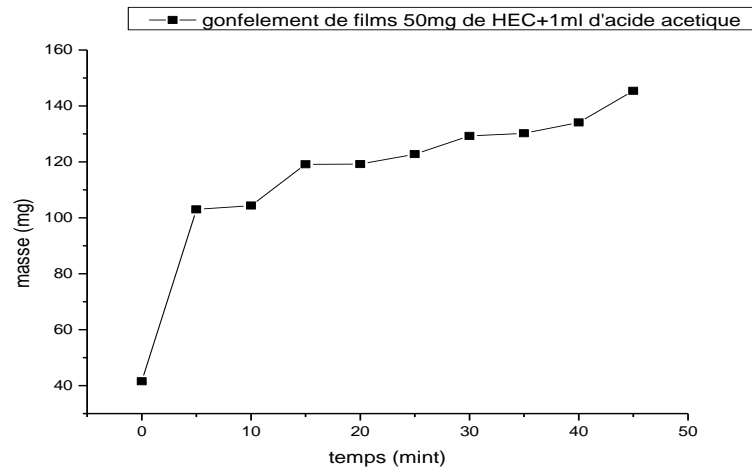


Figure 19: courbe de gonflement de film qui contient HEC /acide acétique

La figure 19 représente la courbe de gonflement dans l'eau du film du HEC obtenu dans l'acide acétique. On voit qu'il y a une pente élevée lors des 5 premières minutes puis elle diminue après, sans former de palier.

❖ **Calcul du taux de gonflement :**

$$W (\%) = \frac{mf - mi}{mi} \times 100$$

$$\text{A } t=5\text{min} \rightarrow W (\%) = \frac{103 - 41.5}{41.5} \times 100 = 148.19 \%$$

$$\text{A } t=25\text{min} \rightarrow W (\%) = \frac{122.8 - 41.5}{41.5} \times 100 = 195.90 \%$$

$$\text{A } t=45\text{min} \rightarrow W (\%) = \frac{145.4 - 41.5}{41.5} \times 100 = 250.36 \%$$

D'après ces résultats on remarque que les taux des gonflements du film formé dans l'acide acétique augmentent. On a commencé par une masse de 41.5 mg et après 5 min on a obtenu 103 mg ce qui correspond à 148.19 %, puis après 25 min au milieu de gonflement on a obtenu 122.8 mg ce qui correspond à 195.90 %, et après 45 min on a obtenu 145.4 mg ce qui correspond à 250.36% de gonflement. Le pourcentage montre que le film a été gonflé on en conclut que le HEC réticule dans l'acide acétique après 11 jours d'agitation à température ambiante.



**Solution 2 :** réticulation du HEC avec chauffage.

La réticulation de HEC dans l'acide acétique s'est faite à température ambiante après 11 jours. Lorsque HEC dans AA et porté à une température de 50 à 70 °C, une bille s'est formée après 2 heures et demi de chauffage. La figure 20 montre la photo de cette bille. Cette bille a été plongée dans l'eau. Elle est insoluble et ne gonfle pas. On en déduit que le HEC réticule rapidement dans AA dans des conditions de chauffage.

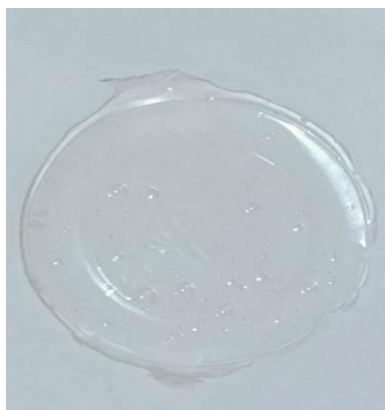


**Figure 20:** bille HEC/acide acétique/ $\Delta$

**Solvant 2 :H<sub>2</sub>O**

**Solution 3 :** La réticulation de HEC dans AA comme solvant a été abandonnée puisqu'elle conduit à des films dont les propriétés ne sont pas intéressantes. Nous avons mené la réticulation dans l'eau en présence d'AA comme catalyseur et de GLU comme réticulant à 2 températures différentes ambiante et sous chauffage à 40-55 °C.

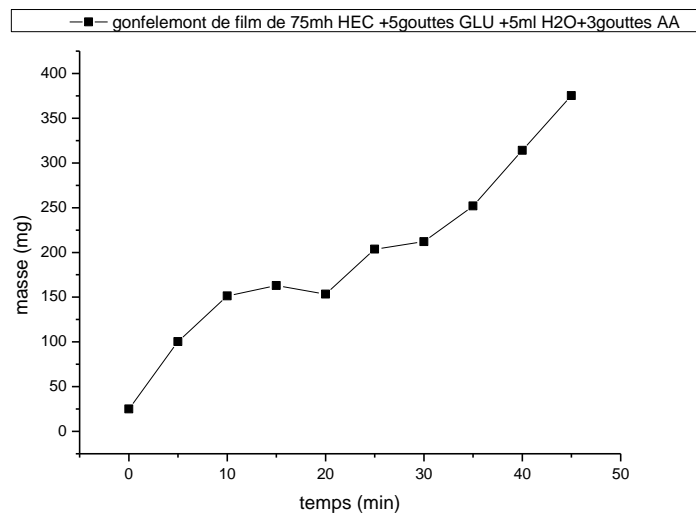
La figure 21 représente le film qui s'est formé à température ambiante. Le film obtenu a un aspect déformable, transparent. La courbe de gonflement de ce film est présentée dans la figure 22. Le tableau 2 montre les résultats de ce gonflement.



**Figure 21:** HEC/H<sub>2</sub>O/AA/GLU

**Tableau 2:** suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	100.3	151.3	162.9	153.5	203.7	211.9	251.8	314	375.1



**Figure 22:** courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU/H<sub>2</sub>O/acide acétique

Nous avons vu que le taux de gonflement de ce film est bon, on commence par 25 mg de masse et après 5 minutes on obtient 100,3 mg correspondant à 301,2 %, puis après 25 minutes on obtient 203,7 mg correspondant à 714,8 % et à la fin du gonflement on obtient 375,1 mg correspondant à un taux de gonflement de 1400,4 % par rapport au pourcentage obtenu, on peut dire qu'on a obtenu de bons résultats (le film gonfle bien, donc bien réticuler).

**Solution 4 :** figure 23 illustre le film formé lorsque la réaction a été menée à une température de 40 à 50 °C. Ce film est transparent déformable et facilement démoulée. La courbe de gonflement de ce film est présentée dans la figure 24. Le tableau 3 montre les résultats de ce gonflement.



Figure 23: film HEC/H<sub>2</sub>O/AA/GLU/Δ

Tableau 3 : suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	88.3	89.7	105.1	120.6	139.6	144	177.3	189	216.9

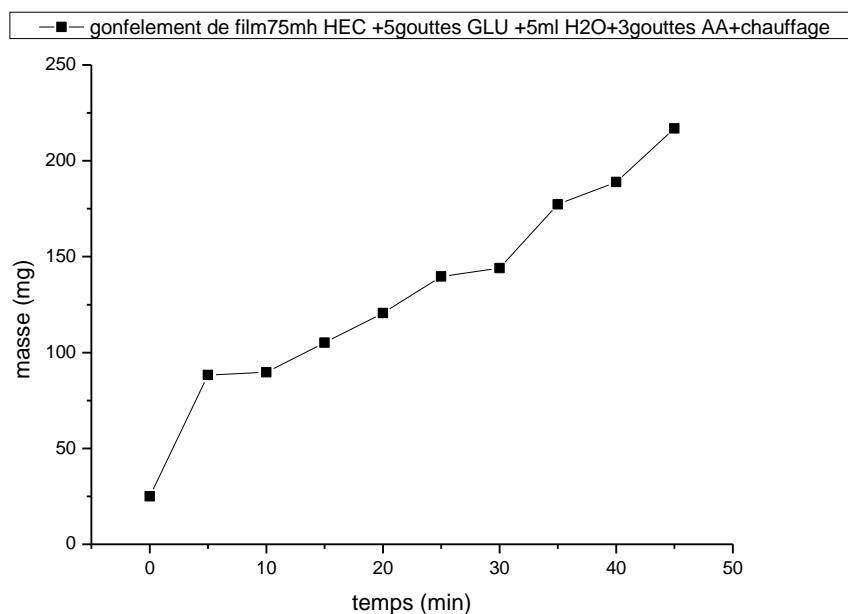


Figure 24: courbe de gonflement de film qui contient HEC//H<sub>2</sub>O/ GLU/ AA/T°

Ces résultats montrent que le film réalisé à 40-50 °C a un bon taux de gonflement. On part d'une masse de 25 mg et après 5 minutes on obtient 88,3 mg, correspondant à

253,2 %, puis après 25 minutes on obtient 139.6 mg correspondant à 458.4 %, et a 45 minutes on obtient 216, 9 mg correspond à 767.6 %. En comparant les pourcentages obtenus, on peut dire que les résultats sont bons (le film est bien gonflé donc bien réticulé).

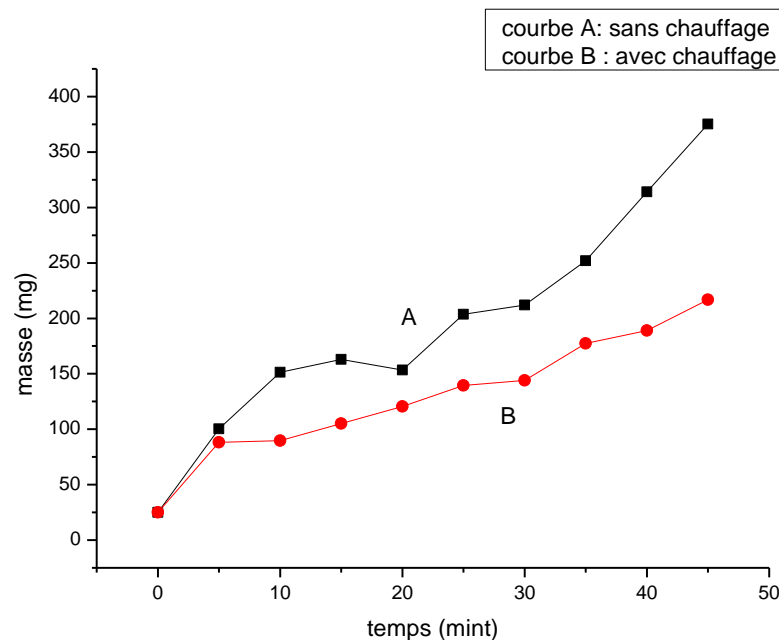


Figure 25: A : HEC/H<sub>2</sub>O/GLU/AA ; B : HEC/H<sub>2</sub>O/AA/GLU/T°

La figure 25 regroupe les 2 courbes de gonflement des 2 films précédents des solutions 3 et 4. Cette figure montre les différences entre les résultats de gonflement obtenus avec et sans chauffage.

D'après la figure 25 on voit la courbe A représentant le film de la solution qui a été préparée à température ambiante a le meilleur pourcentage de gonflement (1400.4 %), et la courbe B celle du film de la solution préparée en présence de chauffage a un taux de gonflement plus faible (767.6 %), donc le chauffage semble porter préjudice à la qualité de la réticulation du HEC en présence de GLU.

❖ **Conclusion :**

D'après les résultats de gonflement, nous pouvons voir que le film réalisé avec le solvant H<sub>2</sub>O gonfle mieux que celui de l'acide acétique.

On a aussi remarqué que le film réticulé obtenu à température ambiante gonfle mieux que celui obtenu par chauffage. En conséquence, dans la suite des expériences nous

avons décidé de faire des réactions dans l'eau, à température ambiante et en présence de GLU.

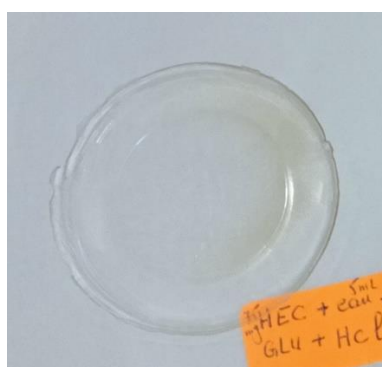
**Expérience 3 :**

Cette expérience a été faite pour montrer l'effet de la présence ou l'absence ainsi que la nature de catalyseur sur la réticulation.

**Solution 1 :** en présence de HCl

Il est connu que les acides minéraux catalysent la réaction entre les aldéhydes et les alcools par formation d'acétal. Nous avons tenté dans un 1er temps d'étudier la réticulation du HEC par Glu en présence d'une quantité catalytique de HCl.

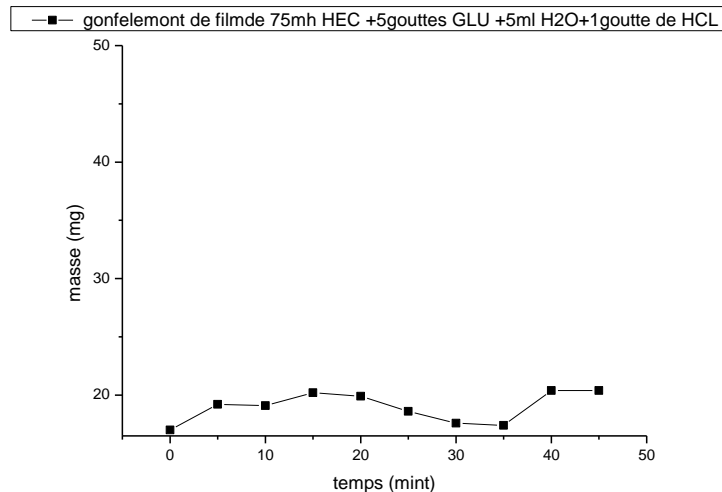
La figure 26 représente le film HEC dans H<sub>2</sub>O en présence de GLU et HCl (1goutte). Le film formé donne une apparence transparente déformable. Le résultat de ce gonflement de ce film dans H<sub>2</sub>O est indiqué dans le tableau 4 et la figure 27.



**Figure 26:** film HEC/H<sub>2</sub>O/HCl/GLU

**Tableau 4 :** suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	17	19.2	19.1	20.2	19.9	18.6	17.6	17.4	20.4	20.4



**Figure 27:** courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/HCl

Cette figure représente la courbe de gonflement dans l'eau de film HEC dans H<sub>2</sub>O, GLU et HCl.

A partir de ces résultats, on part avec une masse de 17 mg et après 5 minutes on obtient 19,2 mg correspondant à 12,94 %, puis après 25 minutes ou mi- gonflement on trouve respectivement 18,6 mg avec 9,41 % et après 45 minutes (en fin de gonflement) on obtient 20,4 mg, correspondant à un gonflement de 20 %, On constate que le taux de gonflement du film contenant de l'acide chlorhydrique est faible. Par rapport à ce pourcentage obtenu, On peut dire que le gonflement de ce film est très faible en comparaison avec les résultats de l'expérience 2.

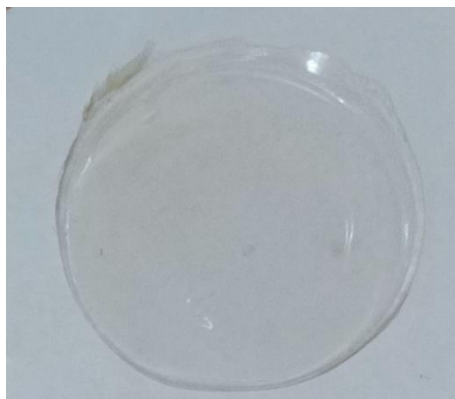
**Solution 2 :** en présence d'acide acétique

Ce résultat est déjà discuté en page 38 (solution 3 de l'expérience 2). On rappelle que le film est bien réticulé avec un taux de gonflement de 1400.4 %.

**Solution 3 :** en absence de catalyseur

Afin d'élucider le rôle de catalyseur sur la réticulation, nous avons parallèlement mené cette réticulation en absence de catalyseur à titre de comparaison.

La figure 28 montre le film HEC dans H<sub>2</sub>O en présence de GLU seulement. On a obtenu un film transparent déformable facilement démoulé. Le tableau 5 présente le suivi de gonflement de ce film et La figure 29 présente la courbe de gonflement de ce film dans H<sub>2</sub>O.



**Figure 28:** film HEC/H2O/GLU

**Tableau 5:** suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	74.3	78.9	80.6	88	97.2	103.4	126.8	162.1	220

D'après les résultats obtenus dans le tableau 5, On peut voir que le film a un bon gonflement. En partant d'une masse de 25 mg, 74,3 mg (197,2 %) ont été obtenus après 5 minutes. Après 25 minutes, 97,2 mg ont été obtenus, correspondant à 288,8 %. Et 45 minutes plus tard, on a reçu 220 mg correspondent à 780 % de gonflement. En comparant les pourcentages de gonflement obtenus, le film est réticulé et suffisamment gonflé.

La figure 29 montre la courbe de gonflement dans l'eau du film de HEC obtenu dans H<sub>2</sub>O et en présence de GLU. On remarque que l'allure de la courbe obtenue est croissante.

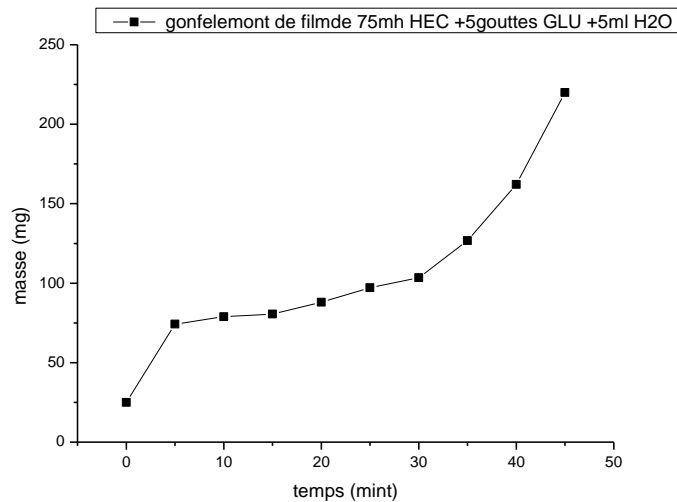


Figure 29: courbe de gonflement de film qui contient HEC/Glu/H<sub>2</sub>O

La figure 30 rassemble les 3 courbes de gonflement des 3 films obtenus (figure 22, 27 et 29). Cette figure montre les différences entre les résultats de gonflement avec et sans catalyseur.

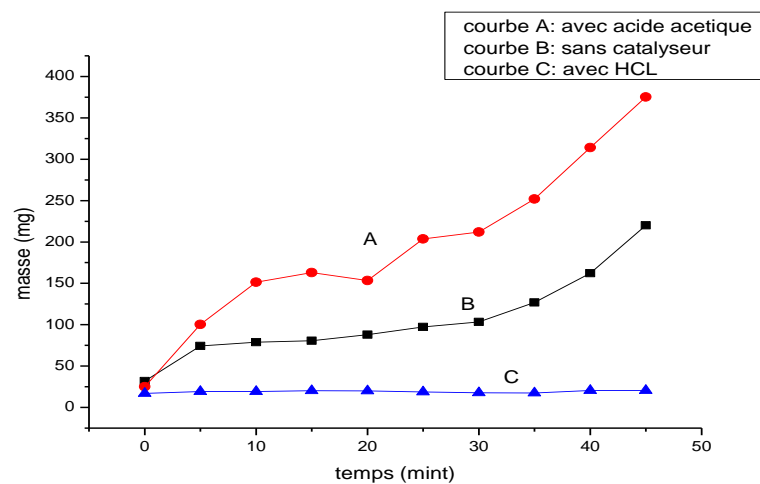


Figure 30: A : HEC/H<sub>2</sub>O/GLU/AA ; B : HEC/H<sub>2</sub>O/GLU ; C : HEC/H<sub>2</sub>O/GLU/HCl

D'après la figure 30 on voit bien que la courbe A qui correspond à la réticulation en présence d'acide acétique a le meilleur pourcentage de gonflement (1400.4 %), alors que la courbe C du film avec HCl montre un taux de gonflement très faible (20 %). Cela peut être expliqué par la présence de l'acide chloridrique qui est considéré comme un acide fort et qui a peut-être fragmenté la chaîne du polymère l'a empêché de bien gonfler. La courbe B qui ne contient aucun catalyseur a un taux de gonflement moyen (780 %) par rapport à la courbe A. Par ailleurs, en comparant l'allure des courbes B et C on remarque que l'effet



d'AA sur la réticulation est important. En effet, il semble que le réseau formé gonfle mieux.

❖ **Conclusion :**

Le film qui contient le HCl possède un taux de gonflement très faible par contre les 2 films qui sont formés avec AA ou sans catalyseur gonfle mieux. Donc nous avons choisi d'éliminer HCl et d'utilisé AA comme catalyseur dans la suite des expériences.

**Expérience 4 :**

Le but de cette expérience est d'étudier la réticulation en présence de quantité variable d'agents réticulant :

**Solution 1 :**

Les résultats du film qui a été préparé par HEC dans H<sub>2</sub>O en présence de 5 gouttes de GLU sont déjà discutés en page 44 dans (la solution 3 décrite dans l'expérience 3).

**Solution 2 :**

Cette solution a été préparée en présence d'un excès de GLU par rapport à la solution précédente.

La figure 31 montre le film HEC dans H<sub>2</sub>O en présence de 20 gouttes GLU. Le film est transparent, difficile à démoulé et cassant. La figure 32 représente le gonflement de ce film dans H<sub>2</sub>O, et les résultats de ce gonflement sont mentionnés dans le tableau 6.

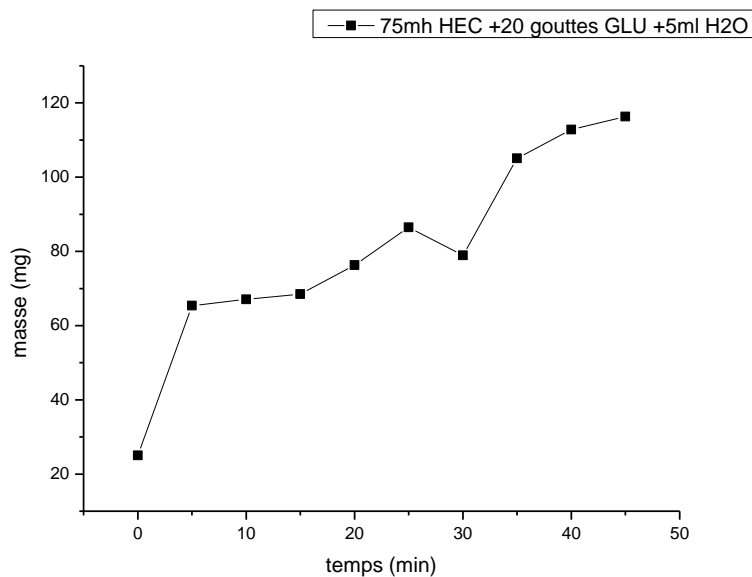


**Figure 31:** film HEC/H<sub>2</sub>O/20 gouttes de GLU

**Tableau 6:** suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	65.4	67.1	68.5	76.3	86.5	78.9	105.1	112.8	116.3

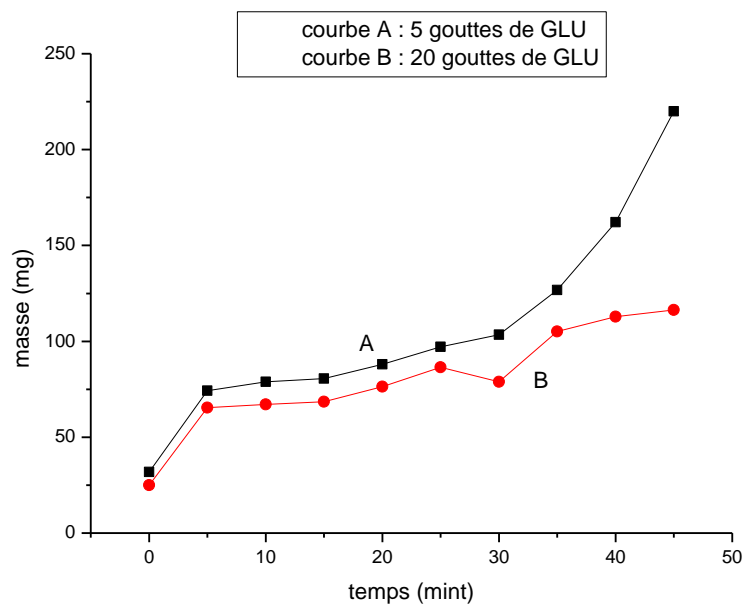
D'après les résultats obtenus dans le tableau 6, on commence avec 25 mg de masse et après 5 minutes on obtient 65,4 mg correspondant à 161,6 %, puis 25 minutes on obtient 86,5 mg correspondant à 246 %, et après 45 minutes, on obtient 116,3 mg correspondant à 365,2 % de gonflement. Et par rapport aux pourcentages obtenus on peut dire que le film est gonflé donc bien réticulé.



**Figure 32:** courbe de gonflement de film qui contient HEC/20 gouttes de GLU/H<sub>2</sub>O

La figure 32 représente la courbe de gonflement dans l'eau du film de HEC obtenue avec 20 gouttes de GLU. On constate une croissance rapide de gonflement pendant les 5 première minute suivie d'une augmentation progressive jusqu'à 45 min.

La figure 33 regroupe les résultats obtenus et illustre l'effet de la quantité de GLU sur la réticulation.



**Figure 33:** A : HEC/H<sub>2</sub>O/5 gouttes GLU ; B : HEC/H<sub>2</sub>O/AA/20 gouttes GLU

On remarque que la courbe B qui contient 20 gouttes de GLU tend vers un palier après 45min de gonflement alors que la courbe A montre un gonflement toujours croissant. Cela peut être expliqué par le fait que le film obtenu avec 20 gouttes possède un taux de réticulation plus élevé ce qui limite la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur du réseau par contre dans le cas du film avec 5 gouttes de GLU on a plus d'espace inter-réticulaire libre et donc les molécules d'eau rentrent facilement alors on a un meilleur gonflement.

#### ❖ Conclusion :

Le film qui contient 5 gouttes de GLU gonfle mieux que celui obtenu avec 20 gouttes de GLU.

La suite des expériences sera menée avec 5 gouttes de GLU en présence d'acide acétique.

#### Expérience 5 :

Cette expérience a été réalisée pour étudier la qualité des réseaux obtenus en présence ou absence d'acide acétique. Afin d'atteindre cet objectif nous avons préparé des solutions colorées pour piéger le colorant au sein du réseau. La vitesse de libération du colorant lors de gonflement est indicatrice du taux de réticulation est donc de la nature

qualitative d'un réseau formé. Une réticulation en présence et en absence d'acide acétique a été menée à titre de comparaisons.

**Solution 1 :** en présence d'acide acétique

La figure 34 représente le film de HEC formé dans la solution colorée et en présence de GLU et l'acide acétique. Le film étant bleu et déformable. Le suivi de gonflement est présenté dans le tableau 7 et la courbe de la figure 35.



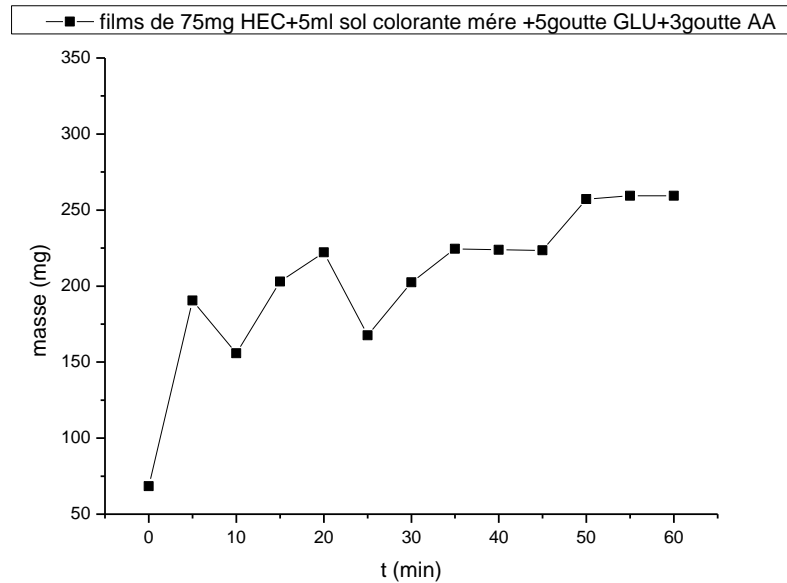
**Figure 34:** HEC/bleu CFC brillant/GLU/AA

**Tableau 7:** suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Masse (mg)	68.3	190.4	155.8	202.9	222.2	167.6	202.4	224.5	223.9	223.5	257.2	259.3	259.3

A partir des résultats de tableau 7 on observe que le film gonfle. On a commencé par 68,3 mg de film sec, après 5 min on a obtenu 190.4 mg ce qui correspond à 178.77 %, Après 30 minutes, 202,4 mg ont été obtenus, correspondant à 196,34 %. Et après 60 minutes, on a obtenu 259,3 mg et le gonflement était de 279,64 %. En comparant les pourcentages obtenus, le film est gonflé et donc suffisamment réticulé.

La figure 35 représente la courbe de gonflement dans l'eau de film HEC dans la solution colorée en présence de GLU et AA.



**Figure 35:** courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU/solution colorée/AA

On constate qu'il y a une croissance rapide du gonflement pendant les 10 premières minutes suivie d'une tendance vers la formation d'un palier.

#### **Solution 2 :** en absence d'acide acétique

La figure 36 représente le film de HEC obtenu dans la solution colorée et GLU sans acide acétique. On a observé que le film obtenu est d'une couleur bleu, très cassant et difficile à démouler. La figure 37 montre le gonflement de ce film dans  $H_2O$ , et les résultats de ce gonflement sont indiqués dans le tableau 8.



**Figure 36:** HEC/ bleu FCF brillant /GLU

Tableau 8 : suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Masse (mg)	56.9	222.4	230.4	260.8	280.5	267.2	291.6	292	291.9	311.1	307	315.1	323.1

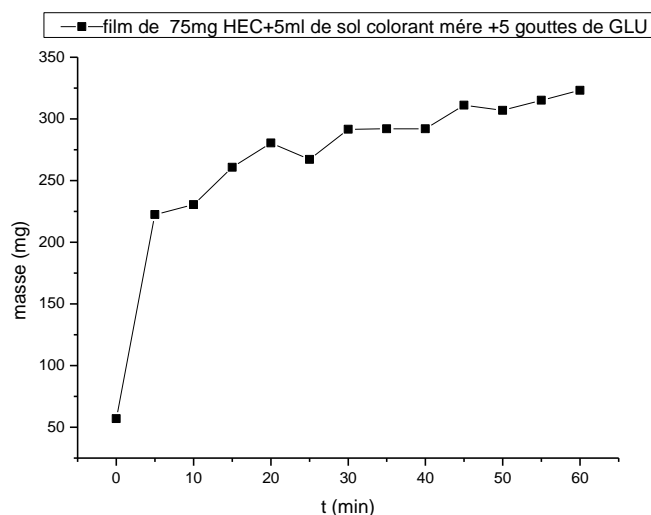


Figure 37: courbe de gonflement de film qui contient HEC/GLU/solution colorée

La figure 37 représente la courbe de gonflement dans l'eau du film de HEC préparé dans la solution colorée en présence de GLU et sans acide acétique. On constate qu'il y a une augmentation brusque de taux de gonflement dans les premiers 5 min, et qui reste en élévation jusqu'à 60 min.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 8 et la figure 36, on remarque que les taux des gonflements du film sont bon, on a commencé par une masse de 56.9 mg et après 5 min on a obtenu 222.4 mg ce qui correspond à 290.86 %, ensuite à 30 min on a obtenu 291.6 mg ce qui correspond à 412.47 %, Et après 60 min c'est à dire à la fin du gonflement on a obtenu 323.1 mg ce qui correspond à 467.83 % de gonflement. Et par rapport aux pourcentages obtenus on peut dire que le film est gonflé, donc bien réticulé.

La figure 38 regroupe les 2 courbes de gonflement des 2 films préparés avec et sans acide acétique, On observe que la courbe A qui représente le film coloré sans acide acétique gonfle mieux que celui avec l'acide.

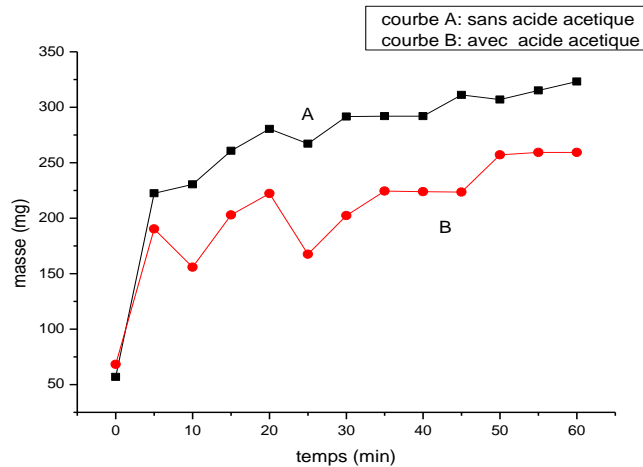


Figure 38: A: HEC/H<sub>2</sub>O/ GLU; B: HEC/H<sub>2</sub>O/AA/ GLU

#### ❖ Conclusion :

La réticulation menée dans l'expérience 5 a montré que le film obtenu en absence d'acide acétique gonfle mieux que celui obtenu en présence d'acide acétique.

#### Expérience 6 :

Cette expérience a pour but de montrer l'effet de taux de GLU sur la réticulation dans l'eau en présence de colorant.

#### Solution 1 :

La figure 39 représente le film obtenu par réticulation du HEC en présence de 5 gouttes de GLU et de colorant bleu FCF brillant et en absence d'acide acétique. Ce film a été lavé plusieurs fois avec le même volume d'eau et soumis à une analyse UV. Le film ainsi que l'eau de lavage ont été analysés par spectroscopie UV visible pour suivre la libération éventuelle du colorant dans les eaux de lavage. Ce film obtenu est bleu et peu cassant.



Figure 39: HEC/bleu FCF brillant/5goutte de GLU

❖ **Etude Spectroscopique UV-visible :**

➤ Spectre UV-visible de la solution colorée (bleu FCF brillant) :

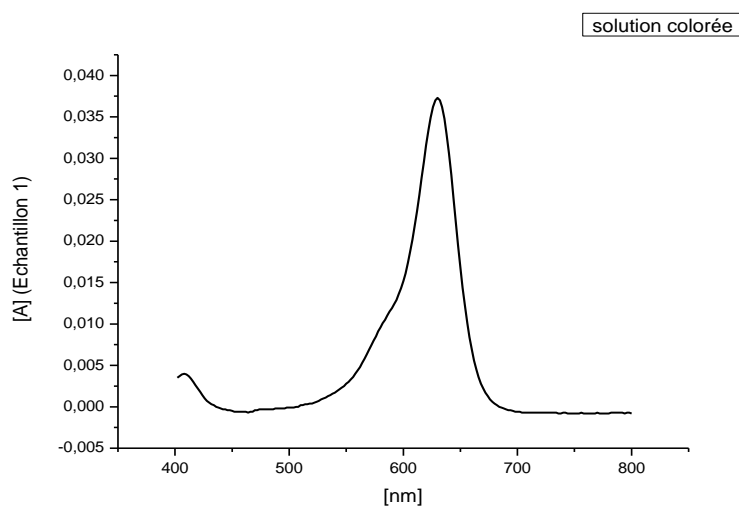
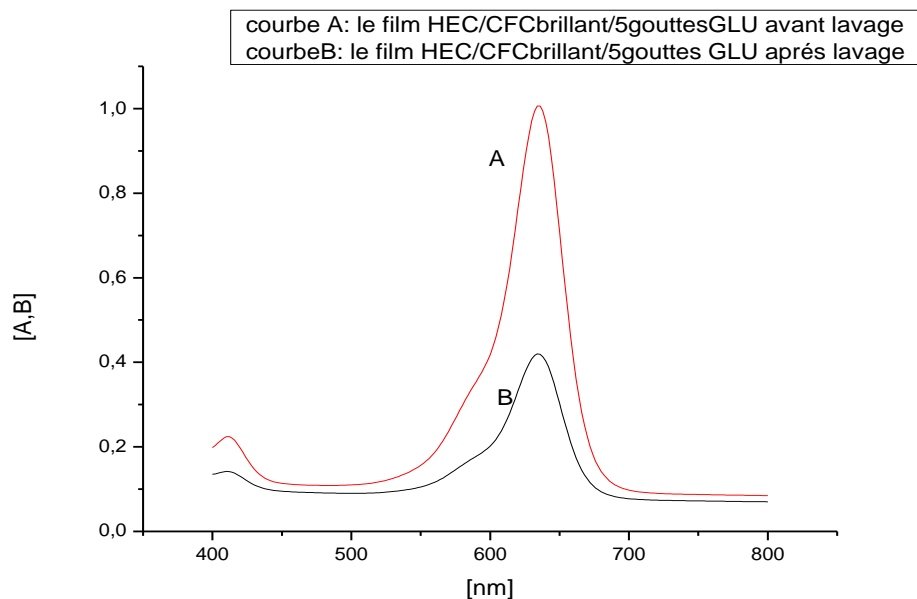


Figure 40: spectre UV-visible de la solution colorée.

La figure 40 représente la courbe d'absorption UV-visible du colorant qui montre une absorbance de la molécule de bleu FCF brillant à 630 nm.



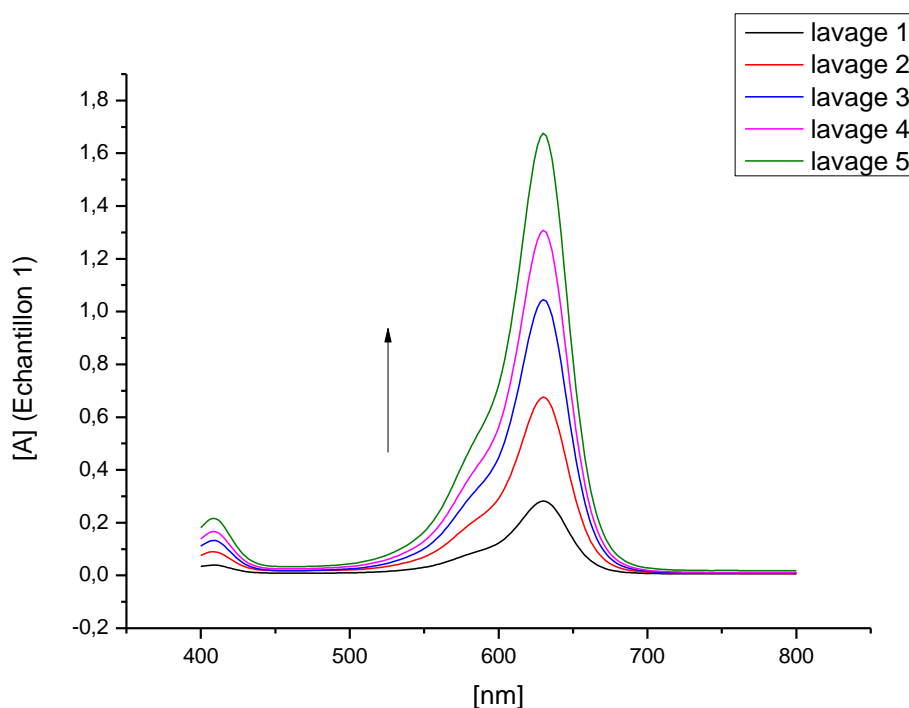
- Spectre UV-visible de films qui contient HEC dans solution CFC brillant en présence de 5 gouttes de GLU après et avant lavage :



**Figure 41:** spectre UV-Visible de film contenant le HEC /solution de bleu FCF brillant /5 gouttes GLU (avant et après lavage)

La figure 41 montre le spectre d'absorption UV-visible du film obtenu avant et après lavage. On observe une bande d'absorption dans le domaine de visible à 635nm, qui est attribuée à la molécule du bleu FCF brillant. On constate que l'intensité de la bande d'absorption du film avant lavage (courbe A) a diminué après lavage (courbe B). Cette diminution d'intensité démontre que le colorant bleu CFC brillant quitte partiellement le réseau, pendant l'opération du lavage. On a observé par ailleurs que la couleur du film n'a pas trop varié après lavage.

- Spectre UV-visible de des eaux de lavage (5gouttes de GLU) :



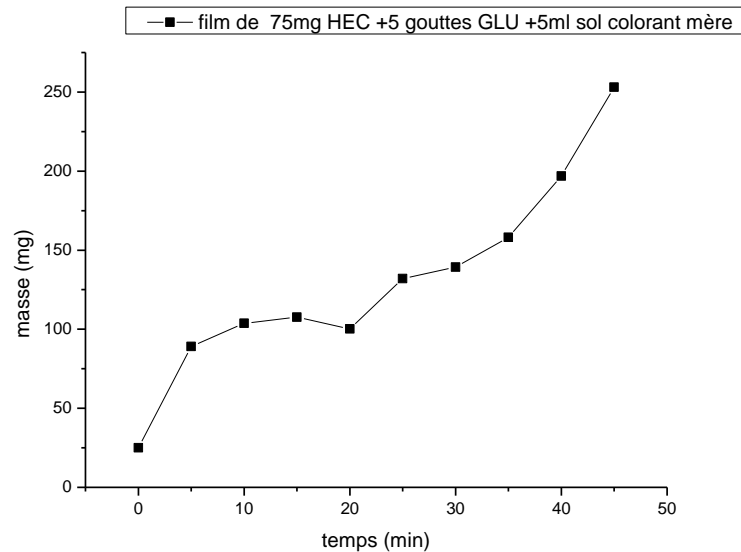
**Figure 42:** spectre UV-Visible des eaux de lavage (5gouttes de GLU)

On a simultanément effectué un contrôle de l'évacuation du colorant hors du réseau, dans l'eau de lavage par spectroscopie UV-visible. La figure 42 montre que l'intensité d'absorption augmente après chaque lavage : Lavage 1 ( $A=0.27$ ), lavage 2 ( $A=0.6$ ), lavage 3 ( $A=1.04$ ), lavage 4 ( $A=1.29$ ), lavage 5 ( $A=1.67$ ). On constate que le colorant sort progressivement du réseau réticulé après chaque lavage.

❖ **Etude de gonflement :**

**Tableau 9:** suivie de masse pendant le gonflement

temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	89.1	103.7	107.6	100.2	132	139.2	158.1	196.9	253.1



**Figure 43:** représente la courbe de gonflement de HEC dans la solution colorée en présence de 5 gouttes de GLU

La figure 43 représente la courbe de gonflement dans l'eau de film HEC dans la solution colorée en présence de 5 gouttes de GLU. On observe qu'il y a une augmentation pendant le gonflement.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 9 et la figure 43 on remarque que les taux des gonflements du film sont bons, on a commencé par une masse de 25 mg et après 5 min on a obtenu 89.1 mg ce qui correspond à 256.4 %, ensuite à 25 min on a obtenu 132 mg ce qui correspond à 428 %, Et après 45 min c'est à dire à la fin du gonflement on a obtenu 253.1 mg ce qui correspond à 912.4 % de gonflement. On peut dire que le film est gonflé. Donc il est réticulé.

#### **Solution 2 :**

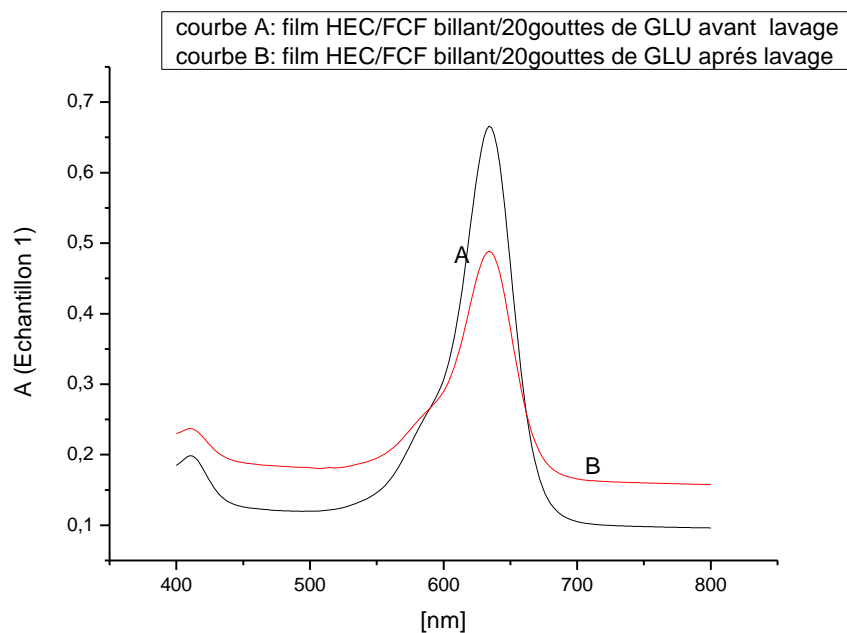
La figure 44 représente le film HEC dans la solution de bleu FCF brillant en présence de 20 gouttes GLU, qui a été lavé plusieurs fois et soumis à une analyse UV-Vis.



Figure 44: HEC/bleu CFC brillant/20 gouttes de GLU

❖ Etude Spectroscopique UV-visible :

- Spectre UV-visible de films qui contient HEC dans solution CFC brillant en présence de 20 gouttes de GLU après et avant lavage :



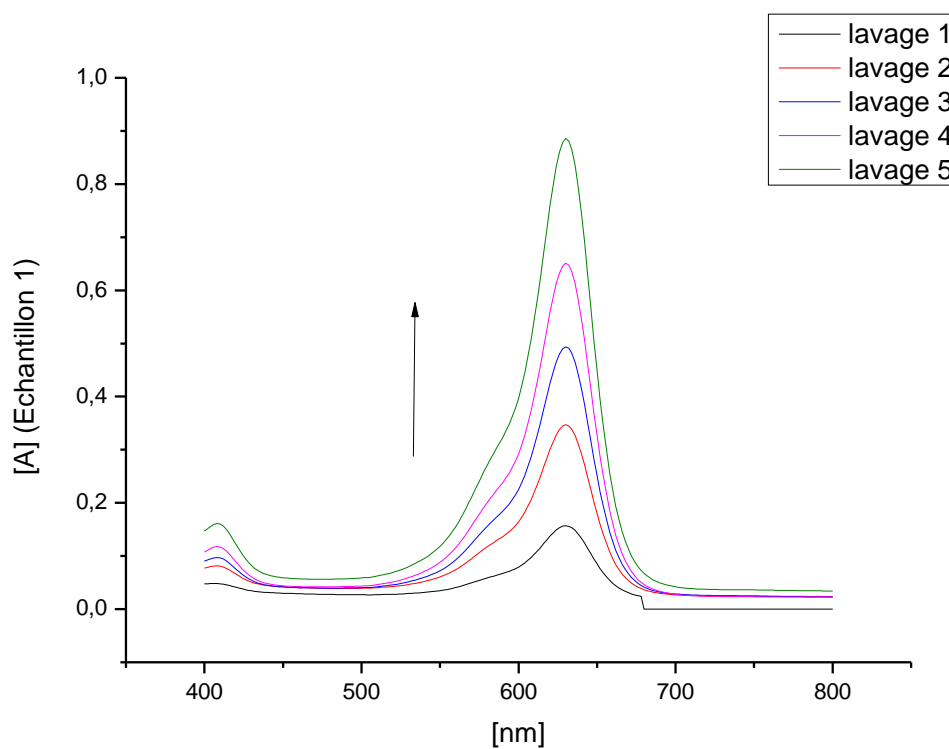
La figure 45 montre les spectres d'absorption UV visibles des films avant et après lavage. Il révèle une bande d'absorption visible à 635 nm attribuée à la molécule bleu brillant FCF. Après lavage, on constate que l'intensité de la bande d'absorption du film avant lavage (courbe A) est éliminée (courbe B). Cette diminution d'intensité indique que le colorant bleu CFC brillant est partiellement dégagé du réseau. Il a également été observé

que la couleur du film ne changeait pas de manière significative après le lavage pendant le processus de lavage.

En comparant les figures 41 et 45, on constate que l'évacuation du colorant hors du réseau se fait plus facilement lorsque le polymère est moins réticulé. En effet une diminution plus importante de l'absorbance est observée après lavage du film obtenu avec 5 gouttes de GLU que celle observée avec 20 gouttes de GLU.

➤ Spectre UV-visible de des eaux de lavage (20gouttes de GLU) :

Le même que précédemment on a effectué un contrôle des eaux de lavage.



**Figure 46:** spectre UV-Visible des eaux de lavage (20 gouttes de Glu)

A partir de spectre UV visible on remarque qu'après chaque lavage l'intensité de la bande d'absorption augmente : Lavage 1( $A=0.15$ ), lavage 2( $A=0.34$ ), lavage 3( $A=0.43$ ), lavage 4 ( $A=0.65$ ), lavage 5( $A=0.88$ ).

L'analyse des eaux de lavage figure 26 et figure 30 montre que l'intensité de l'absorption due au colorant augmente dans les eaux de lavage lorsque le taux de réticulation baisse.

❖ Etude de gonflement :

Tableau 10: suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Masse (mg)	25	47.2	46.2	55.2	56.2	57.3	76.8	102.2	83.2	98.1

La figure 47 montre l'allure de gonflement du film HEC dans la solution colorée bleu FCF brillant avec 20 gouttes de GLU.

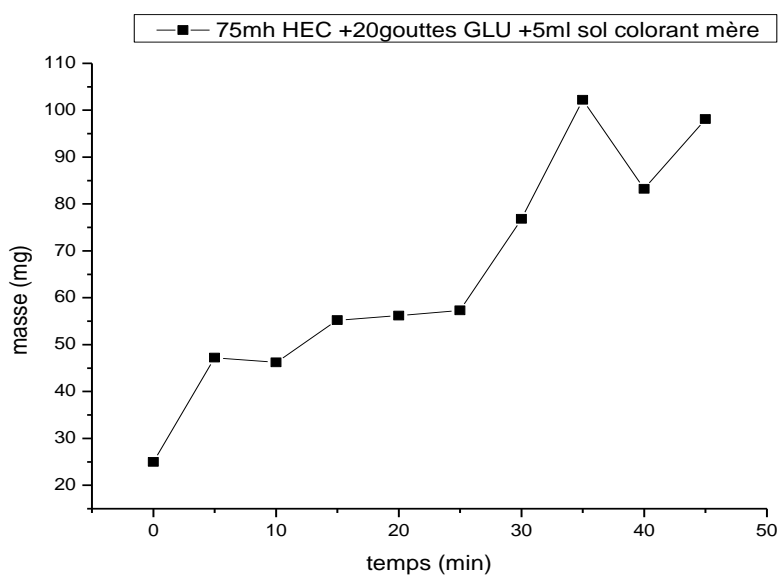
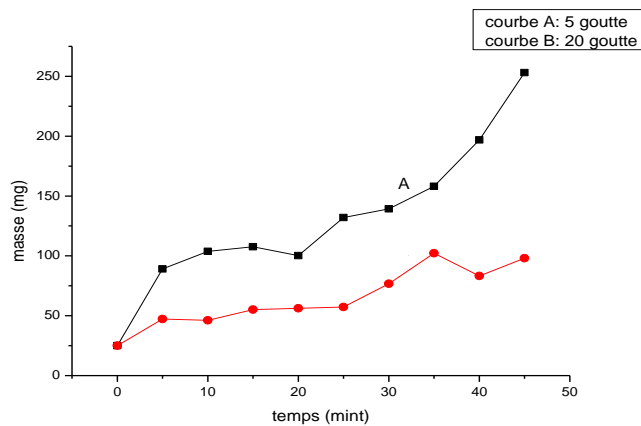


Figure 47: courbe de gonflement de film qui contient HEC/20 gouttes GLU/solution colorée

D'après les résultats obtenus dans le tableau 10 et la courbe de la figure 47, nous avons trouvé que le taux de gonflement du film était bon, nous avons commencé avec une masse de 25 mg et après 5 minutes nous avons obtenu 47,2 mg correspondant à 88,8 %, après 25 minutes, la masse est de 57,3 mg correspondant à 129,2 %, Et après 45 minutes

nous avons obtenu 98,1 mg correspondant à 292,4 % de gonflement. Alors on peut dire que le film est gonflé, d'où une bonne réticulation.



**Figure 48:** A : HEC/H<sub>2</sub>O/5 gouttes GLU ; B : HEC/H<sub>2</sub>O/20 gouttes GLU

On a regroupé les 2 courbes dans la figure 48 et on a vu que la courbe A du film qui contient 5 gouttes de GLU est bien gonflé par rapport à la courbe B du film qui contient 20 gouttes de GLU ; Cela peut être expliqué par le fait que la densité de réticulation du film obtenu avec 20 gouttes de GLU est supérieure à celle du film obtenu avec 5 gouttes de GLU. Cette observation signifie que d'une part le gonflement du réseau formé avec 5 gouttes de GLU est supérieur à celui du réseau formé avec 20 gouttes. Et d'autre part que la rétention du colorant ou de toute autre substance à l'intérieur du réseau est plus probable lorsque la densité de réticulation augmente.

#### ❖ Conclusion :

On a choisi de travailler avec 20 gouttes de GLU au lieu de 5 dans la suite des expériences.

#### Expérience 7 : l'effet de 2,5-dihydroxybenzene sulfonique.

On a fait cette expérience pour étudier l'effet de 2,5-dihydroxybenzene sulfonique sur la réticulation de HEC avec et sans acide acétique.

**Solution 1 :** en présence acide acétique.

La figure 49 représente le film HEC avec 2,5-dihydroxybenzene sulfonique dans l'eau en présence de 20 gouttes de GLU et l'acide acétique comme catalyseur. Le film obtenu donne une apparence transparente, plastifiante et différente par rapport aux films précédents.



**Figure 49:** HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU/AA

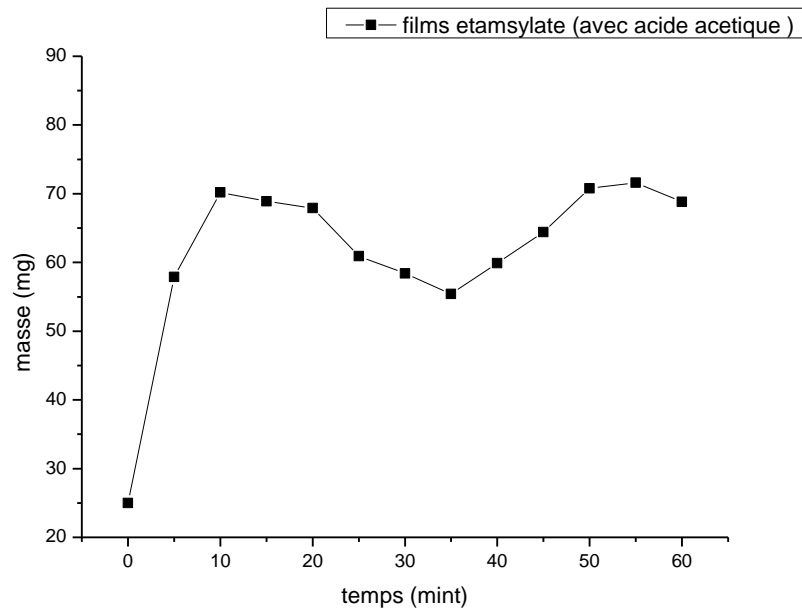
❖ **Etude de gonflement :**

Le tableau 10 résume les résultats du gonflement

**Tableau 11:** suivie de masse pendant le gonflement

Temp s (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Masse (mg)	25	57.9	70.2	68.9	67.9	60.9	58.4	55.4	59.9	64.4	70.8	71.6	68.8





**Figure 50:** courbe de gonflement de film qui contient HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU et Acide acétique

La figure 50 présente la courbe de gonflement dans l'eau du film qui a été préparé avec AS dans H<sub>2</sub>O en présence de 20 gouttes de GLU et l'acide acétique.

D'après le tableau 11 et la figure 50, les taux de gonflement du film contenant l'acide acétique sont bons. Nous avons commencé avec une dose de 25 mg et après 5 minutes nous avons obtenu 57.9 mg, ce qui correspond à 131.6 %, et après 30 minutes nous avons obtenu 58.4 mg, ce qui correspond à 133.6 %. et après 60 minutes, (à la fin du gonflement), nous avons obtenu 68.8 mg, ce qui correspond à 175.2 % du gonflage. Sur la base des pourcentages obtenus, nous pouvons conclure que le gonflement des films contenant de l'acide acétique est acceptable, et le polymère est donc réticulé.

#### **Solution 2 :** en absence d'acide acétique

La figure 51 représente le film HEC avec 2,5-dihydroxybenzene sulfonique dans l'eau en présence de 20 gouttes de GLU et sans acide acétique. On a obtenu un film plastifiant, transparent et très facile à démouler.



Figure 51: HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU

Tableau 12: suivie de masse pendant le gonflement

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Masse (mg)	25	45	45.7	50.4	73.4	75.3	99.3	142.3	165.9	219.9	220.9	238.2	253

La figure 52 montre la courbe de gonflement dans l'eau du film de HEC avec AS obtenu dans H<sub>2</sub>O et en présence de GLU.

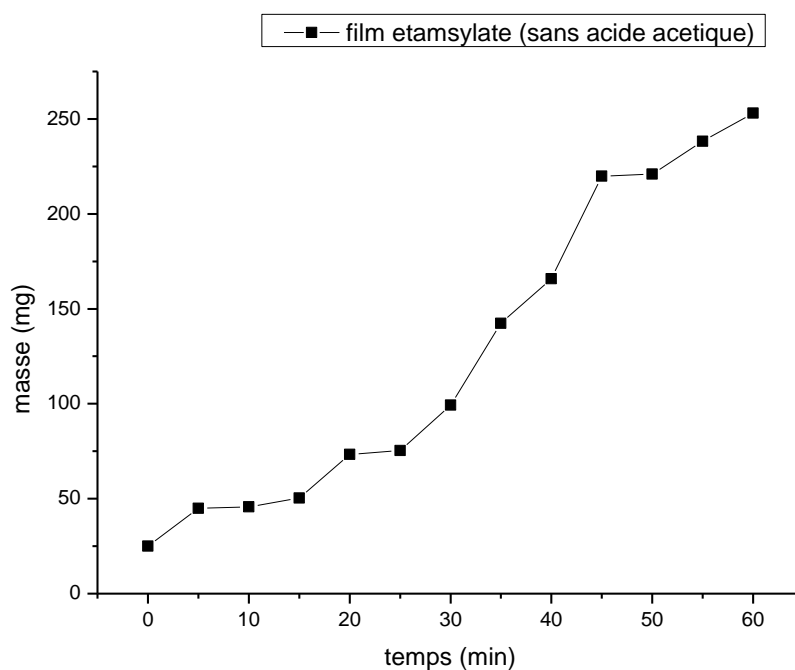
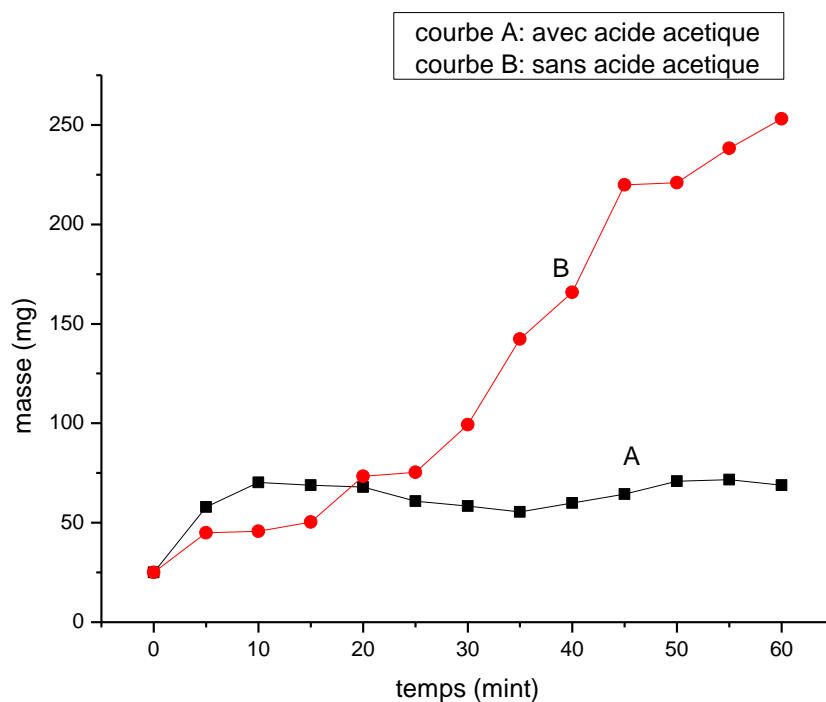


Figure 52: courbe de gonflement de film qui contient HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU

D'après la figure 52 On remarque que la pente augmente progressivement jusqu'à 60 min.

A partir du tableau 12 et la figure 52 on a vu que les taux des gonflements du film qui ne contient pas l'acide acétique augmente, on a commencé par une masse de 25 mg et après 5min on a obtenu 45 mg ce qui correspond à 80 %, ensuite à 30 min ou milieu de gonflement on a trouvé 99.3 mg ce qui correspond à 297.2 %, Et après 60 min on a obtenu 253 mg ce qui correspond à 912 % de gonflement. Alors on peut dire que le film qui ne contient pas l'Acide acétique gonfle mieux que celui préparé en présence d'acide acétique, donc Le polymère est réticulé.

La figure 53 regroupe les 2 courbes de gonflement des 2 films précédents.



**Figure 53:** A: HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU/AA; B: HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU

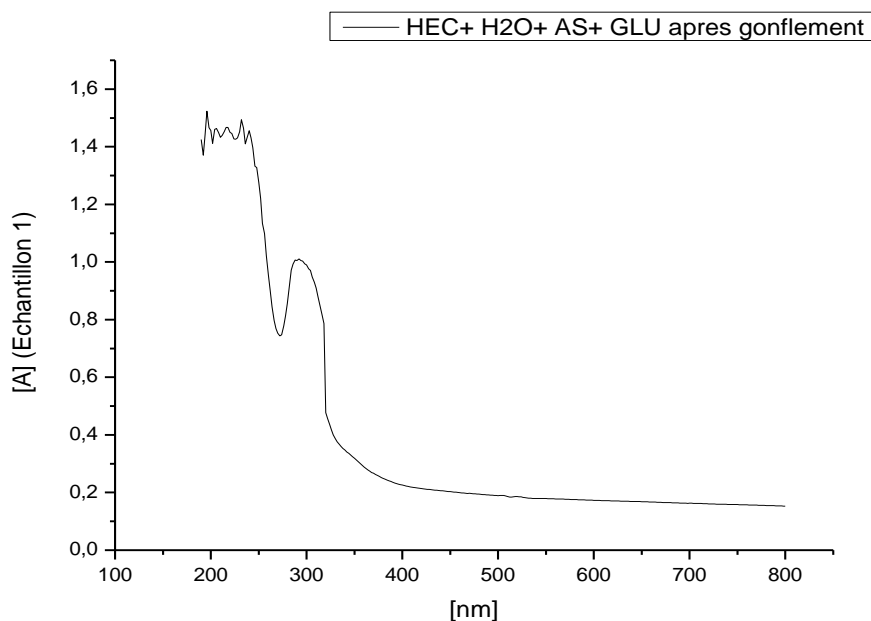
Cette figure montre les différences entre les résultats de gonflement obtenus avec et sans acide acétique en présence de l'acide 2,5dihydroxybenzensulfonique.

D'après la figure 53 on voit que la courbe B qui ne contient pas l'acide acétique gonfle mieux que celui présenté dans la courbe A qui est avec acide acétique.

**❖ Etude Spectroscopique UV-visible :**

- Spectre UV-visible de films qui contient HEC avec AS dans H<sub>2</sub>O en présence de 20 gouttes de GLU après gonflement :

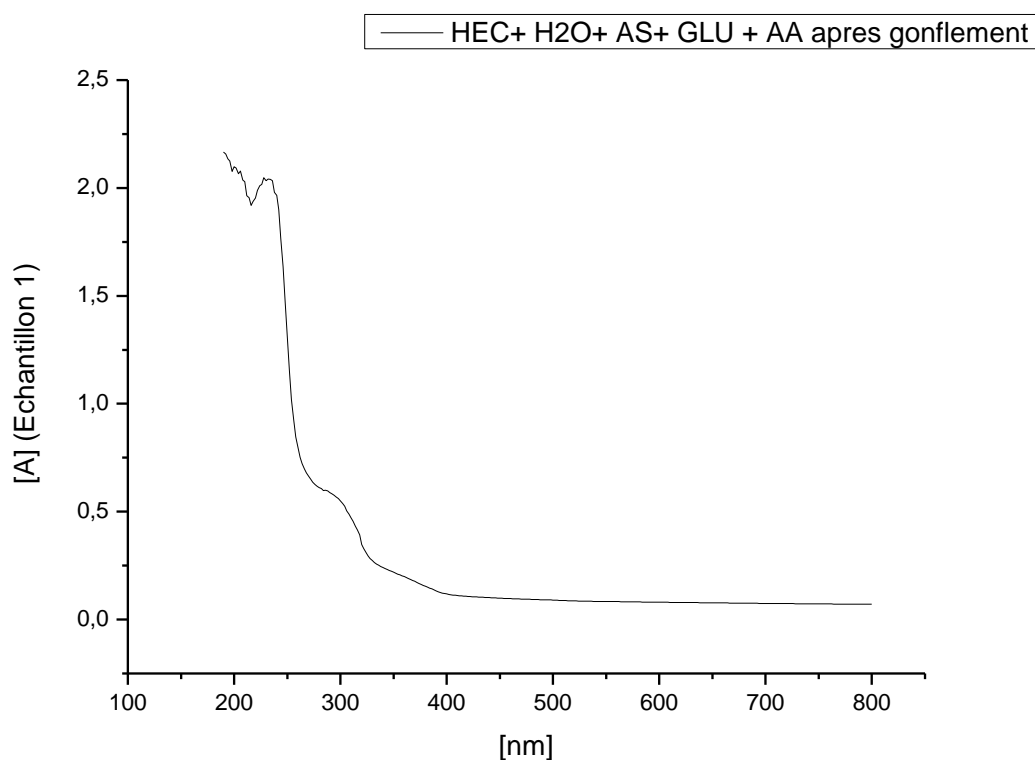
La figure 54 représente le spectre u.v. visible du film obtenu à partir de la solution 2 après gonflement.



**Figure 54:** spectre UV de film qui contient HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU après gonflement

Ce spectre montre une bande d'absorption intense à 295 nm qui correspond à la molécule de 2,5dihydroxybenzensulfonique. Donc ce spectre prouve que cette dernière est piégée dans le réseau même après gonflement.

La figure 55 représente le spectre d'absorption UV-visible du film obtenu à partir de la solution 1 après gonflement.



**Figure 55:** spectre UV de film qui contient HEC/H<sub>2</sub>O/AS/GLU/AA après gonflement

Dans ce spectre UV Visible on remarque qu'il y a une bande d'absorption à 306nm qui correspond à la molécule de 2,5-dihydroxybenzenesulfonique. On constate qu'une quantité résiduelle d'AS est toujours présente dans le film mais avec une petite quantité ( $A=0.5$ ).

A partir des 2 spectres UV-visible et les courbes de gonflement, on confirme que 2,5dihydroxybenzènesulfonique reste toujours fixé dans les 2 composites avec et sans acide acétique.

# *Conclusion Générale*

L'objectif de ce travail est d'étudier la réticulation ainsi que la caractérisation d'un composite formé à base d'hydroxyéthylcellulose et de glutaraldéhyde en présence d'acide 2, 5- dihydroxybenzènesulfonate.

Pour étudier cette réticulation nous avons mené une étude sur les différents paramètres qui interviennent dans cette réaction, à savoir l'agent réticulant, la température, le catalyseur, le temps et le solvant.

Les méthodes utilisées pour analyser les résultats de nos expériences sont la gravimétrie, le gonflement et l'UV-visible.

D'après les expériences précédentes, nous sommes parvenus aux résultats suivants :

Le film de HEC tout seul est soluble dans l'eau, donc il ne réticule pas. Ce résultat était prévisible et a servi de témoin.

Une tendance de réticulation a été menée dans l'AA. Il ressort que le HEC réticule lentement et difficilement à température ambiante alors que cette réticulation est activée lors du chauffage à 50-70°C. Le solvant de choix pour mener cette étude est l'eau.

La réticulation dans l'eau à température ambiante et sans chauffage a montré que le degré de gonflement obtenu à température ambiante est meilleur que celui obtenu par chauffage.

Pour cerner le choix du catalyseur, des expériences ont été menées en présence de HCl ou l'acide acétique. On a observé que le film formé dans HCl présente un degré de gonflement très faible. Ceci est probablement dû à une hydrolyse et fragmentation des chaînes de HEC en présence de HCl. Ce phénomène n'a pas été observé avec AA.

Afin d'obtenir une meilleure densité de réticulation de film obtenu, on a choisi de préparer le film avec 20 gouttes de GLU au lieu de le préparer avec 5 gouttes de GLU, où il confirme la fixation des molécules à l'intérieur du réseau.

La réticulation du film de HEC en présence de 20 gouttes de GLU et l'AS a eu lieu, mais en absence d'AA le film gonfle mieux que celui obtenu en présence d'AA.

Finalement nous avons obtenus des résultats encourageants, on peut dire que l'aboutissement de notre étude est très important.

*Références*  
*Bibliographiques*



### Références Bibliographique

1. Reichert, C. L., Bugnicourt, E., Coltelli, M.-B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., ... Schmid, M.(2020). Bio-Based Packaging: Materials, Modifications, Industrial Applications and Sustainability. *Polymers*, 12(7), 1558.
2. Jingcheng, L., Reddy, V. S., Jayathilaka, W. A. D. M., Chinnappan, A., Ramakrishna, S., & Ghosh, R. (2021). Intelligent Polymers, Fibers and Applications. *Polymers*, 13(9), 1427.
3. Alves, T. F. R., Morsink, M., Batain, F., Chaud, M. V., Almeida, T., Fernandes, D. A., ... Severino, P. (2020). Applications of Natural, Semi-Synthetic, and Synthetic Polymers in Cosmetic Formulations. *Cosmetics*, 7(4), 75.
4. Jean, Guézennec . (2014). Bactéries marines et biotechnologies. books.google.dz, page 56.
5. Milani, P., França, D., Balieiro, A. G., & Faez, R. (2017). Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*, 27(3), 256–266.
6. Liu, X., Zeng, W., Zhao, J., Qiu, X., Xiong, H., Liang, Y., ... Chen, D. (2021). Preparation and anti-leakage properties of hydroxyethyl cellulose-g-poly (butyl acrylate-co-vinyl acetate) emulsion. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117467.
7. Ridouan, el Yousfi., Youssef, El Ouardi., Nafea Achalhi., Ridouan el Yousfi. (2023). Enhanced performance of novel hydroxyethyl cellulose grafted amide-based microcapsules by catalyzed interfacial polymerization: Synthesis, characterization, and theoretical studies. *Reactive and Functional Polymers* ,185(137):105533.
8. Bai, Y., & Chen, X. (2017). A fast water-induced shape memory polymer based on hydroxyethyl cellulose/graphene oxide composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 103, 9–16.
9. Wu, C.-L., & Chen, Y. (2015). Hydroxyethyl cellulose filled with M2+ chelate complexes with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as an effective electron-injection layer for polymer light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 25, 156–164.
10. Li, F., Wang, W., Wang, X., & Yu, J. (2014). Changes of structure and property of alkali soluble hydroxyethyl celluloses (HECs) and their regenerated films with the molar substitution. *Carbohydrate Polymers*, 114, 206–212.
11. Hercules incorporated. (1999) .Natrosol® HEC and Its Applications. physicals and chemical propriete.
12. Martínez-Richa, A. (2012). Determination of molecular size of O-(2-hydroxyethyl) cellulose (HEC) and its relationship to the mechanism of enzymatic hydrolysis by cellulases. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2129–2136.
13. Werner J. Bauer., Raphaël Badoud., Jürg Löliger. (2010). Science et technologie des aliments: principes de chimie des ... books.google.dz › books, 720 pages.
14. Tout l'univers en aquariophilie d'AquaPortail (© 2006–2023) [enligne] pour un aquarium durable. (09/05/2023)
15. El Fawal, G. F., Abu-Serie, M. M., Hassan, M. A., & Elnouby, M. S. (2018). Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 649–659.
16. Noreen, A., Zia, K. M., Tabasum, S., Khalid, S., & Shareef, R. (2020). A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications. *International Journal of Biological Macromolecules* ,150, 289-303.

17. Feng, B., Jiao, X., Wang, H., Peng, J., & Yang, G. (2021). Improving the separation of chalcopyrite and galena by surface oxidation using hydroxyethyl cellulose as depressant. *Minerals Engineering*, 160, 106657.
18. Abdel-Halim, E. S. (2014). Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 362–371.
19. Liu, X., Zeng, W., Zhao, J., Qiu, X., Xiong, H., Liang, Y., ... Chen, D. (2021). Preparation and anti-leakage properties of hydroxyethyl cellulose-g-poly (butyl acrylate-co-vinyl acetate) emulsion. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117467.
20. Fu, X., Li, G., Cai, S., Yang, H., Lin, K., He, M., ... Liu, X. (2020). Color-switchable hybrid dots/hydroxyethyl cellulose ink for anti-counterfeiting applications. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117084.
21. Arai, K., & Shikata, T. (2017). Hydration/Dehydration Behavior of Cellulose Ethers in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 50(15), 5920–5928.
22. Demina, T. S., Birdibekova, A. V., Svidchenko, E. A., Ivanov, P. L., Kuryanova, A. S., Kurkin, T. S., ... Akopova, T. A. (2020). Solid-State Synthesis of Water-Soluble Chitosan-g-Hydroxyethyl Cellulose Copolymers. *Polymers*, 12(3), 611.
23. Meadows, J., Williams, P. A., & Kennedy, J. C. (1995). Comparison of the extensional and shear viscosity characteristics of aqueous hydroxyethyl cellulose solutions. *Macromolecules*, 28(8), 2683–2692.
24. Bacchin, P., Brutin, D., Davaille, A., Di Giuseppe, E., Chen, X. D., Gergianakis, I., ... Saboungi, M.-L. (2018). Drying colloidal systems: Laboratory models for a wide range of applications. *The European Physical Journal E*, 41(8).
25. Di Giuseppe, E. (2018). Analogue Materials in Experimental Tectonics. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.
26. Hooshmand, S., Aitomäki, Y., Berglund, L., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2017). Enhanced alignment and mechanical properties through the use of hydroxyethyl cellulose in solvent-free native cellulose spun filaments. *Composites Science and Technology*, 150, 79–86.
27. Greg T, Hermanson . (2013). *Bioconjugate Techniques* book, Page 635.
28. Jay A, Glasel., Murray P, Deutscher and Murray P, Deutscher.(1999). *Introduction to Biophysical Methods for Protein and Nucleic Acid Research* Page 224.
29. : Pal, K., Paulson, A. T., & Rousseau, D. (2009). *Biopolymers in Controlled-Release Delivery Systems. Modern Biopolymer Science*, 16, 519–557.
30. Dolcé, P., Gourdeau, M., April, N., & Bernard, P.-M. (1995). Outbreak of glutaraldehyde-induced proctocolitis. *American Journal of Infection Control*, 23(1), 34–39.
31. Tao Shui, Birendra B. Adhikari, Michael Chae, David C. Bressler.(2020). Evaluation of thermally hydrolyzed specified risk materials cross-linked with glutaraldehyde for tackifier applications. *Progress in Organic Coatings*, 140,105535.
32. Dairiki Shortliffe, L. M., Freiha, F. S., Kessler, R., Stamey, T. A., & Constantinou, C. E. (1989). Treatment of Urinary Incontinence by the Periurethral Implantation of Glutaraldehyde Cross-Linked Collagen. *The Journal of Urology*, 141(3), 538–541.
33. © INRS (2023), Santé et sécurité au travail, Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, glutaraldéhyde - Edition : Juillet 2018,[enligne].
34. Jay A, Glasel., Murray P, Deutscher and Murray P, Deutscher.(1999). *Introduction to Biophysical Methods for Protein and Nucleic Acid Research*, page 22.

35. © CNESST, 2016 – 2023, Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail, Répertoire toxicologique, fiche complais pour le glutaraldéhyde [en ligne].
36. López-Gallego, F., Betancor, L., Mateo, C., Hidalgo, A., Alonso-Morales, N., Dellamora-Ortiz, G., ... Fernández-Lafuente, R. (2005). Enzyme stabilization by glutaraldehyde crosslinking of adsorbed proteins on aminated supports. *Journal of Biotechnology*, 119(1), 70–75.
37. Wine, Y., Cohen-Hadar, N., Freeman, A., & Frolow, F. (2007). Elucidation of the mechanism and end products of glutaraldehyde crosslinking reaction by X-ray structure analysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 98(3), 711–718.
38. National Center for Biotechnology Information, 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA, PubChem®, [enligne] 2,5-Dihydroxybenzenesulfonic Acid.
39. Minigh, J. (2007). Ethamsylate. *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, 1–4.
40. Garay, R. P., Chiavaroli, C., & Hannaert, P. (2006). Therapeutic Efficacy and Mechanism of Action of Ethamsylate, a Long-Standing Hemostatic Agent. *American Journal of Therapeutics*, 13(3), 236–247.
41. Yanyu ,Zhang. , Yishun, Huang. (2021). Rational Design of Smart Hydrogels for Biomedical Applications. *Sec. Polymer Chemistry*, 8.
42. Kong, B. J., Kim, A., & Park, S. N. (2016). Properties and in vitro drug release of hyaluronic acid-hydroxyethyl cellulose hydrogels for transdermal delivery of isoliquiritigenin. *Carbohydrate Polymers*, 147, 473–481.
43. Li, J., Illeperuma, W. R. K., Suo, Z., & Vlassak, J. J. (2014). Hybrid Hydrogels with Extremely High Stiffness and Toughness. *ACS Macro Letters*, 3(6), 520–523.
44. Rizwan, M., Yahya, R., Hassan, A., Yar, M., Azzahari, A., Selvanathan, V., ... Abouloula, C. (2017). pH Sensitive Hydrogels in Drug Delivery: Brief History, Properties, Swelling, and Release Mechanism, Material Selection and Applications. *Polymers*, 9(12), 137.
45. Hennink, W. ., & van Nostrum, C. . (2002). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 13–36.
46. Annabi, N., Tamayol, A., Uquillas, J. A., Akbari, M., Bertassoni, L. E., Cha, C., ... Khademhosseini, A. (2013). 25th Anniversary Article: Rational Design and Applications of Hydrogels in Regenerative Medicine. *Advanced Materials*, 26(1), 85–124.
47. Hamidi, M., Azadi, A., & Rafiei, P. (2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(15), 1638–1649.
48. Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18–23.
49. Pitarresi, G., Casadei, M. A., Mandracchia, D., Paolicelli, P., Palumbo, F. S., & Giammona, G. (2007). Photocrosslinking of dextran and polyaspartamide derivatives: A combination suitable for colon-specific drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 119(3), 328–338.
50. Williams, C. G., Kim, T. K., Taboas, A., Malik, A., Manson, P., & Elisseeff, J. (2003). In Vitro Chondrogenesis of Bone Marrow-Derived Mesenchymal Stem Cells in a Photopolymerizing Hydrogel. *Tissue Engineering*, 9(4), 679–688.
51. Ferreira, L., Gil, M. H., Cabrita, A. M. S., & Dordick, J. S. (2005). Biocatalytic synthesis of highly ordered degradable dextran-based hydrogels. *Biomaterials*, 26(23), 4707–4716.

52. Shalaby, W. S. W., Peck, G. E., & Park, K. (1991). Release of dextromethorphan hydrobromide from freeze-dried enzyme-degradable hydrogels. *Journal of Controlled Release*, 16(3), 355–363.
53. Kuijpers, A. J., Engbers, G. H. M., Krijgsveld, J., Zaat, S. A. J., Dankert, J., & Feijen, J. (2000). Cross-linking and characterisation of gelatin matrices for biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 11(3), 225–243.
54. Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., & Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(1), 19–34.
55. Lima, C. S. A. de, Balogh, T. S., Varca, J. P. R. O., Varca, G. H. C., Lugão, A. B., A. Camacho-Cruz, L., ... Kadlubowski, S. S. (2020). An Updated Review of Macro, Micro, and Nanostructured Hydrogels for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Pharmaceutics*, 12(10), 970.
56. Richtering, W., & Saunders, B. R. (2014). Gel architectures and their complexity. *Soft Matter*, 10(21), 3695–3702.
57. Shoukat, H., Buksh, K., Noreen, S., Pervaiz, F., & Maqbool, I. (2021). Hydrogels as potential drug-delivery systems: network design and applications. *Therapeutic Delivery*, 12(5), 375-396.m
58. Alam, M. N., Islam, M. S., & Christopher, L. P. (2019). Sustainable Production of Cellulose-Based Hydrogels with Superb Absorbing Potential in Physiological Saline. *ACS Omega*, 4(5), 9419–9426.
59. Lowman, A. M., & Peppas, N. A. (1999). Solute transport analysis in pH-responsive, complexing hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol). *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 10(9), 999–1009.
60. Liu, Y., & Chan-Park, M. B. (2010). A biomimetic hydrogel based on methacrylated dextran-graft-lysine and gelatin for 3D smooth muscle cell culture. *Biomaterials*, 31(6), 1158–1170.
61. Peppas, N. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27–46.
62. Maire, M., Logeart-Avramoglou, D., Degat, M.-C., & Chaubet, F. (2005). Retention of transforming growth factor  $\beta$ 1 using functionalized dextran-based hydrogels. *Biomaterials*, 26(14), 1771–1780.
63. Sun, G., Shen, Y.-I., Kusuma, S., Fox-Talbot, K., Steenbergen, C. J., & Gerecht, S. (2011). Functional neovascularization of biodegradable dextran hydrogels with multiple angiogenic growth factors. *Biomaterials*, 32(1), 95–106.
64. Sun, G., Zhang, X., Shen, Y.-I., Sebastian, R., Dickinson, L. E., Fox-Talbot, K., ... Gerecht, S. (2011). Dextran hydrogel scaffolds enhance angiogenic responses and promote complete skin regeneration during burn wound healing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(52), 20976–20981.
65. Abed, A., Assoul, N., Ba, M., Derkaoui, S. M., Portes, P., Louedec, L., ... Meddahi-Pellé, A. (2011). Influence of polysaccharide composition on the biocompatibility of pullulan/dextran-based hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 96A(3), 535–542.
66. Hwang, M.-R., Kim, J. O., Lee, J. H., Kim, Y. I., Kim, J. H., Chang, S. W., ... Choi, H.-G. (2010). Gentamicin-Loaded Wound Dressing With Polyvinyl Alcohol/Dextran Hydrogel: Gel Characterization and In Vivo Healing Evaluation. *AAPS PharmSciTech*, 11(3), 1092–1103.

67. Helary, C., Bataille, I., Abed, A., Illoul, C., Anglo, A., Louedec, L., ... Giraud-Guille, M. M. (2010). Concentrated collagen hydrogels as dermal substitutes. *Biomaterials*, 31(3), 481–490.
68. Vigata, M., Meinert, C., Hutmacher, D. W., & Bock, N. (2020). Hydrogels as Drug Delivery Systems: A Review of Current Characterization and Evaluation Techniques. *Pharmaceutics*, 12(12), 1188.
69. iii Synthèse d'hydrogels in document (thèse) Nanotubes de carbone pour la délivrance transdermique électro-stimulée de substances biologiquement actives,123 Dok, [enligne] .
70. G. Gerlach and K.-F. Arndt (eds.).(2009). General Properties of Hydrogels, In book: Hydrogel Sensors and Actuators (pp.1-14), 6, 267-272.
71. Shoukat, H., Buksh, K., Noreen, S., Pervaiz, F., & Maqbool, I. (2021). Hydrogels as potent drug-delivery systems: network design and applications. *Therapeutic Delivery*, 12(5), 375-396
72. Zhang, M., & Zhao, X. (2020). Alginate hydrogel dressings for advanced wound management. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1414-1428.
73. Yang, D., Zhang, W., Zhang, H., Zhang, F., Chen, L., Ma, L., ... Wang, T. (2020). Progress, opportunity, and perspective on exosome isolation - efforts for efficient exosome-based theranostics. *Theranostics*, 10(8), 3684–3707.
74. Li, J., & Mooney, D. J. (2016). Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nature Reviews Materials*, 1(12).
75. Liu, M., Zeng, X., Ma, C., Yi, H., Ali, Z., Mou, X., ... He, N. (2017). Injectable hydrogels for cartilage and bone tissue engineering. *Bone Research*, 5, 17014.
76. Tenje, M., cantoni, F., hernandez , A.M.P., searle, S.S., johansson, S., Barbe, L., ... and pohlit , H. (2020). A practical guide to microfabrication and patterning of hydrogels for biomimetic cell culture scaffolds . *Orangs-on-a-chip*, 2, 100003.
77. Lima, C. S. A. de, Balogh, T. S., Varca, J. P. R. O., Varca, G. H. C., Lugão, A. B., A. Camacho-Cruz, L., ... Kadlubowski, S. S. (2020). An Updated Review of Macro, Micro, and Nanostructured Hydrogels for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Pharmaceutics*, 12(10), 970.
78. Saha, A., Sekharan, S., & Manna, U. (2020). Superabsorbent hydrogel (SAH) as a soil amendment for drought management: A review. *Soil and Tillage Research*, 204, 104736.
79. Chaudhary, J., Thakur, S., Sharma, M., Gupta, V. K., & Thakur, V. K. (2020). Development of Biodegradable Agar-Agar/Gelatin-Based Superabsorbent Hydrogel as an Efficient Moisture-Retaining Agent. *Biomolecules*, 10(6), 939.

## **Résumé :**

Des films à base de HEC et de GLU en présence d'acide 2,5-dihydroxybenzenesulfonique ont été préparés en variant plusieurs paramètres comme : la concentration de l'agent réticulant, le catalyseur, la température, le solvant et le temps, pour but de faire une réticulation de ces films. La réticulation est analysée par spectroscopie UV-Visible et des tests de gonflements ont pour but d'obtenir les résultats suivants : le HEC est soluble tout seul dans l'eau, et pour une bonne réticulation on a choisi de travailler avec l'eau comme solvant à température ambiante et en présence d'une quantité catalytique de l'acide acétique et 5 gouttes de GLU. On a constaté aussi que le film de HEC préparé avec 20 gouttes de GLU sans acide acétique et en présence d'AS réticule mieux que celui préparé en présence d'acide acétique.

**Mots clé :** HEC, GLU, acide 2,5-dihydroxybenzenesulfonique, films, réticulation, gonflement.

## **Abstract:**

Films based on HEC and GLU in the presence of 2,5-dihydroxybenzenesulfonique acid were prepared by varying several parameters such as: the crosslinking agent concentration, the catalyst, the temperature, the solvent and the time, with the aim of making a reticulation of films. Crosslinking is analyzed by UV-Visible spectroscopy and swelling tests to obtain the following results: HEC is soluble on its own in water, and for good crosslinking we have chosen to work with water as solvent at room temperature and in the presence of a catalytic quantity of acetic acid and 5 drops of GLU. It was also found that the HEC film prepared with 20 drops of GLU without acetic acid and in the presence of AS crosslinks better than that prepared in the presence of acetic acid.

**Key words:** HEC, GLU, 2,5-dihydroxybenzenesulfonique acid, films, crosslinking, swelling.

## **ملخص:**

تم تحضير الاغشية التي تعتمد على الهيدروكسي ايتيل سيليلوز الجلوتارالديهيد في وجود حمض 2,5-ثنائيهيدروكسي بنزين سلفونات من خلال العديد من العوامل مثل: تركيز عامل الربط المتشابك، درجة الحرارة، المذيب والوقت، بهدف عمل شبكي لهذه الاغشية. تم تحليل التشابك عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية واختبارات التورم للحصول على النتائج التالية: الهيدروكسي ايتيل سيليلوز قابل للذوبان في الماء. قررنا العمل في وجود الماء كمذيب في درجة حرارة الغرفة وفي وجود كمية محفزة من حمض الخل و 5 قطرات من الجلوتارالديهيد. وجد أيضا ان فيلم الهيدروكسي ايتيل سيليلوز الذي تم تحضيره ب 20 قطرة من الجلوتارالديهيد بدون حمض الخل وفي وجود حمض 2,5-ثنائي هيدروكسي بنزين سلفونات كانت شبكيته أفضل من ذلك الذي تم اعداده في وجود حمض الخل.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدروكسي ايتيل سيليلوز، حمض 2,5-ثنائيهيدروكسي بنزين، الجلوتارالديهيد، الاغشية، التورم، التشابك.