



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MÈMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité: Chimie macromoléculaire

Par :

**Bouabdallah Fouzia**

Sur le thème

---

## **Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux**

---

Soutenue publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                                    |            |                       |              |
|------------------------------------|------------|-----------------------|--------------|
| Mr Tennouga Lahcen                 | Professeur | Université de Tlemcen | Président    |
| M <sup>me</sup> Benhachem Fatima.Z | MCB        | C.U de Relizane       | Encadreur    |
| Mr Mansri Ali                      | Professeur | Université de Tlemcen | Co-encadreur |
| M <sup>me</sup> Mansri Asma        | MCB        | Université de Tlemcen | Examinatrice |

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyelectrolytes organiques*

# Remerciements

---

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a donné de la force pour que je puisse terminer mon étude.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes organiques (LAEPO), de l'université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de Monsieur le professeur Ali Mansri.*

*J'adresse mes sincères remerciements à :*

*Madame Benhachem Fatima Zahra, les mots ne suffisent pas pour lui faire connaître ma reconnaissance d'avoir encadré mon travail. Je n'oublie jamais ces qualités tant scientifiques qu'humaines, ses compétences, sa patience et la liberté qu'elle m'a laissée au cours de toute la durée de synthèse au laboratoire.*

*Monsieur le directeur Ali Mansri, pour m'avoir accepté et accueilli dans le master de chimie macromoléculaire et pour m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur de cette mémoire. Je lui exprime ma gratitude pour le grand plaisir et le meilleur accueil qu'il m'a attribué pendant ces deux ans de master.*

*Monsieur Lahcen Tennouga, pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*Madame Asma Mansri pour accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à tous mes enseignants de l'année théorique qui ont attribué à ma formation dans le domaine des polymères : Mr A Mansri, Mr B Bouras, Mr K Ismet Benabadji, Mr L Tenoouga.*

*Je remercie tous mes collègues du master sans exceptions. Je n'oublie jamais de remercier tous les membres de laboratoire LAEPO, surtout l'ingénieur de laboratoire et tous les doctorants pour l'apport de la bonne humeur, pour leurs savoir et leurs conseils : Amed, Nousseiba, Hanane, Tayeb, Zakarya, Redouane.*

*Bref, un grand merci à tous.....*

# Dédicace

---

*Je dédie ce travail en signe du respect, d'amour et de reconnaissance à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenu au long de mes études*

*Mon grand frère Kheireddine et sa femme*

*Ma grande sœur Badiaa et son mari Mohamed*

*Mon petit frère Youcef*

*Mes chers neveux Djebri et Houssem*

*Mes chères nièces Ismahane et Aya*

*À toute ma famille et tous mes ami(e)s*

*À tous ce qui me sont chers*

*FOUZIA*

# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b> .....                  | 1  |
| <b>Chapitre I</b>                                   |    |
| I. La pollution de l'eau.....                       | 3  |
| I.1 Types de pollution.....                         | 3  |
| I.1.1 Pollution minérale.....                       | 3  |
| I.1.2 Pollution microbienne .....                   | 3  |
| I.1.3 Pollution physique.....                       | 3  |
| I.1.4 Pollutino chimique.....                       | 3  |
| I.2 Pollution engendrée par les colorants.....      | 4  |
| II. Les colorants.....                              | 4  |
| II.1 Classification des colorants .....             | 4  |
| II.1.1 Classification chimique des colorants .....  | 4  |
| II.1.2 Classification tinctorial des colorants..... | 4  |
| II.2 Colorants et environnement .....               | 6  |
| II.3 Applications des colorants .....               | 6  |
| II.4 Procédés de traitement des colorants .....     | 7  |
| II.4.1 Physique.....                                | 7  |
| II.4.2 Chimique.....                                | 7  |
| II.4.3 Biologique .....                             | 7  |
| III. Adsorption.....                                | 7  |
| III.1 Types d'adsorption.....                       | 8  |
| III.1.1 Adsorption physique.....                    | 8  |
| III.1.2 Adsorption chimique .....                   | 8  |
| III.2 Mécanisme d'adsorption .....                  | 8  |
| III.3 Facteurs influençant l'adsorption.....        | 9  |
| III.3.1 Nature de l'adsorbant .....                 | 9  |
| III.3.2 Nature de l'adsorbat.....                   | 10 |
| III.3.3 Surface spécifique.....                     | 10 |
| III.3.4 Température.....                            | 10 |
| III.3.5 Ph.....                                     | 10 |

|                    |  |           |
|--------------------|--|-----------|
| III.3.6            | Vitesse d'adsorption.....                            | 10        |
| III.3.7            | Polarité.....  | 11        |
| III.3.8            | Temps de contact .....                               | 11        |
| III.4              | Cinétique d'adsorption.....                          | 11        |
| III.4.1            | Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....        | 11        |
| III.4.2            | Modèle cinétique de pseudo second ordre .....        | 12        |
| III.5              | Modélisation des isothermes .....                    | 12        |
| III.5.1            | Modèle de Langmuir.....                              | 12        |
| III.5.2            | Modèle de Freundlich.....                            | 13        |
| III.5.3            | Modèle de Temkin.....                                | 13        |
| III.6              | Adsorbants .....                                     | 14        |
| III.6.1            | Adsorbants à base de polymères .....                 | 14        |
| III.6.2            | Adsorbants minéraux.....                             | 14        |
| III.6.3            | Charbons actifs .....                                | 15        |
| a)                 | La carbonisation .....                               | 16        |
| b)                 | Activation .....                                     | 16        |
| IV.                | Amidon .....   | 17        |
| IV.1               | Amidon natif .....                                   | 17        |
| IV.2               | Propriétés physiques .....                           | 18        |
| IV.3               | Propriétés chimiques .....                           | 19        |
| IV.4               | Structure chimique de l'amidon .....                 | 19        |
| IV.5               | Traitement hydrothermique d'amidon .....             | 20        |
| IV.6               | Amidon modifié .....                                 | 21        |
| IV.6.1             | IV.6.1 action de la chaleur et traitement acide..... | 21        |
| IV.6.2             | IV.6.2 traitement chimique .....                     | 21        |
| IV.7               | Applications.....                                    | 23        |
| <b>Références</b>  | .....  | <b>24</b> |
| <b>Chapitre II</b> |  |           |
| II.1               | Introduction.....                                    | 28        |
| II.2               | Méthodes de caractérisations .....                   | 28        |
| II.2.1             | Ph-métrie.....                                       | 28        |
| II.2.2             | Centrifugation .....                                 | 28        |
| II.2.3             | Spectrophotométrie uv-visible .....                  | 29        |

|                                  |  |    |
|----------------------------------|--|----|
| II.2.4                           | Spectroscopie infra rouge .....  | 30 |
| II.2.5                           | Analyse thermogravimétrique .....  | 31 |
| II.2.6                           | D'autres instruments expérimentaux .....   | 31 |
| II.3                             | Produits .....   | 32 |
| II.4                             | Préparation des solutions .....  | 34 |
| II.5                             | Modification de l'amidon .....   | 35 |
| II.5.1                           | Hydrolyse basique de l'amidon.....   | 35 |
| II.5.2                           | Greffage de l'amidon par l'acrylamide .....                                      | 35 |
| II.5.3                           | Greffage d'amidon par l'iodure de potassium .....                                | 36 |
| II.5.4                           | Greffage d'amidon par le chlorure d'ammonium .....                               | 36 |
| II.5.6                           | Préparation d'un charbon actif à base d'amidon .....                             | 36 |
| <b>Références</b> .....          |  | 37 |
| <b>Chapitre III</b>              |  |    |
| III.1                            | Introduction.....  | 38 |
| III.2                            | Résultats des tests de solubilité .....  | 38 |
| III.3                            | Application d'amidon natif et d'amidon modifié à la rétention de BM.....         | 40 |
| III.4                            | Application de charbon actif à base d'amidon à la rétention de BM.....           | 41 |
| III.4.1                          | Caractérisation de l'amidon natif et du charbon actif à base d'amidon.....       | 41 |
| III.4.2                          | Influence de temps de contact sur l'adsorption de BM sur le CAA .....            | 44 |
| III.4.3                          | Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de BM sur le CAA .....     | 45 |
| III.4.4                          | Influence de ph sur l'adsorption de BM sur le CAA .....                          | 46 |
| III.4.5                          | Influence de la température sur l'adsorption de BM sur le CAA .....              | 46 |
| III.4.6                          | Effet de concentration de l'adsorbat (BM) sur l'adsorption du BM sur le CAA...47 |    |
| III.4.7                          | Modélisation des isothermes d'adsorption.....                                    | 48 |
| III.4.8                          | Modélisation de la cinétique d'adsorption.....                                   | 50 |
| III.4.9                          | Etude thermodynamique de l'adsorption de BM sur le CAA.....                      | 51 |
| <b>Références</b> .....          |  | 54 |
| <b>Conclusion générale</b> ..... |  | 55 |

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I.1 :** colorant C.I acid red 27

**Figure I.2:** la curcumine

**Figure I.3 :** colorant C.I mordant bleue 9

**Figure I.4 :** colorant de cuve

**Figure I.5 :** colorant C.I basic green 4

**Figure I.6 :** colorant C.I disperse yellow 1

**Figure I.7 :** phénomène d'adsorption

**Figure I.8 :** les étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant

**Figure I.9:** charbon actif

**Figure I.10 :** (a) : un feuillet de graphène (b) : représentation schématique des microstructures du charbon actif

**Figure I.11 :** transformation hydrothermique de l'amidon

**Figure I.12 :** structure chimique d'amylose

**Figure I.13 :** structure chimique d'amylopectine

**Figure I.14 :** répartition des domaines d'utilisation d'amidon

### Chapitre II

**Figure II.1:** ph mètre OHAUS ST 2100/2C

**Figure II.2 :** centrifugeuse UNIVERSAL 32 R

**Figure II.3 :** spectrophotomètre UV-visible OPTIZEN 1412V

**Figure II.4 :** appareillage de l'analyse thermogravimétrique TA instrument de type Q600

**Figure II.5 :** structure chimique de la molécule de bleu de méthylène BM

**Figure II.6 :** courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène

### Chapitre III

**Figure III.1 :** testes de solubilité de produit 1 à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

**Figure III.2 :** testes de solubilité de **produit 2** à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

**Figure III.3 :** testes de solubilité de **produit 3** à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

**Figure III.4 :** testes de solubilité de **produit 4** à : pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

**Figure III.5 :** spectre infrarouge de l'amidon natif

**Figure III.6 :** spectre infrarouge de charbon actif à base d'amidon

**Figure III.7 :** thermogramme ATG de l'amidon natif

**Figure III.8 :** thermogramme ATG du charbon actif à base d'amidon

**Figure III.9 :** (a) % de rétention de BM avec le CAA en fonction de temps de contact. (b) influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

**Figure III.10 :** (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la masse du charbon. (b) influence de la masse de CAA sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

**Figure III.11 :** (a) % de rétention du BM sur CAA en fonction de pH. (b) influence de pH sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

**Figure III.12 :** (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la température. (b) influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

**Figure III.13 :** (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la concentration initiale de BM. (b) influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

**Figure III.14 :** isotherme d'adsorption de BM selon Langmuir

**Figure III.15 :** isothermes d'adsorption de BM selon Freundlich

**Figure III.16 :** application du modèle cinétique du pseudo premier ordre du BM sur le CAA

**Figure III.17 :** application du modèle du pseudo second ordre du BM sur le CAA

**Figure III.18 :** la courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour le CAA

## Liste des tableaux

### Chapitre II

**Tableau II.1** : degré de polymérisation d'amylose et d'amylopectine dans différents amidons

**Tableau II.2** : propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène BM

### Chapitre III

**Tableau III.1** : résultats des testes de solubilités d'amidon modifié

**Tableau III.2** : pourcentage de rétention de BM sur l'amidon natif et modifié

**Tableau III.3** : attributions des bandes caractéristiques IR de l'amidon natif

**Tableau III.4** : attribution des bandes caractéristiques IR du charbon actif à base d'amidon

**Tableau III.5** : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich après adsorption du BM sur le CAA

**Tableau III.6** : Coefficients de corrélation et d'autres paramètres déduits des deux modèles cinétiques, pseudo premier et pseudo second ordre

**Tableau III.7** : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM par le CAA



## Liste des abréviations

|               |  |
|---------------|--|
| K             | Constante de vitesse                     |
| $q_e$         | Quantité adsorbé à l'équilibre           |
| $q_t$         | Quantité de soluté à l'instant t         |
| $C_e$         | Concentration à l'équilibre              |
| $q_{max}$     | Capacité maximale d'adsorption           |
| $K_L$         | Constante de l'équilibre thermodynamique |
| $K_F$ et n    | Constantes de Freundlich                 |
| $R_g$         | Constante des gaz parfaits               |
| A             | Absorbance                               |
| $\varepsilon$ | Coefficient d'extinction                 |
| l             | Longueur de cuve                         |
| C             | Concentration de solution (mol/L)        |
| Starch        | Amidon                                   |
| AM            | Acrylamide                               |
| KI            | Iodure de potassium                      |
| $NH_4Cl$      | Chlorure d'ammonium                      |
| BM            | Bleu de méthylène                        |
| CAA           | Charbon actif à base d'amidon            |
| $R^2$         | Coefficient de corrélation               |
| $K_d$         | Constante de distribution                |
| $\Delta S$    | Entropie d'adsorption                    |
| $\Delta H$    | Enthalpie d'adsorption                   |
| $\Delta G$    | Enthalpie libre d'adsorption             |
| T             | Température (K)                          |
| V             | Volume (L)                               |
| m             | Masse (g)                                |
| t             | Temps (min)                              |

---

**Introduction générale**

---

## Introduction générale

L'eau c'est la vie, c'est une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions de différentes sortes : agricoles, industrielle, automobile. Parmi les polluants des eaux les plus importants, nous mentionnons les colorants, qui sont des substances utilisées pour adopter une couleur à un objet à teindre, sont utilisés beaucoup plus dans l'industrie textile. Pour cette raison, beaucoup d'études ont été réalisées pour traiter ces substances et lutter contre ce type de pollution.

Au nombre des méthodes de traitement des colorants, l'adsorption est le processus le plus utilisé qui repose sur le principe de fixation des molécules d'un adsorbé sur la surface d'un adsorbant solide.

Les colorants tels que le bleu de méthylène sont très connus par leur grande stabilité, ainsi par leur toxicité et leur persistance dans l'environnement, c'est l'une des raisons pour laquelle les recherches scientifiques sont toujours en poursuite à fin de découvrir des nouveaux matériaux plus puissants, moins coûteux et toujours disponibles.

Les biomatériaux sont essentiellement très utilisés dans le domaine de la médecine et avec le développement de la science, ils sont devenus l'un des éléments les plus étudiés dans le domaine de la chimie surtout pour le traitement des eaux, ils sont divisés en deux grandes sections : biomatériaux d'origine non vivante (métaux, céramiques...) et biomatériaux d'origine biologique (animale ou végétale).

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption de bleu de méthylène sur l'amidon natif, modifié et carbonisé.

Notre plan de travail est divisé en trois grands chapitres :

**Chapitre I** : consacré sur une recherche bibliographique sur la pollution de l'eau avec ces différents types, les colorants avec ses différentes catégories et leur impacte sur l'environnement, l'adsorption, ses différentes sortes, les facteurs influençant ce dernier processus ainsi que les modèles utilisés pour la décrire, et finalement, l'amidon, sa structure et ses propriétés physico-chimiques.

**Chapitre II** : représente le matériel utilisé lors de synthèse, les méthodes de caractérisation tels que : la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie infra rouge et l'analyse thermogravimétrique. Ainsi que la méthode de synthèse des amidons modifiés et du charbon actif à base d'amidon.

## Introduction générale

**Chapitre III** : consiste d'une part aux résultats des tests de solubilités des amidons modifiés, d'autre part aux résultats de caractérisation de l'amidon natif et carbonisé, ainsi que l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques tels que : le temps, la température, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en adsorbat sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif à base d'amidon.

La conclusion générale résume les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I

---

Étude bibliographique

---

## I. La pollution de l'eau

La pollution des eaux est définie comme toute modification physique ou chimique de la qualité des eaux, qui a une influence négative sur les organismes vivants ou qui rend l'eau inadéquate aux usages souhaités. Donc on dit qu'une eau est polluée, lorsque sa composition ou son état est directement ou indirectement modifié par l'action de l'homme [1].

### I.1 Types de pollution

#### I.1.1 Pollution minérale

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Les polluants minéraux sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs [2].

Ces substances suscitées peuvent :

- ✓ Causer des problèmes sur l'organisme de l'individu
- ✓ Perturber l'activité bactérienne en station d'épuration
- ✓ Affecter sérieusement les cultures [3].

#### I.1.2 Pollution microbienne

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classée en quatre grands groupes, par ordre croissant de la taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [4].

#### I.1.3 Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, essentiellement industrielle. On peut la répartir en trois classes: mécanique, thermique et radioactive [5].

#### I.1.4 Pollution chimique

Ce type de pollution est classé en deux catégories :

##### ✓ Pollution chimique biodégradable

Les composés biodégradables se composent de substances organiques de composées azotées et phosphoriques.

##### ✓ Pollution chimique non biodégradable

Parmi les polluants non biodégradables figurant les substances minérales et certains composés organiques tels que les composés aromatiques [6].

## I.2 Pollution d'eau engendrée par les colorants

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [7].

### I. Les colorants

#### II.1 Classification des colorants

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques) [8].

##### II.1.1 Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [9].

##### II.1.2 Classification tinctorial des colorants

La classification tinctoriale intéresse le teinturier. Les éléments clés sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

#### ✓ Colorants acides

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laines et soie) et quelques fibres acryliques modifiés (nylon et polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [11].

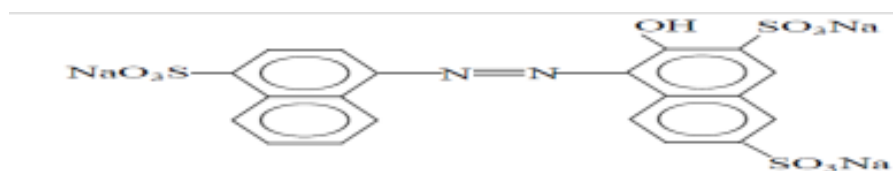


Figure I.1 : colorant C.I acid red 27

#### ✓ Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na). Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition

des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium...etc.). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures des fils de laines, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [12].

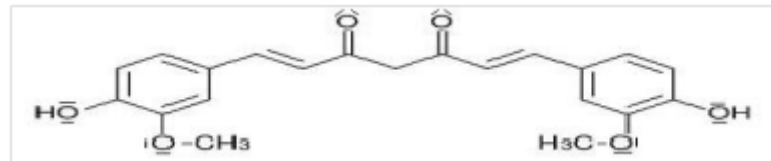


Figure I.2: la curcumine

#### ✓ Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [13].

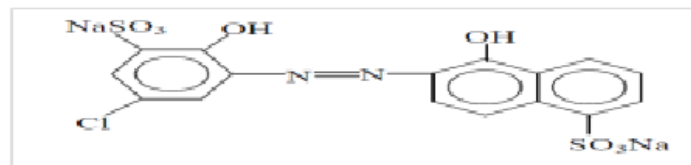


Figure I.3 : colorant C.I mordant bleue 9

#### ✓ Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [14].

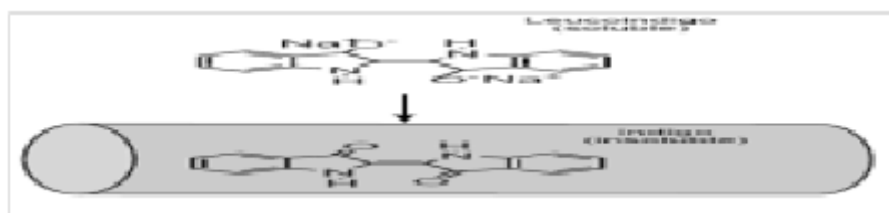


Figure I.4 : colorant de cuve

#### ✓ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [11].

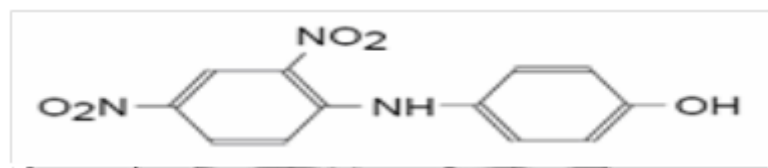




**Figure I.5** : colorant C.I basic green 4

### ✓ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersé dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [11].



**Figure I.6** : colorant C.I disperse yellow 1

## II.2 Colorants et l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg L-1). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [15].

## II.3 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures.
- ✓ Teinture du papier et du parchemin.
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints.
- ✓ Préparation des encres.
- ✓ Colorations des denrées alimentaires.
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [16].

## II.4 Procédés de traitement des colorants

Les méthodes principales utilisées comme procédés d'élimination des colorants se divisent en trois grandes catégories : physique, chimique et biologique.

### II.4.1 Physique

- ✓ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- ✓ Adsorption (sur charbon actif).
- ✓ Osmose inverse, filtration.
- ✓ Incinération.

### II.4.2 Chimique

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- ✓ Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- ✓ Méthode complexométrique.
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

### II.4.3 Biologique

- ✓ Traitement aérobie.
- ✓ Traitement anaérobie [17].

## III. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) est appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbats sont appelés sites actifs [18].

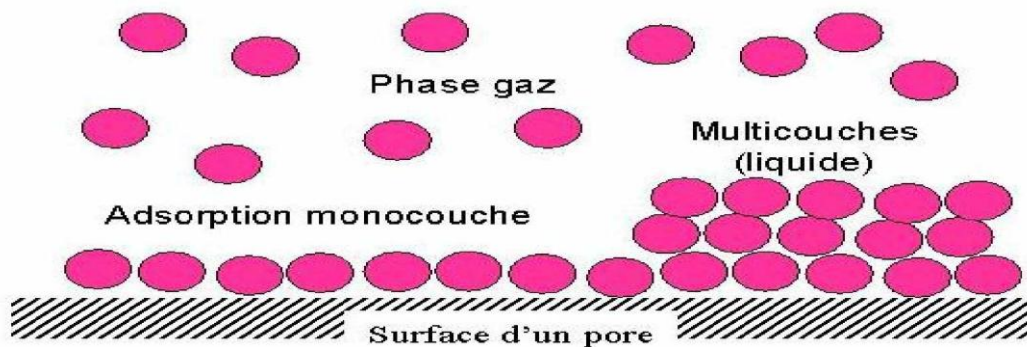


Figure I.7 : phénomène d'adsorption

### III.1 Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

#### III.1.1 L'adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

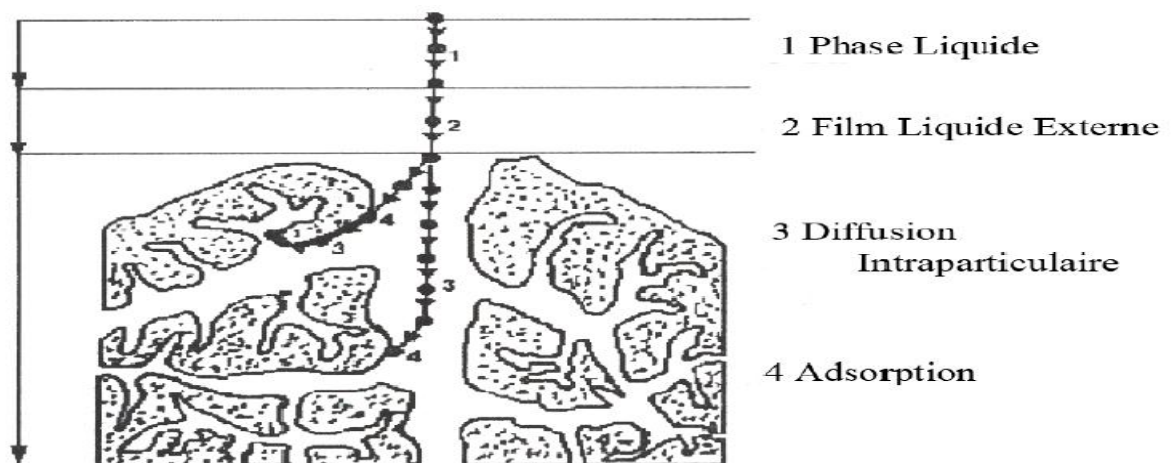
Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal [19].

### III.1.2 L'adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [20].

### III.2 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est l'un des processus les plus largement utilisés pour l'élimination des colorants et l'épuration des eaux résiduaires.



**Figure I.8** : les étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant

L'adsorption se produit principalement dans quatre étapes. La figure représente un matériau avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [21].

Avant adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [14] :

- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface de grains).
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### III.3 Facteurs influençant l'adsorption

#### III.3.1 Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leurs surfaces externes. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe. Car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont hydrophiles, d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dit hydrophobes. Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [22].

#### III.3.2 Nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lund-Luis : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbé » [23].

#### III.3.3 Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant dépend de la taille, la forme, l'état de surface et la porosité des particules d'adsorbant. La porosité ou la distribution poreuse reflète la structure interne et la répartition des pores dans l'adsorbant. La surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des particules d'adsorbant, l'augmentation de la rugosité de la surface externe et l'augmentation de la porosité interne des particules d'adsorbants. Les particules d'adsorbant ayant la forme la plus proche des feuillets ont une surface spécifique importante [24].

#### III.3.4 Température

Le processus de l'adsorption qui ne se complique pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre pour une adsorption activée (chimique), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [25].

#### III.3.5 pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [26].

### III.3.6 Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration des solutions par adsorbants solides [27].

### III.3.7 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non polaire [28].

### III.3.8 Temps de contact

L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restent après un certain temps [29]. Pour les temps élevés la molécule est besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [30].

## III.4 Cinétique d'adsorption

### III.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle de pseudo premier ordre, établi par Lagergren, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbat-adsorbant. Elle est basée sur la quantité adsorbée. La vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et celle adsorbée à l'instant  $t$ .

L'équation de pseudo premier ordre est décrite selon l'équation :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{I. 1}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : Quantité de soluté à l'instant  $t$  (mg/g)

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (l/min)

L'intégration de l'équation pour les conditions initiales  $q_t = 0$  à  $t=0$  donne l'équation :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad \text{I. 2}$$

La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse du pseudo premier ordre  $k_1$  sont déterminées à partir de la représentation graphique de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ . [31].

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$  [32].

### III.4.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et MC est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.3}$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.4}$$

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse apparente de pseudo second ordre

$q_e$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

$q_t$  : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant  $t$

$h$  : qui correspond à  $k_2 q_e^2$  est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h)

$k_2$  et  $q_e^2$  sont déduits de la droite  $f(t)$  [33].

### III.5 Modélisation des isothermes

#### III.5.1 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ L'espèce adsorbée est située sur un site bien définie de l'adsorbant (adsorption localisé).
- ✓ Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorber [34].
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{I.5}$$

Où :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l)

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)

$K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation d'équation donne :

$$q_e = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad \text{I. 6}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1/q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_{\max} K_L$

### III.5.2 Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, l'interaction entre les molécules adsorbées est possible. Ce dernier considère que le nombre de sites susceptibles d'adsorber le soluté est illimité.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- ✓ la surface de l'adsorbant est hétérogène.
- ✓ possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.
- ✓ les molécules adsorbées forment une multicouche.

L'équation de ce modèle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{I. 7}$$

Avec

$q_e$  : Quantité adsorbée par gramme de solide

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre

$K_F$  et  $n$  : des constantes de Freundlich

L'équation est linéarisable sous forme :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad \text{I. 8}$$

En portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$  [35].

### III.5.3 Modèle de Temkin

Temkin et pyzhev [36] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule :

$$q_e = B \ln a \cdot C_e \quad \text{I. 9}$$

La linéarisation sous la forme :

$$q_e = \frac{R_g \cdot T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g \cdot T}{b_t} \ln C_e \quad \text{I. 10}$$

Où :

$b_t$ : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol)

$a_t$ : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg)

$R_g$  : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K)

T : température (K)

$C_e$ : concentration à l'équilibre (mg/L)

### III.6 Adsorbants

#### III.6.1 Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m<sup>2</sup> /g [37].

#### III.6.2 Adsorbants minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

##### ✓ L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

##### ✓ La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule globale (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m<sup>2</sup> /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [38].

##### ✓ Gel de silice



Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m<sup>2</sup>, dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å .Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [39].

### III.6.3 Charbons actifs

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants tels que les phénols[40], colorants et pesticides, détergents et bien d'autres produits chimiques et organismes. La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500-2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

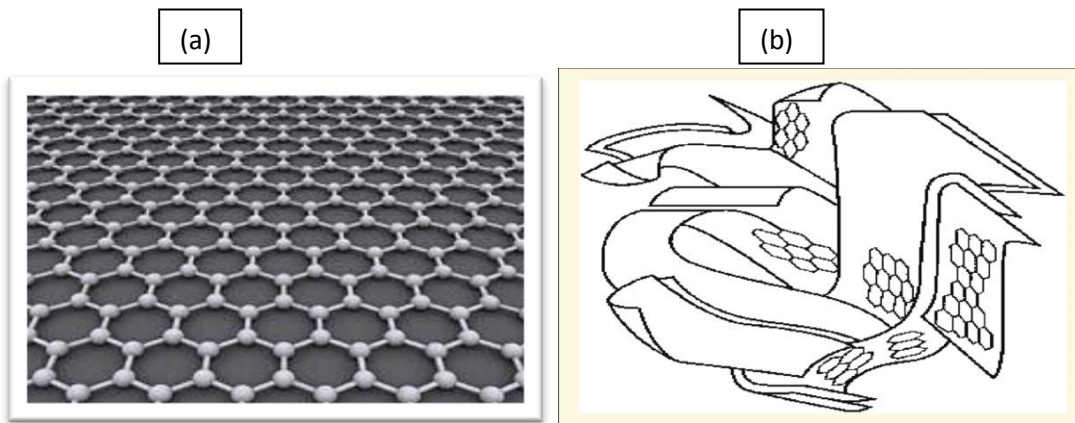


**Figure I.9:** charbon actif

#### ✓ Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphènes. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille.

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [41].



**Figure I.10** : (a) : un feuillet de graphène (b) : représentation schématique des microstructures du charbon actif

### ✓ Préparation d'un charbon actif

#### a) La carbonisation

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>/g). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [42].

#### b) Activation

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse (carbonisation) la nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [43].

#### ➤ Activation chimique

Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentré d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de sodium.....). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi les conditions de l'activation [44].

➤ **Activation physique**

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure fine (pores étroits) [45].

✓ **Utilisation de charbon actif**

➤ **Purification des eaux**

L'eau est débarrassée des matières indésirables, c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), avant rejet dans l'environnement, mais aussi le cas des eaux potables

➤ **Industrie pharmaceutique**

Les charbons actifs donnent d'excellents résultats dans la purification et l'extraction des antibiotiques, des vitamines, des antalgiques, etc...

➤ **Agro-alimentaire**

Les charbons actifs ayant de bonnes capacités désodorisantes, décolorantes et épurantes, leur emploi est très indiqué dans le traitement des sirops de sucre (de betterave ou de canne), de glucose, dans le traitement des huiles de tables et des graisses, des jus de fruits, etc... [46].

#### **IV. Amidon**

##### **IV.1 Amidon natif**

L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule. Il a des propriétés alimentaires et technologiques. L'amidon est toujours d'origine végétale. On le trouve dans les graines (céréales et légumineuses) ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits [47].

L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). Cette dernière malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence de lipides [48].

L'amidon est constitué de chaînes polymérisées de glucoses : les unités D-glucopyranose sont reliées principalement par des liaisons  $\alpha$  (1-4) selon des chaînes linéaires. De plus, il existe environ 5% de ramification en  $\alpha$  (1-6) [49]. Dont les chaînes liées en  $\alpha$  (1-4) représentent

l'amylose : molécule linéaire et les chaînes liées en  $\alpha(1-6)$  représentent l'amylopectine : molécule ramifiée .

#### IV.2 Propriétés physiques

L'amidon a comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres :

- ✓ Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau froide .il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- ✓ Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- ✓ Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œufs, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [47].

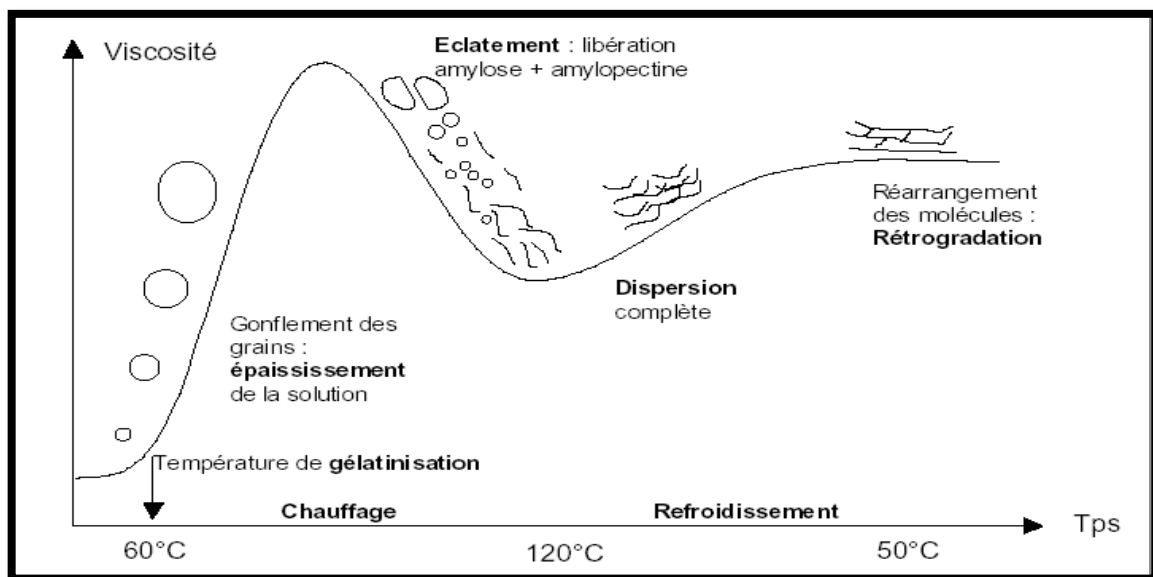


Figure I.11 : transformation hydrothermique de l'amidon

#### IV.3 Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique.

- ✓ Action thermique : elle change la couleur et le goût par dextrinisation.
- ✓ Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température.
- ✓ L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, animales ou microbiennes.

On constate que les amidons ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Les traitements précédemment d'écrits mènent à la formation de corps plus simples comme des dextrans et des maltoses. Les traitements des ces corps simples par ces mêmes traitement peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

Il existe différentes technologie qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule [47].

#### VI.4 Structure chimique de l'amidon

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire et l'amylopectine : polymère fortement branché [50].

L'amidon est composé à 98-99% de deux homopolymères de glucose : l'amylose et l'amylopectine. Les amidons dits cireux sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0-8% d'amylose, les amidons standards contiennent environ 75% d'amylopectine et 25% d'amylose et les amidons dits riches en amylose contiennent de 40 à 70%. Un troisième homopolymère de glucose est parfois observé et des constituants mineurs, tel que des lipides, protéines ou minéraux peuvent être présents dans l'amidon purifié [51].

##### ✓ Amylose

L'amylose est caractérisé par une macromolécule de structure linéaire constituée d'unités  $\alpha$ -D-glucose, liées par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4). L'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables, fonction de l'origine botanique, entre 500 et 6000 unités glucose [52].

En raison du faible degré de ramification, l'amylose a tendance à former des agrégats semi cristallins insolubles, qui dépendent de l'emplacement des branches dans la structure [53]. Elle est susceptible de complexer les molécules hydrophobes : iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées) [54].

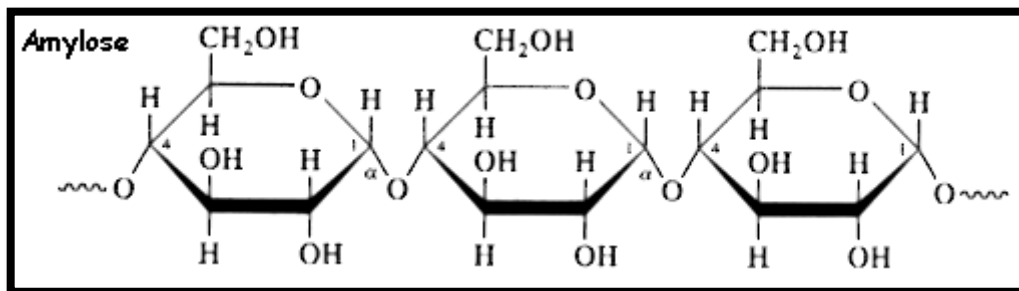


Figure I.12 : structure chimique d'amylose

### ✓ Amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon 70 à 80 %. Il s'agit d'une molécule ramifiée où les unités de D-glucose sont principalement liées par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4) et quelques liaisons de type  $\alpha$  (1-6). L'amylopectine est caractérisé par des masses moléculaires très élevées (107 à 108 daltons qui dépendent de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques lors de synthèse [55].

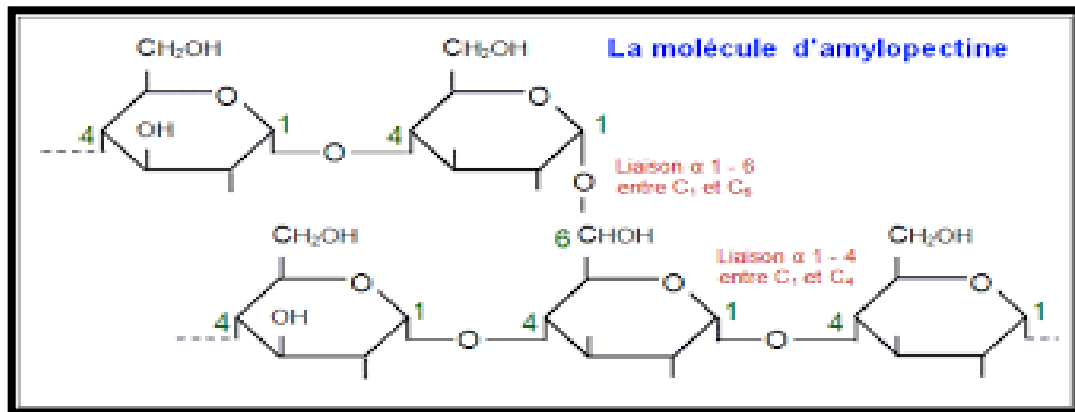


Figure I.13 : structure chimique d'amylopectine

#### IV.5 Traitement hydrothermique de l'amidon

L'amidon natif ne trouverait que très peu d'application dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire [56].

En générale, à température ambiante et mis en suspension dans l'eau, l'amidon natif, insoluble, peut fixer 10% de son poids eau [57]. Par contre, l'amidon chauffé en présence d'un excès d'eau, subit une phase de transition d'ordre-désordre appelée gélatinisation sur une plage de température caractéristique de l'origine de l'amidon [58].

### ✓ Gélatinisation

A température ambiante, l'eau pénètre plus facilement dans les régions amorphes des grains et interagit avec les molécules d'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, ce qui conduit à un léger gonflement des granules, qui est toutefois réversible. A des températures supérieures à 60°C et en présence d'un excès d'eau (> 60%), les grains d'amidons subissent un processus complexe : gonflement irréversible des grains dû à la rupture des liaisons hydrogènes [59], solubilisation du contenu granulaire et perte de la structure semi cristalline du grain d'amidon. Au cours du refroidissement, l'amidon gélatinisé forme un gel [60].

#### IV.6 Amidon modifié

L'amidon modifié est un amidon dont une ou plusieurs propriétés physiques ou chimiques sont modifiées [54], afin d'améliorer leurs propriétés, de limiter les problèmes occasionnés au

cours de procédés industriels, ou d'ajouter de nouvelles caractéristiques [61]. Le but est d'améliorer la fonctionnalité et la valeur ajoutée de l'amidon. Les amidons modifiés, au contraire des amidons natifs [62], présentent des propriétés fonctionnelles permettant de répondre à des besoins technologiques et nutritionnels spécifiques [63].

L'amidon fait partie des épaississants. Il existe actuellement 11 différents amidons modifiés qui peuvent provenir entre autres de maïs, du blé, du riz et de la pomme de terre.

#### IV.6.1 Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) permet une hydrolyse efficace. Les coupures des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiante entraînant une diminution brutale de la viscosité. Ces deux technologies permettant aux amidons d'être soluble dans l'eau froide et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré [64].

#### IV.6.2 Traitement chimique

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés [64].

Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les « amidons modifiés » qui peuvent se présenter [65] :

✓ Sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts hydrogènes déjà présents.

Ils sont très adaptés :

➤ aux aliments qui subissent des cuissons à température élevée car les liaisons chimiques sont plus stables que les liaisons hydrogènes.

➤ aux aliments qui subissent des forces de cisaillement car la réticulation diminue leur fragilité.

➤ et aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.

✓ Sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts.

✓ Sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents mono fonctionnels pour introduire des groupes de substitution.

- Le but de ce traitement est de stabiliser l'amylose contre la rétrogradation et d'éviter l'association intermoléculaire des fractions d'amylopectine.
- Il s'agit d'amidons tels que l'acétate d'amidon, les mono phosphates, les éthers d'hydroxypropyle.
- Ils se trouvent dans les aliments subissant un long stockage à basse température car le greffage d'hydroxyle augmente les phénomènes de répulsion entre les chaînes et minimise le phénomène de rétrogradation décrit précédemment.
- ✓ Sous la forme oxydée, comme les amidons blanchis. Ils sont traités avec de faible quantité d'agent oxydant. Ce traitement est directement dirigé vers le blanchiment des impuretés colorées associées à l'amidon. Il consiste en l'ajout d'hypochlorite de Sodium. Ces amidons offrent une large variété de fluidité : plus le taux d'hypochlorite augmente, plus la fluidité augmente.
- ✓ Sous la forme spécifique, portant des charges ou non. Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien précis, les plus importants sont : les amidons anioniques, cationiques, bipolaires et fluidifiés.
- ✓ Les deux premiers concernent le secteur de la papeterie ; en revanche, les deux derniers interviennent dans l'industrie agroalimentaire.

#### IV.7 Applications

Les applications des amidons sont définies à partir des propriétés recherchées de l'amidon :

- ✓ Propriétés générales : épaississant ou gélifiant.
- ✓ Propriétés particuliers de poudre, comme émulsifiant, comme liant et adhésifs.

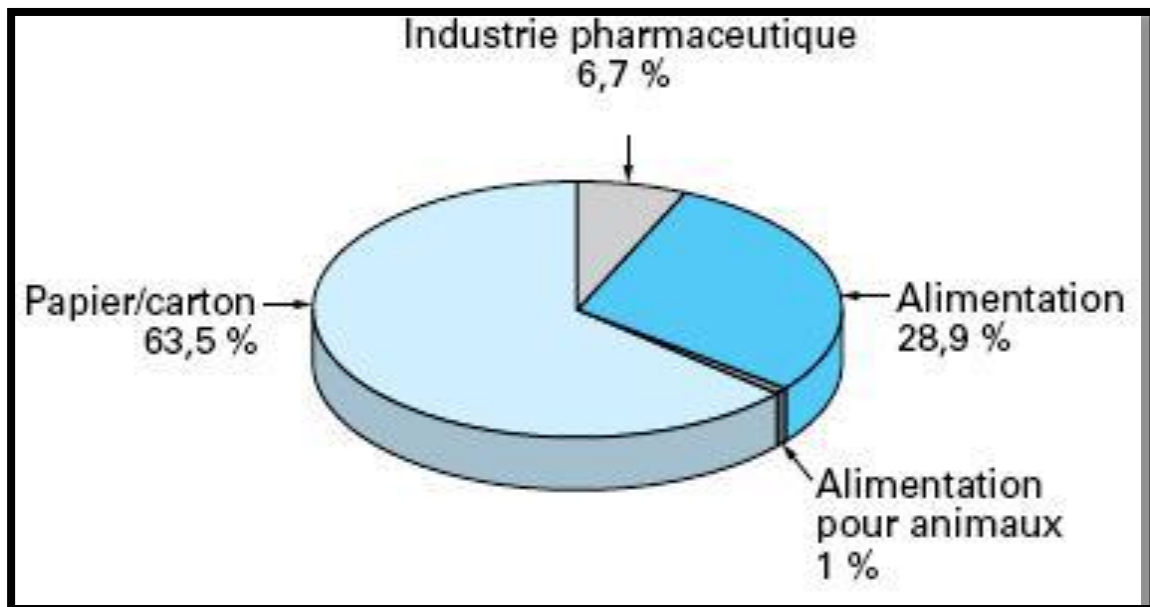
L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifié ou non.

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement :

- ✓ L'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries.



✓ L'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables [66].



**Figure I.14** : répartition des domaines d'utilisation d'amidon

## Références

- [1] **Ezziane S.** (2007). traitement des eaux de rejets, le Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister, Université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF, 186 p.
- [2] **MAYET J.** (1994). La pratique de l'eau, Traitements aux points d'utilisation, 2ème Edition, Paris, pp 382.
- [3] **Bechac J et Boutin P.** (1984). Traitements des eaux usées, Ed EYROLLES Bd St Germain, 121p.
- [4] **BAUMONT S, CAMARD J P, LEFRANC A, FRANCONI A.** (2004). Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, pp 220.
- [5] **MEKHALIF F.** (2009) Réutilisation Des Eaux Résiduaire Industrielle Épurées Comme Eau D'appoint Dans Un Circuit De Refroidissement ; Mémoire de Magister en Chimie Option : Pollution Chimique et Environnement ; Université du 20 Août 1955. SKIKDA Faculté des Sciences Département des Sciences Fondamentales ;
- [6] **BOURAS H,** l'impact des rejets des eaux usées urbaines industrielles sur l'irrigation cas de la région de FISDIS –BATNA.
- [7] **MAES M.** (1999).Les résidus industriels. Edition EMETED, Paris.
- [8] **Breuer H.** (2000). « atlas de la chimie », Librairie Générale Française
- [9] **INRS.** (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.
- [10] (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [11] **Tragneg U.K, Suiclan M.T,** Water Res. 23, 267-273 (1989).
- [12] **Stolte M, Vieth M.** (2001).ActaEndosc. 31 (2), 125–130.
- [13] **ERRAIS E.** (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [14] **BARKA N.** (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [15] **ZOLLINGER H,** (1991).Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments 2.
- [16] **BENAISSA A,** (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- [17] **Zair R.** (2016). Mémoire master chimie, Modification du poly(acrylamide)par le pphénylenediamine-application à la rétention des colorants, chimie macromoléculaire, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [18] **Reungoat J.** (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse.
- [19] **Suzuki M.** (1990).Adsorption engineering. Elsevier.
- [20] **Rachidi M. H.** (1994).Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- [21] **OUBAGHA N.** (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23.
- [22] **Slejko F.L.** (1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York
- [23] **Salam I, Bandor T.J,** Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated

- [24] **Messaoud L.A.** (2011). « Contribution à la valorisation de boues de station d'épuration par l'appréciation d'une nouvelle méthodologie de l'essai au bleu méthylène ».Mémoire de maîtrise. Algérie, Faculté d'architecture et de génie civile.
- [25] **ABID A, GUIRIDA B.** (2011). Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, P 7-9.
- [26] **MASSCHELEN W.J.** (1996). processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC. Sprl, Liège.
- [27] **SREELATHA G., AGEETHA V., PARMAR J., PADMAJA P.** (2011). Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, J. Chem. Eng, Vol 56, p35-42.
- [28] **Edeline, F.** (1992). L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril.
- [29] **Dincer A.R, Guner Y, Karakaya N.** (2006). Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, Colloid and interface science 293, 303-311.
- [30] **Sahnoun S.** (2011).Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif.
- [31] **Chouchane T.S, Chouchane A, Boukari, A, Balaska et Samar M.H.** (2011).« Élimination du plomb en solution par la sciure de bois ». Revue des Énergies Renouvelables, vol. 14, no 4, p. 613-626.
- [32] **Barrett P.E.P, Joyer L.G, Halenda P.P.** (1998). J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380
- [33] **Y.S.HO, G. Mc Kay,** Chem. Eng.J.70 115-124.
- [34] **Lata H, Garg V.K, Gupta R.K.** (2008).Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, 250–261.
- [35] **Edeline, Francis.** (1985). L'épuration physico-chimique des eaux - Théorie et technologie, 1<sup>re</sup> éd. Liège: CEBEDOC, 282 p.
- [36] **Temkin M.J, Pyzhev V.** (1940). Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim. USSR 12, 217–222.
- [37] **Robert L, Dardel F.** (2008). Adsorption J 2730 Traité Génie des procédés.
- [38] **BOULKRAH H.** (1955). Etude comparative de d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Thèse de Magister, l'université du 20 août1955 SKIKDA, p 35, 43, 44,45.
- [39] **Aizawa Hu.J, Ookubo T, Morita Y, and Magara T.** (1998). Conventional and nonconventional adsorbents for removal - NOPR ; Water Res., 32.
- [40] **Al-Degs Y, Khraishah M.A.M, Allen S.J, and Ahmad M.N.A.** (2001). sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons; Sep. Sci. Technol;36.
- [41] **Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F.** (1988). Active Carbon, New York.
- [42] **Wigmans T.** (1989). Carbon, 27, 13.
- [43] **Strelko V.** (1999). Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D.Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University
- [44] **MOUMENINE S.** (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Thèse ingénieur d'état, université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen p 2, 3, 5, 6.
- [45] **Ahmadpour A.** (1996). D.D. Do, Carbon, 34, 471
- [46] **DEVALANCE J.P.** (1995) Charbons actifs ; BULLETIN DE L'UNION DES PHYSIENS, Vol. 89 - Avril.

- [47] **DUPIN H, CUP Jean-Louis, MALEWIAK Marie-Irène et al.** (1992). Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS : ESF éditeur, p.127-135.
- [48] **Eliasson A. C.** (1983). Differential scanning calorimetry studies on wheat starch-gluten mixtures. II. Effect of gluten and sodium stearoyl lactylate on starch crystallization during ageing of wheat starch gels. *J. Cereal Sci.* 1, 207–213.
- [49] **Godon B.** (1991). Biotransformations des produits céréaliers. Les constituants des céréales : nature, propriétés et teneurs, Paris.
- [50] **MONNET D.** (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliques par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [51] **GUILBOT A, MERCIER C.** (1985). "Starch", in *The polysaccharides*, Volume 3, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press.
- [52] **Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S.** (1998). Mini review. Starch granules: structure and biosynthesis *International Journal of Biological Macromolecules*, **23**, 85-112.
- [53] **Copeland I, Blazek Salman H, Tang M.C.** (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23 pp. 1527-1534.
- [54] **Tara A.** (2005). Thèse de doctorat, Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Génie des procédés, ESIEC, Reims.
- [55] **BANKS W, GREENWOOD C.T.** (1975). *Starch and its components*. Ed. W. Banks et C.T. Greenwood, Edinburgh University Press.
- [56] **SCHWACH E.** Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la compatibilisation,
- [57] **Oggier R.** (2007). Mémoire d'Orientation technologique alimentaire, Etude de conception d'une unité d'extraction d'amidon d'igname, Gembloux.
- [58] **Hoover R.** (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate polymers*, 45, pp. 253-267.
- [59] **Nayouf M, Loisel C, Doublier J.L.** (2003). Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy maize starch. *J. Food Eng.* 59, 209–219.
- [60] **Zobel H. F, Young S. N, Rocca L. A.** (1988). Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chem.* 65, 443–446.
- [61] **BeMiller J. N.** (1997). Starch modification: challenges and prospects. *Starch - Stärke*, 49(4), 127–131. doi:10.1002/star.19970490402,
- [62] **Jobling S. A.** (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*, 7(2), 210–218. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.pbi.2003.12.001
- [63] **BeMiller J. N, Whistler R.** (2009). *Starch: chemistry and technology*. (J. BeMiller & R. Whistler, Eds.) (Third Edit., p. 894). San Diego: Academic Press.
- [64] **Leveqae E.U, Haye B, Belarbi.** (2000). L'amidon et ses dérivés, Applications industriels, pp 1-14.
- [65] <http://membres.lycos.fr/tomouche/fichiers/amidonnerie.htm286-287>.
- [66] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Amidon>.

Chapitre II

---

**Matériels et méthodes**

---

## II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents produits et matériaux utilisés, ainsi de citer un petit rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude.

## II.2 Méthodes de caractérisation

### II.2.1 Ph-métrie

#### ✓ Principe

La potentiométrie est une technique de mesure permettant d'évaluer passivement le potentiel d'une solution entre deux électrodes tout en affectant la solution de manière minimale. L'une des électrodes appelée électrode de référence (son potentiel reste constant) tandis que le potentiel de la seconde (électrode de travail) change en fonction de la composition de l'échantillon. La différence de potentiel entre les deux électrodes permet alors d'évaluer la composition de l'échantillon pour notre travail [1].

#### ✓ Appareillage

Nos mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre OHAUS ST 2100/2C.



**Figure II.1:** ph mètre OHAUS ST 2100/2C

### II.2.2 Centrifugation

#### ✓ Principe

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. Cette technique fait partie des opérations unitaires en génie des procédés [2].

## ✓ Appareillage

Notre étude est réalisée dans une centrifugeuse UNIVERSAL 32 R



**Figure II.2** : centrifugeuse UNIVERSAL 32 R

### II.2.3 Spectrophotométrie uv-visible

## ✓ Principe

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle les radiations lumineuse d'intensité ( $I_0$ ) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électronique entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiations est observée par l'échantillon et une partie est transmise ( $I$ ) [3].

## ✓ Appareillage

L'analyse spectrophotométrique est effectuée avec un spectrophotomètre OPTIZEN 1412V.



**Figure II.3** : spectrophotomètre UV-visible OPTIZEN 1412V

Pour terminer notre étude entre  $I_0$  et  $I$ , on se basant sur **la loi de Beer-Lambert** :

✓ Principe

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance  $A$  est proportionnelle à la longueur de la cuve  $l$  et à la concentration  $C$  de la substance absorbante, ce qui traduit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon.l.C \quad \text{II.1}$$

Avec  $\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire de la substance considérée. Ce dernier dépend de :

- La nature de substance
- La longueur d'onde de la lumière
- La nature de solvant
- La température

#### II.2.4 Spectroscopie infra rouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance, l'énergie apportée est alors consommée. Les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- ✓ les vibrations d'élongation, généralement intenses
- ✓ les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan ...[4].

#### II.2.5 Analyse thermogravimétrique

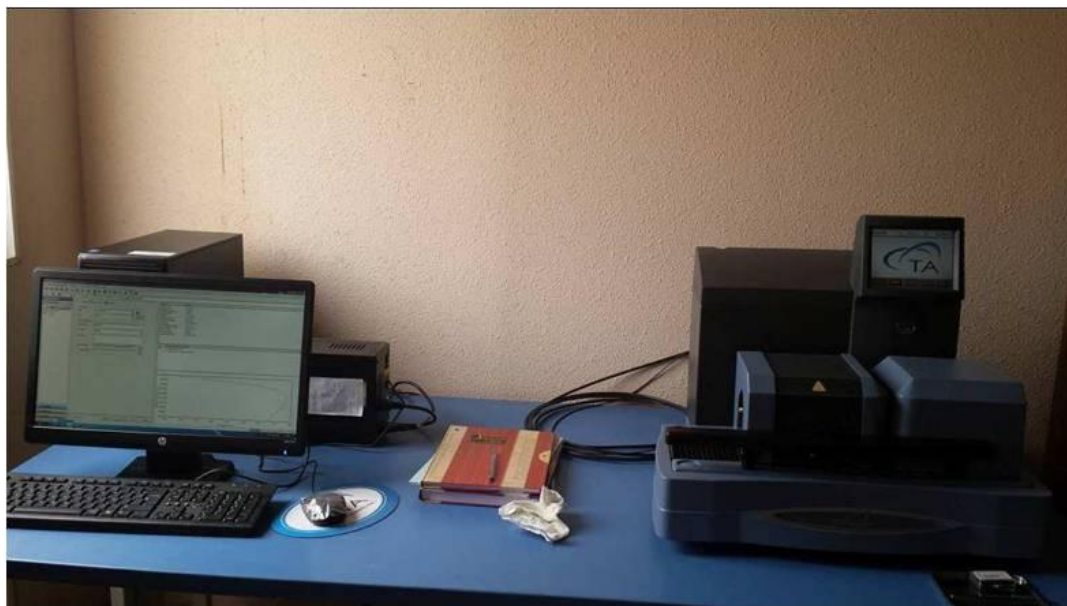
✓ Principe

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids [5].

✓ Appareillage

L'analyse thermogravimétrique est effectuée avec un appareil TA instrument de type Q600.





**Figure II.4** : appareillage de l'analyse thermogravimétrique TA instrument de type Q600

### II.2.6 D'autres instruments expérimentaux

- ✓ Bécher
- ✓ Erlenmeyer
- ✓ Fiole jaugée
- ✓ Entonnoir
- ✓ Ballon 250 ml
- ✓ Réfrigèrent à boule (+ tuyaux)
- ✓ Spatule
- ✓ Eprouvette graduée
- ✓ Pipette graduée + pro pipette
- ✓ Papier filtre (1FCSTA, filtre à plat, standard, 150 mm)

## II.3 Produits

### II.3.1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose  $C_6H_{12}O_6$ . Il est la principale substance glucidique de réserves des plantes supérieures [6].

C'est un polymère de glucose où les liaisons se font entre les fonctions alcools portées par les atomes de carbone 1,4 et 6. En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de l'arbre d'amidon [7].

L'amylose est caractérisée par une macromolécule de structure linéaire constituée d'unités  $\alpha$ -glucose, liées par des liaisons de type  $\alpha(1,4)$ . L'amylose se compose de plusieurs chaînes

présentes des degrés de polymérisation variables fonction de l'origine botanique, entre 500 et 6000 unités de glucose [8].

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf au point de branchement où elles sont 1,6. 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont  $\alpha(1,6)$ , la masse moléculaire se situe entre 107 et 108 g/mol. Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris au (Tableau II.1) suivant [6] :

**Tableau II.1** : degré de polymérisation d'amylose et d'amylopectine dans différents amidons

| Céréales ou tubercule | amylose | Amylopectine |
|-----------------------|---------|--------------|
| <b>Riz</b>            | 1100    | 13000        |
| <b>Mais</b>           | 99      | 7200         |
| <b>Pomme de terre</b> | 4920    | 9800         |
| <b>Blé</b>            | 1180    | -            |
| <b>Amylomais</b>      | 690     | -            |

L'amidon utilisé dans cette étude est fourni par la société biochem chemopharma. Sa formule chimique est ( $C_6H_{10}O_5$ ).

### II.3.2 Acrylamide

Le monomère acrylamide se présente sous forme des cristaux blancs, il appartient à la classe des composés « énamides », c'est un produit chimique industriel extrêmement important. L'acrylamide est un produit de synthèse, toxique et neurotoxique sa nomenclature selon l'IUPAC est 2-propénamide [9].

Le monomère acrylamide utilisé est fourni par la société chemika. Sa formule chimique est ( $C_3H_5NO$ ) de masse molaire 71,08 g/mol.

### II.3.3 Iodure de potassium

L'iodure de potassium est un composé inorganique de formule chimique KI. Il se présente sous la forme d'un solide cristallisé blanc constitué d'ions potassium  $K^+$  et iodure  $I^-$ . c'est l'iode économiquement le plus important. Moins hygroscopique que l'iodure de sodium NaI, il se manipule facilement. Il présente une teinte jaunâtre lorsqu'il contient des impuretés ou sous l'effet du vieillissement les ions iodures  $I^-$  s'oxydent en iode  $I_2$  au contact prolongé de l'air [10].

### II.3.4 Chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium est le sel ammoniacal de l'acide chlorhydrique. Dans la nature, il apparaît dans les régions volcaniques, se dépose sur les rochers près de cheminées de volcans. On le trouve aussi dans des mines profondes.

Le chlorure d'ammonium est un solide ionique de formule chimique  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [11].

Le chlorure d'ammonium utilisé est fourni par la société BIOCHEM chemopharma. Sa formule chimique est  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de masse molaire 53,49 g/mol.

### II.3.5 Persulfate d'ammonium

Le persulfate d'ammonium est utilisé comme initiateur. Il est très soluble dans l'eau froide, c'est un agent oxydant très puissant, utilisé comme amorceur lors des réactions de polymérisation.

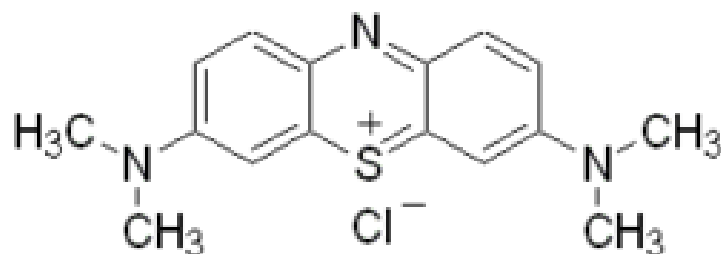
Le persulfate d'ammonium utilisé dans cette étude est fourni par la société SIGMA-Aldrich. Sa formule chimique est  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  de masse molaire 28,2 g/mol.

D'autres produits ont été utilisés tels que :

- ✓ l'éthanol comme solvant
- ✓  $\text{NaOH}$  C=0,1M
- ✓  $\text{HCl}$  C=0,1M

### II.3.6 Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlures, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [12]. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorants [13], pour cette raison il est utilisé dans plusieurs applications. Sa structure est représentée dans la (Figure II.5)



**Figure II.5** : structure chimique de la molécule de bleu de méthylène BM

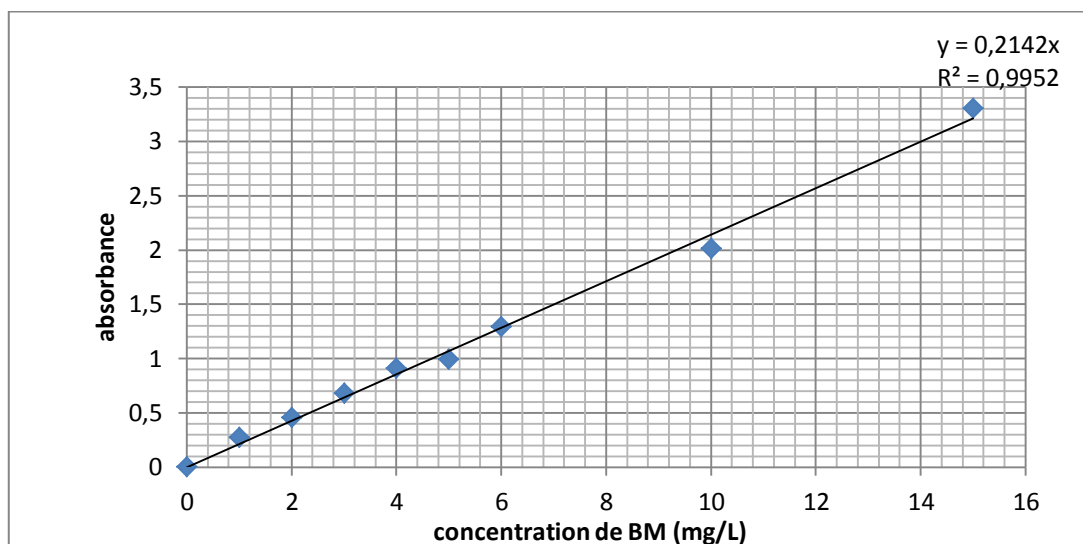
Les principales caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène sont représentées dans le (Tableau II.2)

**Tableau II.2** : propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène BM

|                      |   |
|----------------------|---|
| Nom                  | Bleu de méthylène                       |
| Famille              | Colorant basique                        |
| Formule brute        | $C_{16}H_{18}N_3SCl$                    |
| Appellation chimique | 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium |
| Masse molaire        | 320 g/mol                               |
| Dimension (Å)        | 15                                      |
| $\lambda_{max}$      | 665                                     |

### II.5 Préparation des solutions

Pour la préparation d'une solution mère de bleu de méthylène à 1g/L, 1g de colorant poudre est dissout dans 1L d'eau distillé pendant 24 h. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée pour le traçage de courbe d'étalonnage.

**Figure II.6** : courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à  $\lambda_{max} = 665$  nm.

## II.5 Modification de l'amidon

### II.5.1 Hydrolyse basique d'amidon

Dans un erlenmeyer, on introduit 20g d'amidon avec 100 ml d'une solution de NaOH (0.1M) et on laisse le mélange sous repos pendant 24h. Ensuite, des lavages avec de l'eau distillé sont faites successivement jusqu'au pH neutre et finalement le produit obtenu a été filtré et placé dans l'étuve à 60°C pendant 3 jours.

Le produit obtenu est sous forme des grains de couleur blanche. Ce dernier est récupéré et noté **Starch-NaOH**.

### II.5.2 Greffage d'amidon par l'acrylamide

Dans un bécher de 50 ml et sous agitation, 13.5 g d'amidon est introduite avec 4.5 g d'acrylamide pendant 10 min. 0.375 g de persulfate d'ammonium et ensuite ajouter au mélange précédent et une réaction adiabatique est lancé à l'intérieur de bécher jusqu'à gélification du produit pendant un temps  $t = 15$  min. Le produit obtenu est lavé dans l'éthanol pendant 24h et séché à 60°C pendant 3 jours.

Le produit obtenu est sous forme des cristaux de couleur blanche. Ce dernier est récupéré et noté **Starch-AM**.

### II.5.3 Greffage d'amidon par l'iodure de potassium

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 20g d'amidon avec 40 g d'iodure de potassium et 200 ml d'eau distillé, le ballon est ensuite placé dans un montage à reflux pendant 3h jusqu'à gélification du produit.

Le produit obtenu est ensuite lavé dans l'éthanol pendant 30 min est séché à 40°C. Le produit obtenu est sous forme des cristaux de couleur jaune. Ce dernier est récupéré et noté

**Starch-KI**.

### II.5.4 Greffage d'amidon par le chlorure d'ammonium

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 20g d'amidon avec 40 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 200 ml d'eau distillé. Le ballon est placé dans un montage à reflux sous 80°C pendant 5h jusqu'à gélification du produit. Le produit obtenu est ensuite lavé dans l'éthanol pendant 48 h et séché à 40 °C.

Le produit obtenu est sous forme des cristaux de couleur blanche. Ce dernier est récupéré et noté **Starch-NH<sub>4</sub>Cl**.

### II.5.5 Préparation d'un charbon actif à base d'amidon

L'amidon a été placé dans un réacteur horizontal d'acier inoxydable chauffé dans un four sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe 20°/min jusqu'à 500°C est maintenu à cette

température pendant deux heures. 10g du charbon obtenu par carbonisation ont été mélangé avec 20g de NaOH et 100 ml d'eau distillé et maintenu sous agitation pendant deux heures.

Le mélange est mis à l'étuve pendant 4 heures à 130°C, le produit est ensuite mis dans le même four à calcination, sous flux d'azote à 400°C avec une vitesse de chauffe de 20°C et maintenu à cette température pendant 1 heure et demi. Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0.1M), puis avec de l'eau distillé chaude jusqu'à le pH de surnageant devient 6,5. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures. Le produit finale est noté **CAA** (charbon actif à base d'amidon).

## Références

- [1] **BENSLIMANE H.** (2016). Mémoire de master en chimie, Matériaux pigmentaires à base de 4-VP et du Mica – Etude de stabilité, chimie macromoléculaire, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [2] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Centrifugation>
- [3] **BACHA L, AICHIOU L.** (2017). mémoire master en chimie, Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption de NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse, analyses chimique, université A.MIRA, BIJAIA.
- [4] **Mme. MANSRI A.** (2016). Thèse doctorat, Composites à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion, génie des procédés, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [5] **CHARLES A.** (1999). "TGA/FTIR: An extremely useful techniques for studying polymer degradation", V. 66, p: 310-306.
- [6] **BOURSIER B.** (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Techniques de l'Ingénieur.
- [7] **DUPIN H. CUP Jean-Louis, MALEWIAK Marie-Irène et al.** Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS : ESF éditeur 1992, p.127-135.
- [8] **Buléon A, Colonna P, Leloup V.** (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *IAA*. juin 1990, 515–532.
- [9] **Zair R.** (2016). Mémoire master chimie, Modification du poly(acrylamide) par le pphénylenediamine-application à la rétention des colorants, chimie macromoléculaire, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [10] **Phyllis A.** (2005). Lyday "Iodine and Iodine Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [11] [Ft.wikipedia.org](https://fr.wikipedia.org)
- [12] **Ghosh, D, Bhattacharyya K. G.** (2002). *Appl Clay Sci.*, 20, 295-300.
- [13] **Auta M, Hameed B.H .** (2014). Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*-237-352–36.

Chapitre III

---

Résultats et discussions

---



### III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous testerons en premier lieu l'influence de température et de pH sur la solubilité des biomatériaux synthétisés.

Dans une deuxième partie, nous présentons la caractérisation d'un charbon actif à base d'amidon ainsi que l'influence des différents paramètres physico-chimiques telle que la température, le pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale de colorant sur la rétention de BM à partir des processus d'adsorption.

### III.2 Résultats des tests de solubilité

Des tests de solubilité dans l'eau sont faites à différents pH (2,7 et 12) et à différentes températures (20,50 et 70°C), pour cela 0.1 g de chaque échantillon est dissoute dans 10 mL d'eau distillée, pendant un temps  $t = 30$  min. Les résultats obtenus sont représentés dans le (Tableau III.1).

Le **Tableau III.1** montre le comportement des différents produits dans l'eau à différents pH et différentes températures.

**Tableau III.1** : résultats des testes de solubilités d'amidon modifié

| pH                        | 2                     |                       |            | 7           |                      |             | 12          |             |            |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| T °C                      | 20                    | 50                    | 70         | 20          | 50                   | 70          | 20          | 50          | 70         |
| Starch-NaOH               | Peu soluble           | Gonflement + trouble  | Gonflement | Peu soluble | Gonflement + trouble | Gonflement  | Trouble     | Peu soluble | Gonflement |
| Starch-AM                 | Peu soluble           | Gonflement            | Gonflement | Insoluble   | Gonflement           | Gonflement  | Peu soluble | Gonflement  | Gonflement |
| Starch-KI                 | Peu soluble           | Gonflement            | Gonflement | Insoluble   | Gonflement           | Gonflement  | Gonflement  | Gonflement  | Gonflement |
| Starch-NH <sub>4</sub> Cl | Partiellement soluble | Partiellement soluble | Gonflement | Peu soluble | Peu soluble          | Peu soluble | Insoluble   | Peu soluble | Gonflement |

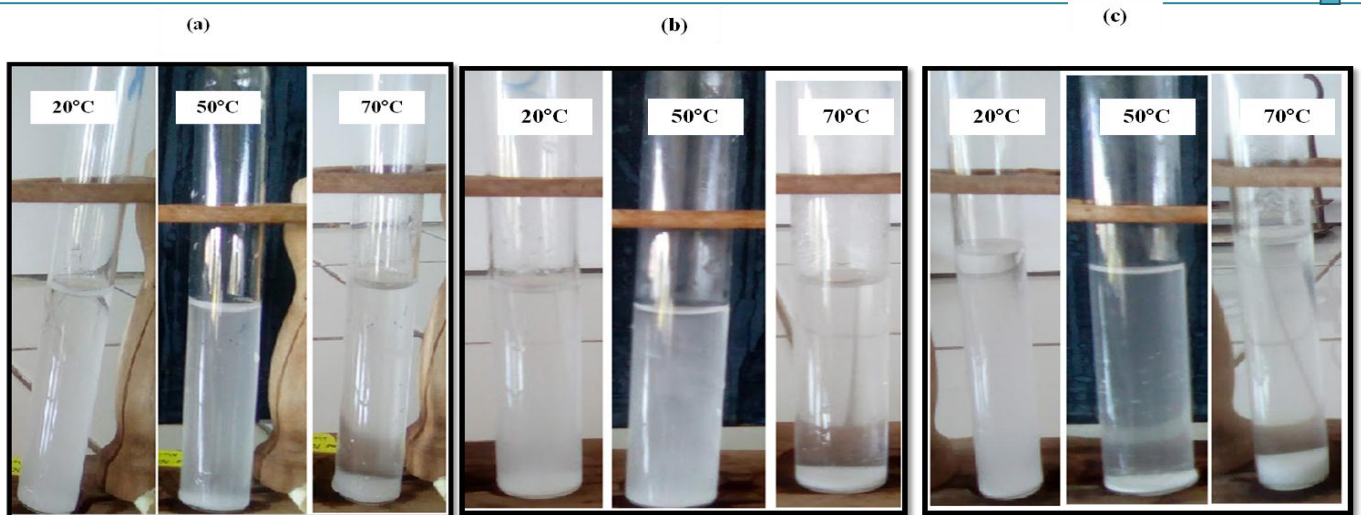


Figure III.1 : testes de solubilité de **Starch-NaOH** à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

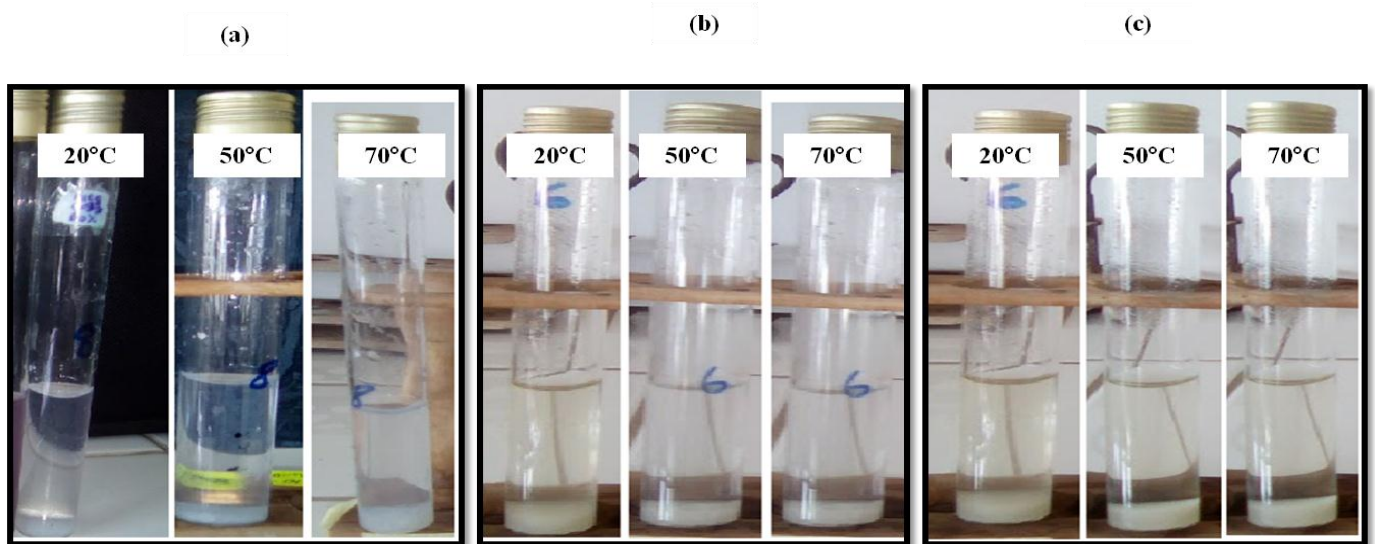
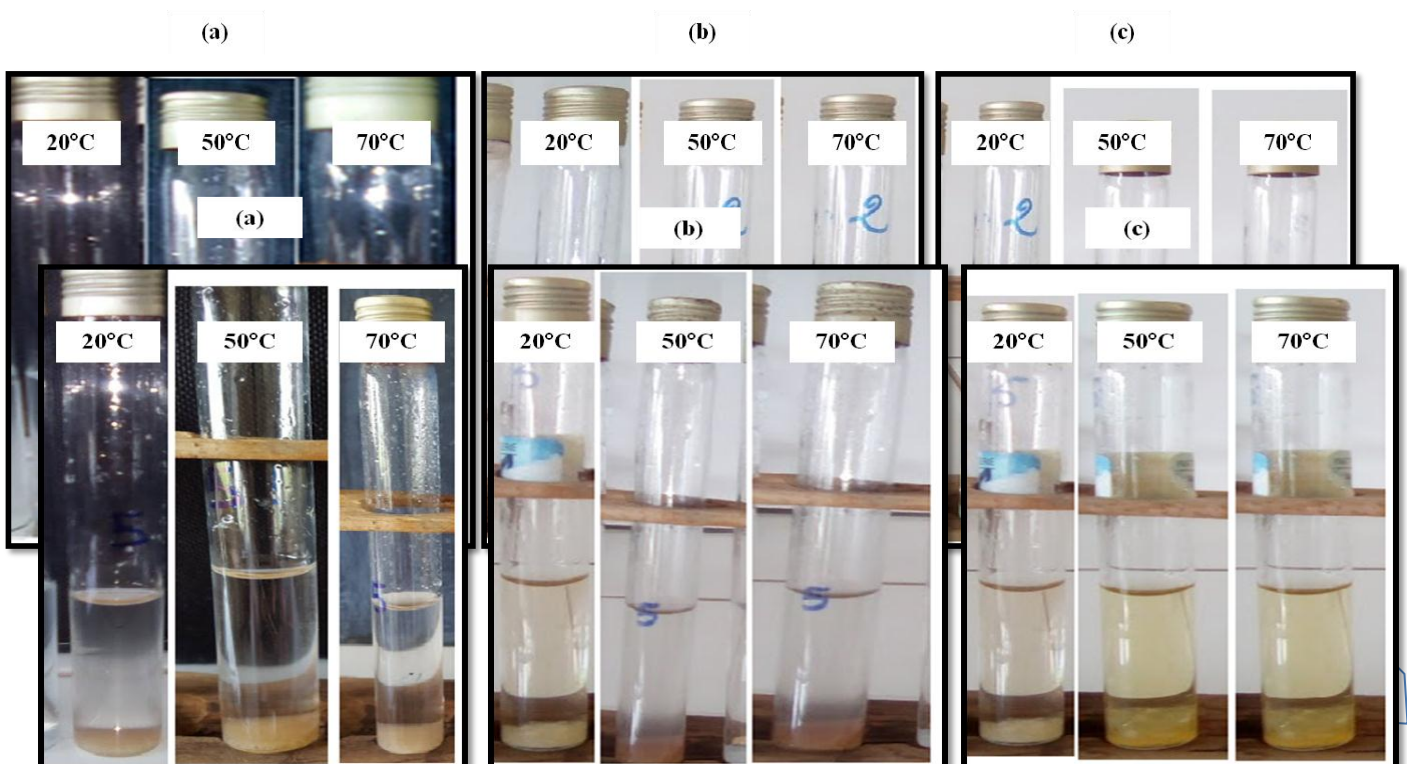


Figure III.2 : testes de solubilité de **Starch-AM** à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

Figure III.3 : testes de solubilité de **Starch-KI** à : (a) pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12



**Figure III.4** : testes de solubilité de **Starch-NH<sub>4</sub>Cl** à : pH=7 (b) pH=2 (c) pH=12

On constate qu'à température ambiante, le pH n'a aucun effet sur les produits synthétisés. Par contre, une élévation de température à 50°C produit un léger gonflement dans la majorité d'entre eux, cela est amélioré de plus en plus à T = 70°C.

### III.3 Application d'amidon natif et modifié à la rétention de BM

Pour les tests d'adsorption, les produits obtenus ont été broyés et tamisés dans le but d'augmenter leur capacité. La mesure de la capacité d'adsorption a été effectuée par l'introduction d'une masse identique 0.1g dans une série des flacons de 100 mL dans lesquels on ajoute une solution de bleu méthylène de faible concentration 15 mg/L à différents pH (2, 4, 6, 8, 10, 12). Après agitation de 1 h de la série d'essais à température ambiante, les mélanges ont été centrifugés pour les pouvoir passer à l'analyse spectrophotométrique à fin de calculer les concentrations résiduelles de BM dans les différents essais.

Un essai à blanc est conditionné de la même manière que les autres essais sont passés premièrement à l'analyse, pour l'étude de l'influence de pH, l'ajustement de pH acide ou basique a été réalisé par l'ajout des gouttes d' HCl (0.1M) en cas de pH acide et de NaOH (0.1M) dans le cas basique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau III.2** :

**Tableau III.2** : pourcentage de rétention de BM sur l'amidon natif et modifié

| % de rétention      |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH / produit        | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 12    |
| <b>Amidon natif</b> | 95,93 | 43,10 | 44,29 | 44,29 | 80,97 | 95,74 |
| <b>Starch-NaOH</b>  | 33,83 | 30,89 | 28,76 | 39,31 | 47,17 | 92,86 |
| <b>Starch-AM</b>    | 18,56 | 20,31 | 22,35 | 21,47 | 58,90 | 64,07 |
| <b>Starch-KI</b>    | 9,67  | 21,03 | 36,84 | 32,36 | 44,44 | 65,23 |

|                           |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Starch-NH <sub>4</sub> Cl | 27,14 | 26,54 | 30,67 | 28,51 | 27,98 | 29,01 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

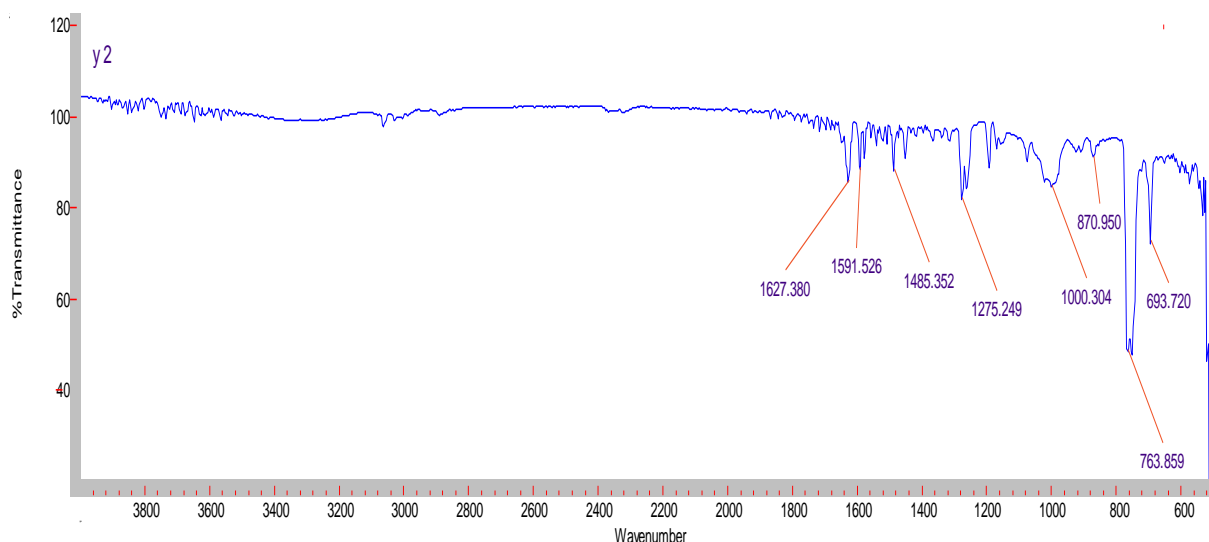
Le **Tableau III.2** montre le pourcentage de rétention de BM en fonction de pH sur l'amidon natif et modifié. On observe une augmentation de pourcentage de rétention du BM pour l'amidon natif et pour la majorité des produits synthétisés, le pourcentage atteint un maximum de 92,86 pour un pH=12. On peut conclure que l'amidon natif ou modifié est un bon adsorbant de BM dans les milieux basiques.

### III.4 Application de charbon actif à base d'amidon à la rétention de BM

#### III.4.1 Caractérisation de l'amidon natif et du charbon actif à base d'amidon

##### ✓ Spectroscopie infrarouge

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes dans leurs structures.



**Figure III.5** : spectre infrarouge de l'amidon natif

**Tableau III.3** : attributions des bandes caractéristiques IR de l'amidon natif

| Bandes caractéristiques | attributions         | Nature      |
|-------------------------|----------------------|-------------|
| 1627,380                | L'eau adsorbée       | Déformation |
| 1591,526                | CH <sub>2</sub>      | Déformation |
| 1485,352                | CH <sub>2</sub> , CH | Déformation |
| 1275,249                | CH <sub>2</sub> , CH | Déformation |
| 1000,304                | C-O-C                | Elongation  |
| 870,950                 | C-O-H                | Vibration   |
| 763,859                 | C-O-H                | Vibration   |

|         |       |           |
|---------|-------|-----------|
| 693,720 | C-O-H | Vibration |
|---------|-------|-----------|

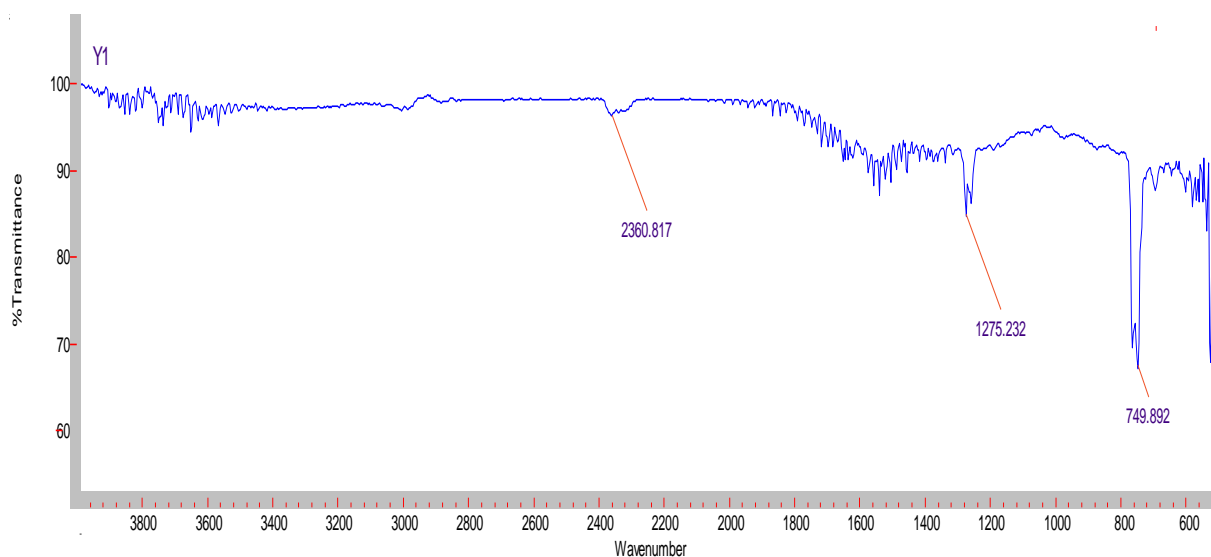
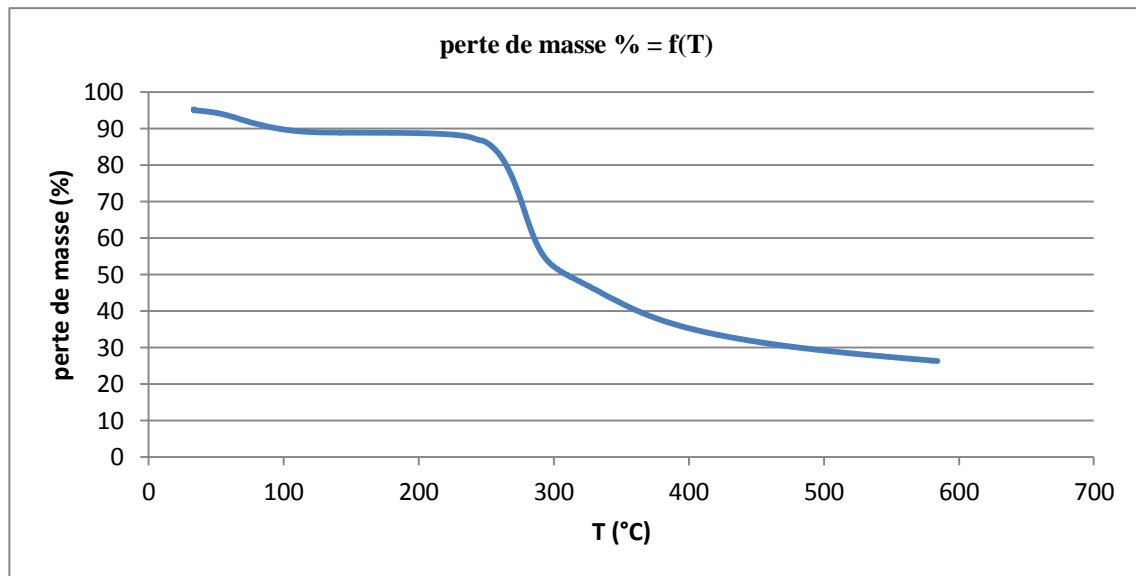


Figure III.6 : spectre infrarouge de charbon actif à base d'amidon

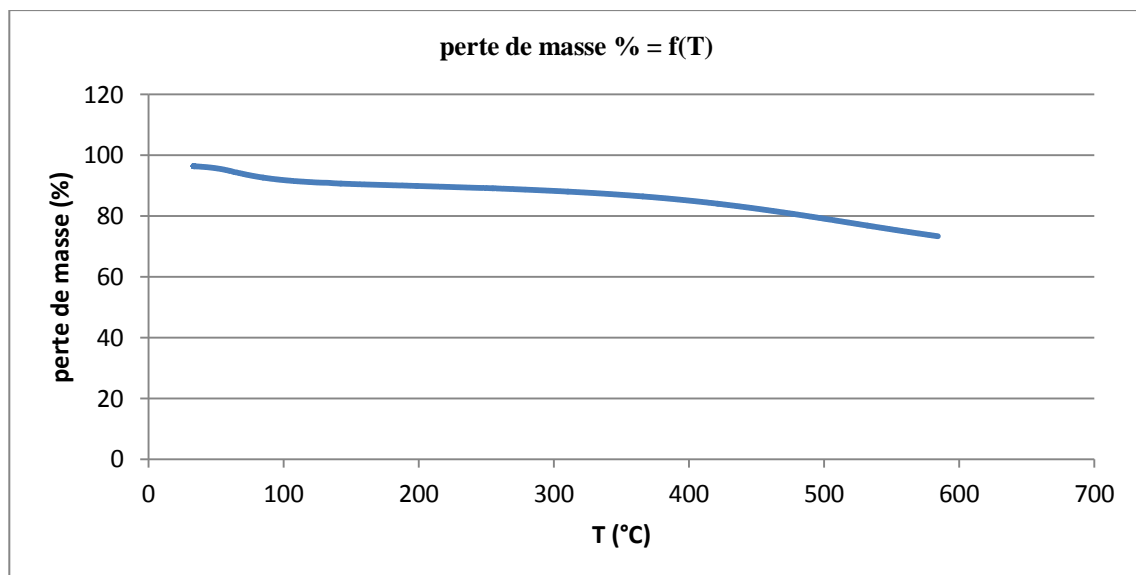
Tableau III.4 : attribution des bandes caractéristiques IR du charbon actif à base d'amidon

| Bandes caractéristiques | attributions    | Nature      |
|-------------------------|-----------------|-------------|
| 2360,817                | CO <sub>2</sub> | Elongation  |
| 1275,232                | C-O ester       | Elongation  |
| 749,892                 | CH aromatique   | Déformation |

✓ Analyse thermogravimétrique



**Figure III.7** : thermogramme ATG de l'amidon natif



**Figure III.8** : thermogramme ATG du charbon actif à base d'amidon

Les résultats d'analyse thermogravimétrique de l'amidon natif sont représentés dans la **Figure III.7** montrent que la décomposition thermique de ce polymère passe par deux étapes :

La première perte en poids d'environ 10 % dans la zone de température de 30 à 100 °C, qui, peut être dû à la perte des molécules d'eau( déhydratation) présentes dans la structure de l'amidon vu la présence des groupements hydroxyles [1].

La deuxième perte d'environ 55% de 200 à 400 °C peut être dû à la dépolymérisation des chaînes de l'amidon [2].

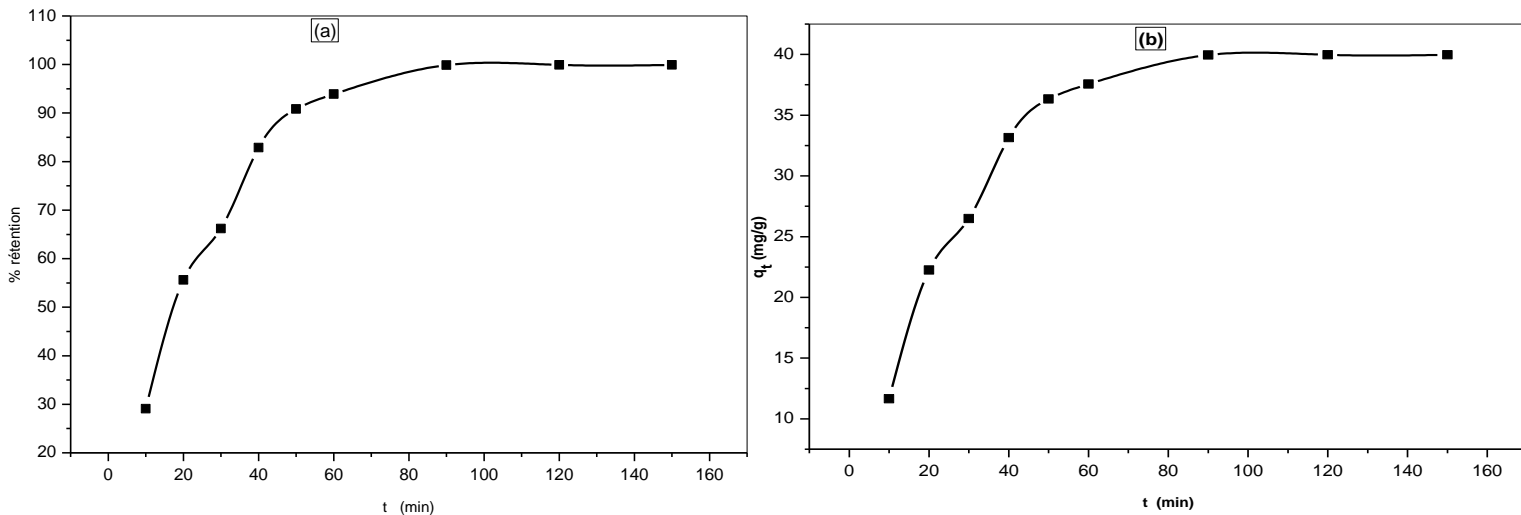
En effet, la décomposition du charbon actif à base d'amidon présenté dans la **Figure III.8** montre deux petites perte en masse, l'une est d'environ 8% de 30 à 100 °C qui peut être dû à

la disparition des molécules d'eau et la deuxième perte d'environ 20 % de 310 à 540°C qui peut être associée à la dégradation du matériau.

#### III.4.2 Influence de temps de contact sur l'adsorption de BM sur le CAA

L'étude cinétique d'adsorption de BM en solution a été faite à pH=8 et à une concentration de 200 mg/L, pour une masse de 0.1 g de CAA et un volume de 20mL de solution de BM.

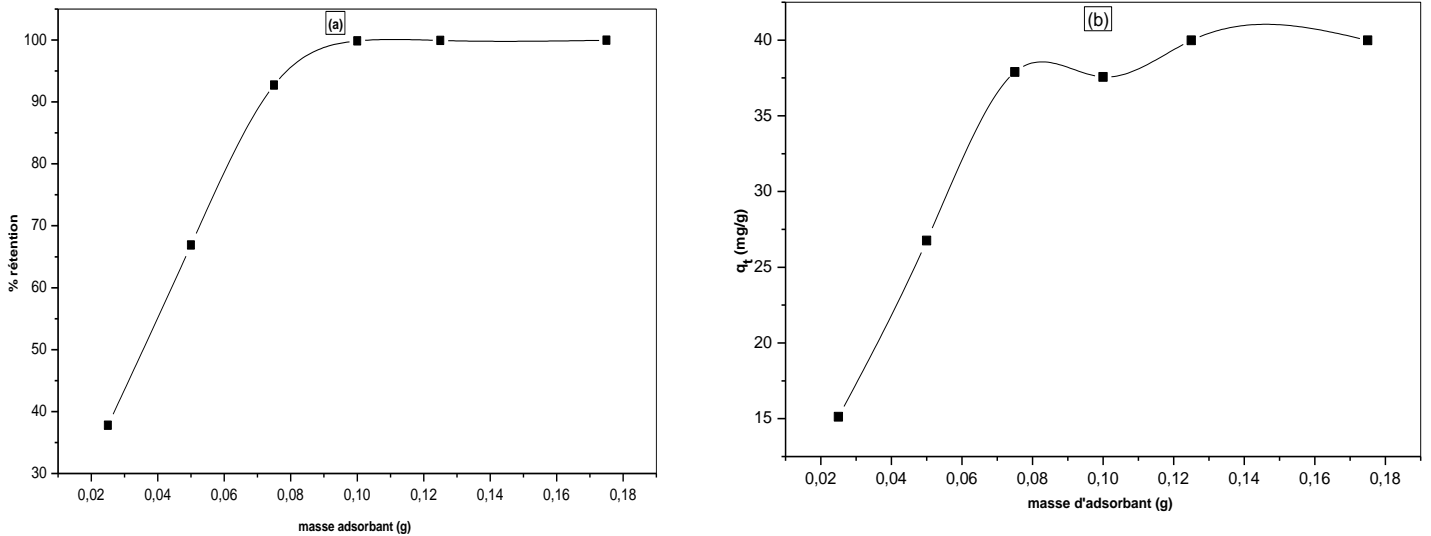
Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III.9** montrent que le pourcentage de rétention du BM varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 90 minutes pour le CAA. En effet, la valeur maximale de rétention correspondante à ce temps est de 99,85 % pour une vitesse d'adsorption égale à 400 tr/min. par la suite, la quantité adsorbée devient pratiquement stable. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du charbon est beaucoup plus important que celui des sites après 90 min.



**Figure III.9 :** (a) % de rétention de BM avec le CAA en fonction de temps de contact. (b) influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

#### III.4.3 Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de BM sur le CAA

La **Figure III.10** montre les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de masse de CAA sur l'élimination du BM. Les calculs des pourcentages de rétention du BM ainsi que la quantité adsorbée ont été faites à différentes masses de 0.025 à 0.175 g, on constate une augmentation de pourcentage de rétention du BM en fonction de la masse du CAA dans le milieu réactionnel. Dans ce cas la masse optimale de charbon est de 0.1 g. par la suite, on remarque une augmentation de quantité adsorbée de BM en fonction de la masse du CAA cela peut être due à la disponibilité d'une grande surface active en sites.



**Figure III.10 :** (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la masse du charbon. (b) influence de la masse de CAA sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

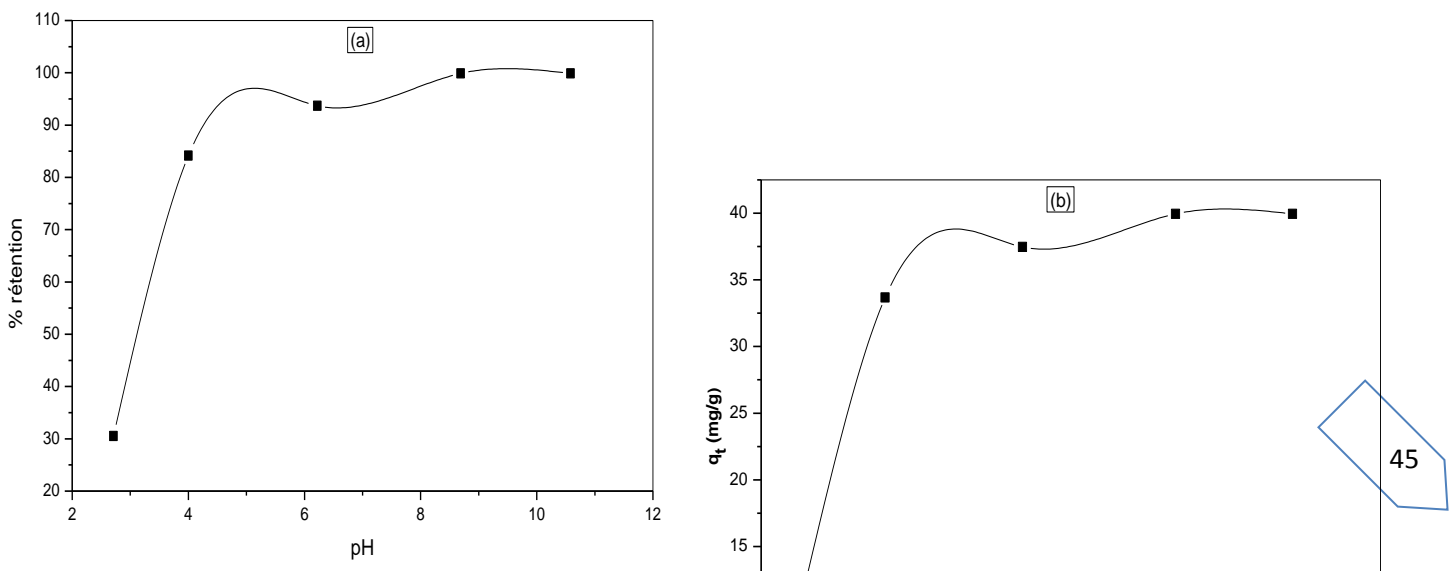
### III.4.4 Influence de pH sur l'adsorption de BM sur le CAA

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption des colorants puisqu'il s'agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du BM en variant le pH de 2 à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de la soude selon le pH voulu.

L'étude d'adsorption est faite par agitation de 0.1 g du CAA avec 20 mL du BM (200 mg/L) pendant le temps d'équilibre étudié précédemment (90 min).

Les résultats obtenus sont montrés dans la **Figure III.11** on remarque une hausse du pourcentage de rétention et de la quantité adsorbée dans la gamme de pH étudié de 2 à 10 respectivement de 30,51 à 99,86 %. Nous déduisons donc que plus le pH augmente, plus le nombre des sites chargés négativement augmentent et plus la rétention du BM augmente.



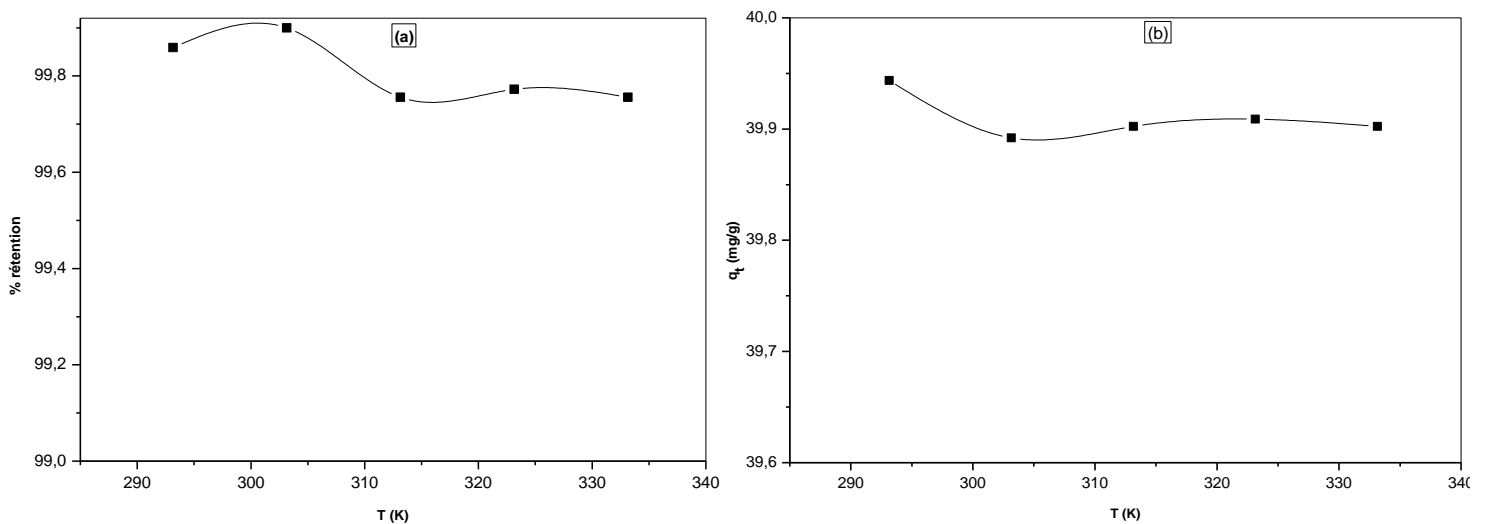


**Figure III.11 :** (a) % de rétention du BM sur CAA en fonction de pH. (b) influence de pH sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

### III.4.5 Influence de la température sur l'adsorption de BM sur le CAA

L'influence de température a été étudiée en utilisant un thermostat afin de maintenir la température à la valeur voulue de 293.15 à 333.15 K et en utilisant un agitateur magnétique, les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g du CAA à 20 mL de solution du BM de concentration 200 mg/L et à pH= 8 pendant le temps d'équilibre 90 min.

Les résultats obtenus sont montrés dans la **Figure III.12**, on observe que le pourcentage de rétention de colorant BM augmente avec l'élévation de température de 293,15 à 333,15 K, cela peut expliquer que le procédé est exothermique.

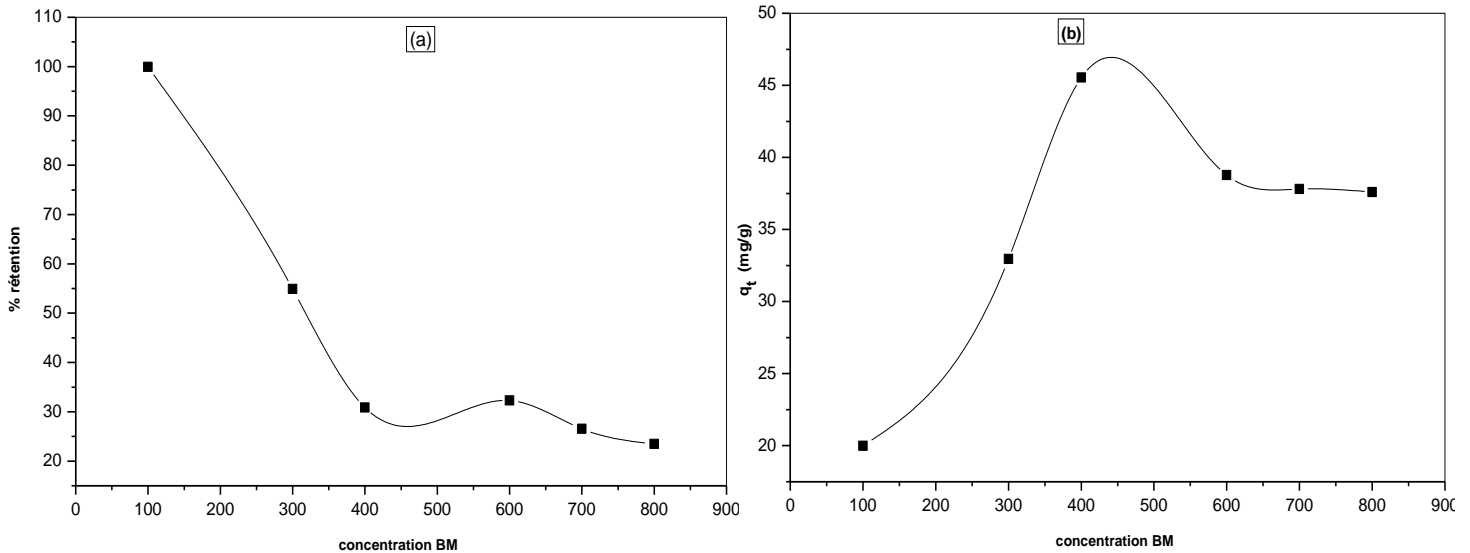


**Figure III.12 :** (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la température. (b) influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

### III.4.6 Effet de concentration de l'adsorbat (BM) sur l'adsorption du BM sur le CCA

D'après les résultats obtenus dans la **Figure III.13**, nous pouvons dédire que le pourcentage de rétention diminue avec l'augmentation de concentration initiale de BM, cela peut être due

à la saturation des sites actifs sur la surface du charbon actif. En parallèle, on a la quantité adsorbé qui augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de BM puis s'atténue pour atteindre un plateau se qui traduit par l'achèvement de tous les sites actifs vacants.



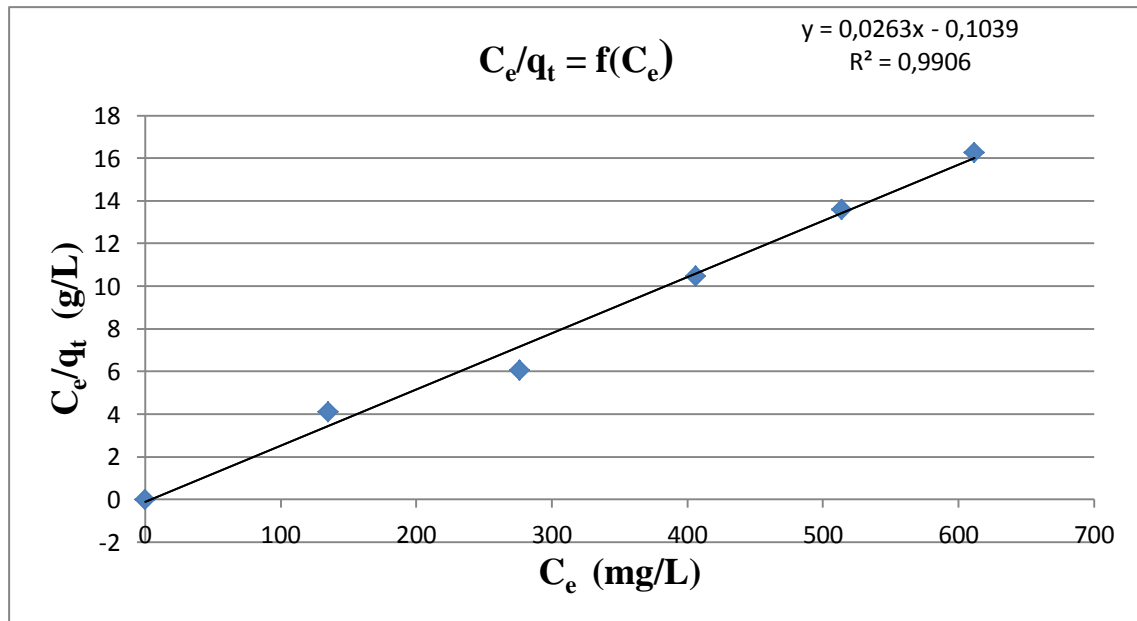
**Figure III.13** : (a) % de rétention de BM sur le CAA en fonction de la concentration initiale de BM. (b) influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption du BM sur le CAA

#### III.4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur le CAA

Pour désigner le mécanisme d'adsorption ainsi que la détermination de la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbé sur l'adsorbant, une modélisation des isothermes d'adsorption est nécessaire, pour cela nous avons testés deux modèles qui sont très utilisés dans la modélisation qui sont ceux de Langmuir et ceux de Freundlich.

L'application des modèles de Langmuir et Freundlich a été faite en agitant 0.1 g du CAA avec 20 mL de solution du BM à une concentration de 200 mg/L et à pH=8 pendant un temps de contact de 90 min sous agitation de 400 tr/min et à 20°C.

Après analyse spectrophotométrie UV-visible et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi le comportement de  $C_e/q_t$  en fonction de  $C_e$  selon le modèle de



Langmuir, ainsi que  $\ln q_t$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Freundlich. les résultats sont représentées dans les **Figures III.14-III.15** :

Figure III.14 : isotherme d'adsorption de BM selon Langmuir

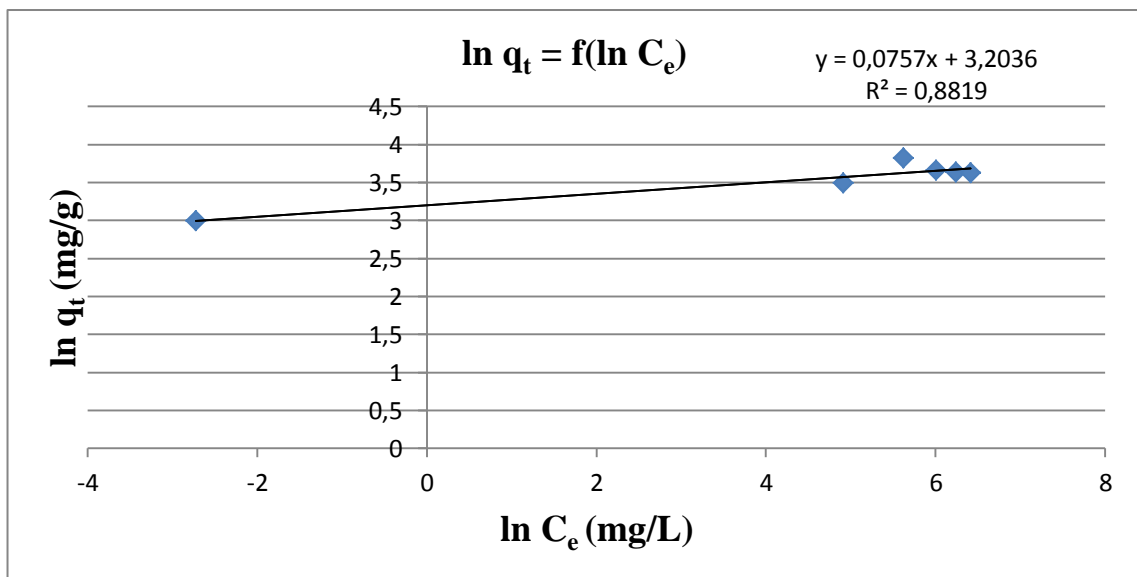


Figure III.15 : isothermes d'adsorption de BM selon Freundlich

Tableau III.5 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich après adsorption du BM sur le CAA

| Langmuir  |       |       | Freundlich |       |       |
|-----------|-------|-------|------------|-------|-------|
| $q_{max}$ | $K_L$ | $R^2$ | $n$        | $K_F$ | $R^2$ |

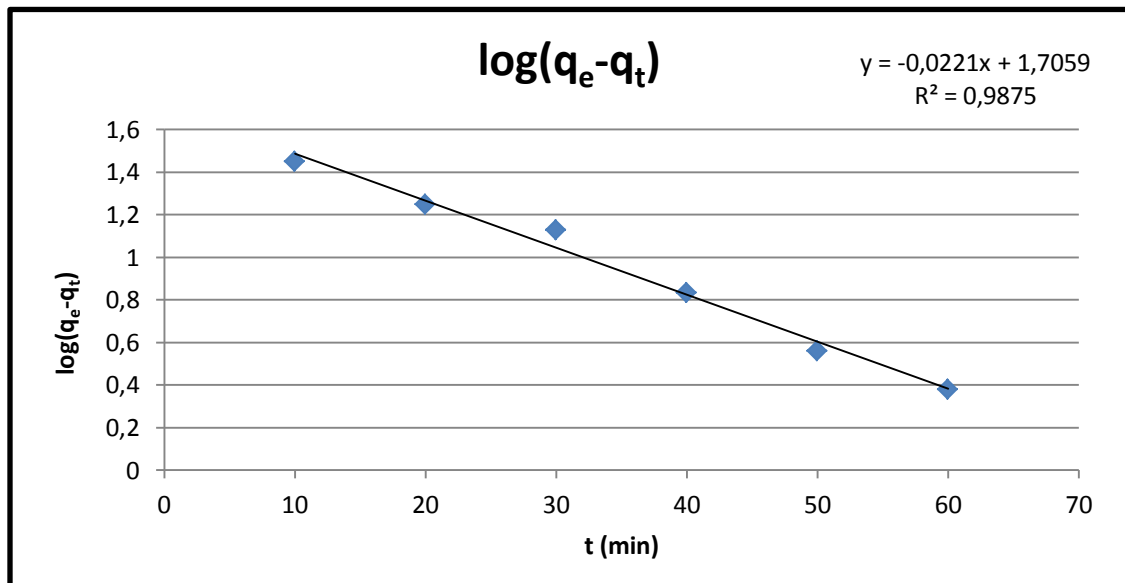
|         |         |        |       |        |        |
|---------|---------|--------|-------|--------|--------|
| 38,0228 | -3,9506 | 0,9906 | 13,21 | 24,621 | 0,8819 |
|---------|---------|--------|-------|--------|--------|

En se basant sur les résultats montrés dans les **Figures III.13- III.14** ainsi que les coefficients de corrélation qui sont de 0.9906 pour Langmuir et 0.8819 pour Freundlich, on peut conclure que le procédé d'adsorption du BM sur le CAA suit le modèle de Langmuir.

#### III.4.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption

##### ✓ Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre

Pour décrire la cinétique d'adsorption du BM sur le CAA selon le pseudo-premier ordre, on trace la courbe  $\log(q_e - q_t) = f(t)$



**Figure III.16** : application du modèle cinétique du pseudo premier ordre du BM sur le CAA

##### ✓ Modèle de la cinétique de pseudo second ordre

Pour décrire la cinétique d'adsorption du BM sur le CAA selon le pseudo-second ordre, on trace la courbe  $t/q_t = f(t)$

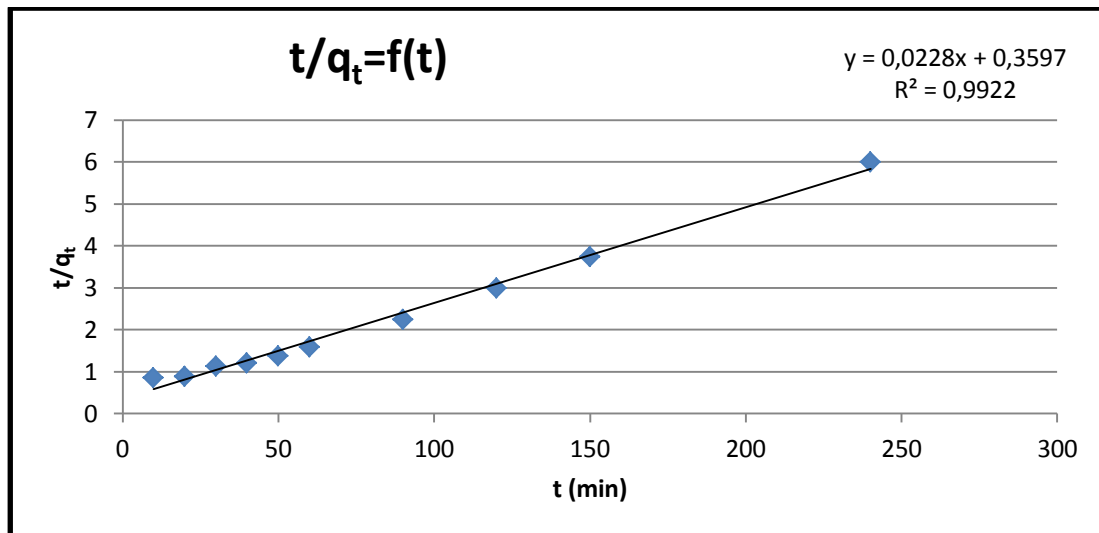


Figure III.17 : application du modèle du pseudo second ordre du BM sur le CAA

Tableau III.6 : Coefficients de corrélation et d’autres paramètres déduits des deux modèles cinétiques, pseudo premier et pseudo second ordre

| Cinétique du pseudo premier ordre |                |                | Cinétique du pseudo second ordre |                         |                |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|
| q <sub>e</sub>                    | K <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>                   | K <sub>2</sub>          | R <sup>2</sup> |
| 50,8042                           | 0.0221         | 0,9875         | 43,8596                          | 1,4452x10 <sup>-3</sup> | 0,9922         |

D’après les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques, on peut dire que l’adsorption du BM sur le CAA suit le modèle de pseudo second ordre, cela en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation obtenues expérimentalement qui sont 0.9875 et 0.9922 pour le premier et le second ordre successivement.

### III.4.9 Etude thermodynamique de l’adsorption de BM sur le CAA

L’étude des paramètres thermodynamique est une étape complétive de l’étude d’adsorption de BM sur le CAA.

Pour cette étude, des masses identiques de 0.1 g du CAA ont été mélangées successivement avec 20 mL d’une solution de BM (200 mg/L) et mettre sous agitation de 400 tr/min pendant 90 min sous différentes températures de 20 °C jusqu’à 60 °C. Une analyse spectrophotométrique, a été faite après centrifugation des solutions obtenues pour le calcul des concentrations résiduelles.

Le phénomène d’adsorption est toujours suivi par un processus thermique [3], qui peut être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d’adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d’adsorption est donnée par la relation de Van T’hoff:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{III.1}$$

Avec :

$\Delta S$  et  $\Delta H$  : sont successivement l'entropie et l'enthalpie

R : la constante des gaz parfaits

T : la température en kelvin

$K_d$  : Coefficient de distribution [4].

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM sur le CAA, on trace la courbe  $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , on obtient une droite de pente  $\frac{\Delta H}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{\Delta S}{R}$ , le coefficient de distribution  $K_d$  peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} * \frac{V}{m} \quad \text{III.2}$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de solution de l'adsorbat (mg/L)

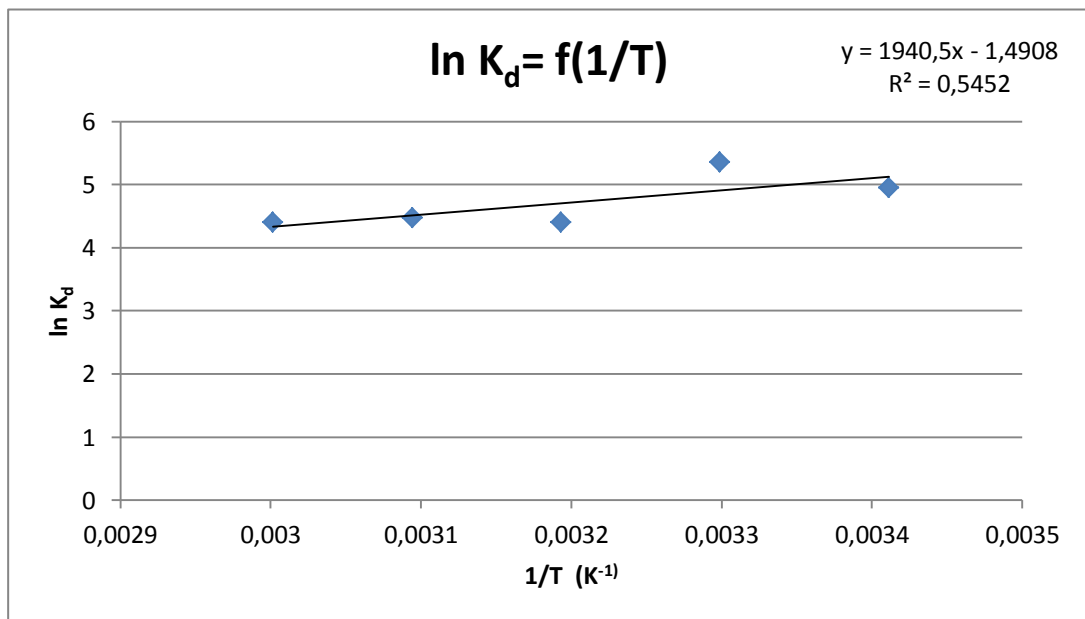
$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de solution de l'adsorbat (mg/L)

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

On peut finalement déterminer la valeur d'enthalpie libre à partir de l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{III.3}$$



**Figure III.18** : la courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour le CAA

**Tableau III.7** : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM par le CAA

|     | $\Delta H$<br>(KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S$<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) |          |          |          |         |
|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------|----------|----------|---------|
|     |                                       |                                      | 293,15                             | 303.15   | 313.15   | 323.15   | 333.15  |
| CAA | -16,1333                              | 12,4                                 | 293,15                             | 303.15   | 313.15   | 323.15   | 333.15  |
|     |                                       |                                      | -18,7764                           | -19,8924 | -20,0164 | -20,1404 | 20,2643 |

D'après les résultats montrés dans le tableau, on peut déduire que :

- ✓  $\Delta H < 0$  : donc l'adsorption de BM sur le CAA suit un processus exothermique.
- ✓  $\Delta S > 0$  : cela veut dire qu'il n'y a aucun transfert entre le système et le milieu extérieur, donc c'est une transformation irréversible.
- ✓  $\Delta G < 0$  : se qui peut être traduit par le faite que le processus d'adsorption est spontané, en outre, l'augmentation en valeurs positives de l'enthalpie libre est associé à l'augmentation d'adsorption en fonction de la température, cela peut être attribué à l'augmentation de nombre des sites actifs sur la surface du charbon.

**Références**

- [1] **Mathew A.P, Dufresne A.** (2002). Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecule* 3: 609–617.
- [2] **Nascimento T.a. Calado V, Carvalho C.W.P.** (2012). “Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles,” *Food Res. Int*; vol. 49, no. 1, pp. 588–595, Nov.
- [3] **Kayode O.A, Unuabonah E.I, Olu-Owolabi B.I.** (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107.
- [4] **Venkat S.M.** (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dyes from aqueous solution ; *J.Dyes and Pigments*, 13, 269-278.



---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objectif de notre travail est d'utiliser l'amidon en tant que biomatériau pour la rétention des colorants.

Dans le but d'étudier la capacité d'adsorption du colorant, nous avons choisi de travailler avec l'amidon natif de maïs naturel, modifié et carbonisé.

La rétention de BM sur l'amidon natif nous a donné de bons résultats d'adsorption, à fin de les améliorer, nous avons accédé à des modifications par une hydrolyse basique, puis des greffages d'acrylamide, de chlorure d'ammonium et d'iodure de potassium.

Des tests de solubilités ont été réalisés par la suite à fin de savoir la nature hydrophile ou hydrophobe des amidons modifiés.

La synthèse de charbons actifs à base d'amidon par la méthode d'activation chimique, vient de faire que la préparation du charbon actif se déroule dans des conditions appropriées et bien définies à fin d'avoir le matériau de bonne qualité, de grande surface spécifique et de meilleure structure poreuse.

Cette étude a montré que le charbon actif à base d'amidon peut être évalué comme un très bon adsorbant des colorants cationiques.

Les résultats obtenus lors des essais d'adsorption ont montré que dans des conditions bien définies du temps, de température, pH du milieu réactionnel, masse d'adsorbant et concentration initiale d'adsorbat, ont atteint jusqu'à 99 % comme maximum de rétention.

Lors de la modélisation des isothermes, nous avons constaté que l'adsorption du BM sur le CAA suit le modèle de Langmuir, ensuite, les coefficients de corrélation ont montré que le processus d'adsorption a adopté le modèle cinétique de pseudo second ordre, enfin, nous avons accédé à la modélisation thermodynamique, dans laquelle nous avons raisonné que le phénomène d'adsorption de BM sur le CAA est exothermique avec une réaction spontanée et irréversible.

On peut conclure finalement, que les biomatériaux naturels, modifiés ou carbonisés, sont de très bons adsorbants utilisés pour la purification de l'eau et l'élimination des colorants.

## Résumé

L'utilisation des nouveaux adsorbants qui sont très abondants dans la nature, facile à récolter, peu coûteux et toujours disponibles devient l'objectif premier de beaucoup de chercheurs.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'amidon comme un biomatériau pour la rétention des colorants basiques tel que le bleu de méthylène, pour cela, nous avons testé l'amidon natif, modifié chimiquement et carbonisé dont la modification chimique a été synthétisé par une hydrolyse basique, puis des greffages successives avec de l'acrylamide, le chlorure d'ammonium et l'iodure de potassium, d'autre part le charbon à base d'amidon a été activé chimiquement par l'agent NaOH.

Le charbon obtenu est appliqué à la purification des eaux polluées contenant des colorants. L'amidon natif ainsi que le charbon actif ont été caractérisés à l'aide de la spectroscopie infra-rouge et l'analyse thermogravimétrique à fin d'étudier leurs structures et leurs stabilités thermiques. Une étude des paramètres physico-chimiques a été faite. la modélisation des isothermes et de la cinétique nous permet de déduire qu'elle suit le modèle de Langmuir ainsi qu'il obéit au modèle pseudo second ordre. la modélisation thermodynamique finalement, nous permet de calculer les valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$  qui nous montrent que le processus d'adsorption est spontané, irréversible et exothermique.

**Mots clés** : adsorption, amidon, charbon actif, colorants basiques

## Abstract

The use of new adsorbents that are very abundant in nature, easy to harvest, inexpensive and always available becomes the primary goal of many researchers.

In this work, we used starch as a biomaterial for the retention of basic dyes such as methylene blue, for this we tested the native starch, chemically modified and carbonized whose chemical modification was synthesized by a basic hydrolysis, then successive grafting with acrylamide, ammonium chloride and potassium iodide, on the other hand the starch-based charcoal was chemically activated by the NaOH agent.

The resulting coal is applied to the purification of polluted water containing dyes. Both native starch and activated carbon were characterized using infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis to study their structures and thermal stabilities. A study of physicochemical parameters has been made. The modeling of isotherms and kinetics allows us to deduce that it follows the Langmuir model as well as it obeys the pseudo second order model. Thermodynamic modeling finally, allows us to calculate the values of  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  which show us that the process adsorption is spontaneous, irreversible and exothermic.

**Keywords**: adsorption, starch, activated carbon, basic dyes

## ملخص

يصبح استخدام الممنزات الجديدة ذات الطبيعة الوفيرة للغاية ، سهلة الحصاد ، غير المكلفة ، والمتاحة دائماً الهدف الأساسي لكثير من الباحثين.

في هذا العمل استعملنا نشاء باعتباره مادة بيولوجية للاحتفاظ بالأصبغ الأساسية مثل الميثيلين الأزرق، لهذا، قمنا باختبار النشا الأصلي، معدل كيميائياً ومتفحم، تم تصنيعه تعديل الكيميائية من قبل التحلل المائي الأساسي ، ثم التطعيم المتتالي مع الأكريلاميد ، كلوريد الأمونيوم و يوديد البوتاسيوم ، من ناحية أخرى تم تنشيط الفحم النشوي على أساس كيميائي بواسطة عامل NaOH.

يتم تطبيق الفحم الناتج لتنقية المياه الملوثة المحتوية على الأصباغ. تم وصف كل من النشا الأصلي والكربون المنشط باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري القياسي لدراسة هيكلها وثباتها الحراري. لقد تم إجراء دراسة للمعلمات الفيزيائية الكيميائية ، حيث يسمح لنا نمذجة متساوي الحرارة والحركية باستنتاج أنها تتبع نموذج لانغموير بالإضافة إلى أنها تطيع النموذج الثاني الزائف ، في حين تسمح لنا النمذجة الديناميكية الحرارية في النهاية حسب قيم  $\Delta H$  و  $\Delta G$  التي توضح لنا أن عملية الامتزاز تكون تلقائية ولا رجعة فيها وطاردة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، النشا ، الكربون المنشط ، الأصباغ الأساسية