

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCCEN

Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

BENDJEBBOUR Mohammed El Amin

**Modification d'un bio-polymère – Application à la
rétention des colorants**

Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de :

Mr. MANSRI Ali	Professeur	U.A.B Tlemcen	Président
Mme. BELKAID Soraya	Maitre de Conférences B	E.P.S. T Tlemcen	Examineur
Mme. MEMOU Chérifa Hakima	Maitre de Conférences B	U.D.L Sidi-Bel-Abbes	Encadreur

Dédicace

A ma grand-mère

A mes trois adorables et agréables tantes

A ma sœur (Nawel)

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagés avec moi les bons et

Les mauvais moments durant mes études.

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté,

Avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A tous ceux qui me sont chers ;

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO), de l'Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de de Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Madame Cherifa MEMOU, pour tous les efforts qu'elle a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de master et aussi à MADAME BELKAID Soraya Maître de Conférence au EPST TLEMCEM pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères : Mr A. MANSRI, Mr I. BENABADJI, Mr K. MEDJAHED, Mr L. TENNOUGA, Monsieur BOURAS Brahim et Mme R. MAHBOUB. Que ce travail soit un témoignage de notre estime et ma sincère reconnaissance.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer tous les membres du laboratoire LAEPO sans aucune exception, surtout les doctorants et à toutes les personnes qui ont fait un parcours commun ces dernières années au sein de l'UABT: ASSIA ZENAKI, YASSMIN BENOUDA, HANEN BENASER, HANEN BENSLIMAN, Zouleykha Ghalem , ZAKARIYA BAOUH, REDWAN ZAIR, MOUHAMED TOUMI , Hanane MAHROU , Ahmed BENALI pour leurs bonne humeur et leurs soutiens pendant ces deux années et d'avoir été présents aux bons et aux mauvais moments.

...Bref, un grand merci à tous...

SOMMAIRE

Introduction.....	11
-------------------	----

Références

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'amidon	15
I.1. Présentation générale de l'Amidon.....	15
I.2.1. Définition	15
I.2.2 Composition chimique de l'amidon.....	15
I.2.3 Propriétés physico-chimiques	18
I.3. Structure granulaire de l'amidon	19
I.4. Transformation de l'amidon durant le chauffage.....	20
II. Les Cyclodextrines	24
II.1 Introduction	24
II.2 Historique	25
II.3 structure, obtention et caractéristiques physico-chimiques	26
II.4 Complexes d'inclusion	31
III. Les Colorants	34
III.1. Historique	34
III.2. Définition	34
III.3. Utilisation et application des colorants	35
III.4. Classification des colorants	35
III.5. Colorants azoïques	36
III.6. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants.....	36
III.7. Toxicité des colorants azoïques.....	37
IV. L'adsorption	37
IV.1. Introduction.....	37
IV.2. Définition	37
IV.3. Types d'adsorption.....	38
IV.4. Cinétique d'adsorption.....	38
IV.5. Calcul des quantités adsorbées.....	39
IV.6. Classification des isothermes	39
IV.7. Modélisation de l'adsorption	41

IV.8. Les paramètre influençant l'adsorption.....	42
Références bibliographiques	43

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTAL

I. Produits et matériaux utilisés.....	50
I.1. Petit matériel	50
I.2. Appareillage.....	50
I.3. Les produits.....	50
II. Méthodes.....	52
II.1. Préparation des adsorbants	52
II.2. L'aspect de polymère.....	52
II.3. Adsorption du colorant Acide Bleu 113 (AB113).....	53
II.3.1. Préparation des solutions de colorants.....	53
III. METHODES DE CARACTERISATION.....	54
III.1.1 SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET (UV-VIS)	54

CHAPITRE III : RESULTAS ET DISCUSSION

Introduction	56
III.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale :.....	56
III.2. Vérification de la loi de Beer Lambert :.....	57
III.3. Teste de solubilité.....	58
III.4. Adsorption du colorant AB113	58
III.4.1 Cinétiques d'adsorption du colorant AB113	58
III.5. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption	62
III.6. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption	63
III.7. Effet de la température	66
Conclusion Générale	71

LISTE DES SYMBOLES

CDs : Les cyclodextrines

β -CD : Béta cyclodextrine

NaOH : Hydroxyde de sodium

HCl : Acide chlorhydrique

AB113 : Acide Bleu 113

UV : Ultra-violet- Visible

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ϵ : Constante d'extinction molaire

q_t et les quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

q_e : les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C_0 : concentration de la solution du colorant initiale (mg. L⁻¹)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre (mg. L⁻¹)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t. (mg. L⁻¹)

R^2 : coefficient de corrélation

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le model pseudo premier ordre (min⁻¹)

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

K_d : constante d'équilibre

T : Température

ΔH : variation de l'Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (Joule/mole K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre (Joule/mole)

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

K_L : constante de Langmuir

K_F : constate de Freundlich

R_L : paramètre d'équilibre

Liste des figures

Chapitre I

Figure.I.1. Structure chimique de l'amylose

Figure.I.2. Structure en hélice formée par le complexe amylose-iodure

Figure.I.3. Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (1) régions amorphes.
(2) régions cristallines (a) [12] et structure chimique de l'amylopectine

Figure.I.4. Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon

Figure.I.5. Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon

Figure.I.6. Comportement d'un amidon lors de la cuisson et du refroidissement.

Figure II.1. Structure générale des cyclodextrines: vue de haut et de face

Figure II.2. Processus de formation du complexe d'inclusion³

Figure II.3. Structure tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles ((α - β - et γ -CD de gauche à droite)

Figure II.4. Représentation schématique de la production des cyclodextrines.

Figure II.5. Représentation tridimensionnelle d'une α -cyclodextrine

Figure II.6: Représentation schématique de la cyclodextrine, avec ses protons

Figure II.7. Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des Cyclodextrines

Figure.II.8. Exemple de formation du complexe d'inclusion

Figure II.9. Représentation schématique des différents types de complexes d'inclusion de cyclodextrine.

Figure IV.1. Principaux types d'adsorption

Chapitre III

Figure. III. 1 spectre visible de AB113 (C=50mg/L) à différents pH

Figure. III. 2 Courbe d'étalonnage de AB113 à $\lambda_{max}=550$ nm à pH=2

Figure. III. 3 Courbe d'étalonnage de AB113 à $\lambda_{max}= 566$ nm à pH=5.6

Figure. III. 4 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 1 pour différentes masses en adsorbant. (C=50 mg/L) ; V=10 ml ; pH=2 ; T=25°C

Figure. III.5 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 2 pour différentes masses en adsorbant. (C=50 mg/L) ; V=10 ml ; pH=2 ; T=25°C

Figure. III. 6 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 3 pour différentes masses en adsorbant. (C=50 mg/L) ; V=10 ml ; pH=2 ; T=25°C

Figure. III. 7 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 4 pour différentes masses en adsorbant. ($C=50$ mg/L) ; $V=10$ ml ; $pH=2$; $T=25^{\circ}C$

Figure. III. 8 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre ($C=50$ mg/L) ; $V=10$ ml ; $pH=2$; $T=25^{\circ}C$

Figure. III.9 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre ($C=50$ mg/L) ; $V=10$ ml ; $pH=2$; $T=25^{\circ}C$

Figure. III. 10 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant AB113 sur l'adsorbant 3 ($C_0=50$ mg/L; $m(\text{composite})=70$ mg; $V=20$ ml; $T=25^{\circ}C$)

Figure. III.11 : Isothermes d'adsorption de AB113 sur l'adsorbant 3

Figure. III.12 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Langmuir $pH=2$; $V=20$ ml ; $m(\text{adsorbant})= 70$ mg ; $t=60$ min ; $T=25^{\circ}C$

Figure. III.13 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Freundlich $pH=2$; $V=20$ ml ; $m(\text{adsorbant})= 70$ mg ; $t=60$ min ; $T=25^{\circ}C$

Figure. III. 14 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Timpkin $pH=2$; $V=20$ ml ; $m(\text{adsorbant})= 70$ mg ; $t=60$ min ; $T=25^{\circ}C$

Figure. III.15 L'effet de la température sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 3 $pH=5.6$; $V=20$ ml ; $m(\text{adsorbant})= 70$ mg ; $t=60$ min

Figure. III. 16 Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du AB113 le composite (amidon/ β -CD) $T=25^{\circ}C$ à $40^{\circ}C$

Figure. III. 17 Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du AB113 le composite (amidon/ β -CD) $T=50^{\circ}C$ à $75^{\circ}C$

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche

Tableau II.1 propriétés physico-chimiques de l' α -, β - et γ - Cyclodextrines

Tableau II.2 : Solubilité en g/100ml de β -cyclodextrine dans différents Solvants et à différentes températures

Tableau III.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

Tableau III.2. Classification des colorants

Chapitre III

Tableau III.1 : résumé les valeurs des coefficients d'extinction molaire en fonction de pH

Tableau III.2 teste de solubilité de différents polymères dans différents solvants

Tableau III.3 constantes de pseudo premier ordre et pseudo second ordre

Tableau III.4 Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Temkin

Tableau. III. 5 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant 3

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, cette méthode a été déjà testée dans notre laboratoire elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains polluants organique, colorants et métaux lourds [1-5].

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner la possibilité d'altérer les propriétés de l'amidon et de la cyclodextrine afin d'améliorer leur capacité d'adsorption et de les tester pour la rétention des polluants.

Récemment, il a été rapporté que les polymères de cyclodextrine sont capables d'absorber des polluants de l'eau. Les Cyclodextrines (CD), dérivés essentiellement de l'amidon, sont des oligomères cycliques constitués de motifs glucopyranosyles reliés entre eux par des ponts α -1,4-glycosidiques.

Ils se comportent comme des hôtes moléculaires capables d'interagir avec une gamme de molécules invitées de manière non covalente au sein de leurs cavités hydrophobes cylindriques.

Ces interactions sont une base pour l'inclusion de diverses espèces organiques. Cependant, la forte solubilité des cyclodextrines dans un milieu aqueux limite leur application dans l'élimination des polluants organiques de l'eau. Pour les rendre insolubles, ils sont convertis en polymères hautement réticulés. Ce résultat est obtenu par interaction de ces derniers sur des polymères non soluble dans l'eau comme l'amidon.

Dans notre travail la modification de la solubilité des cyclodextrines se fait par leur interaction avec l'amidon, cette modification introduit aussi de nouvelles propriétés dans ces molécules. Le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés nouvelles améliorées est un objectif essentiel de la recherche dans le domaine des macromolécules.

Dans cette étude nous avons synthétisé quatre supports différents en jouant sur le rapport massique entre amidon et cyclodextrine. Un des supports ainsi synthétisé est utilisé dans cette étude pour la rétention de l'acide Bleu 113 dans l'eau, un des contaminants qui pose un vrai problème pour l'environnement et son élimination est un vrai challenge pour les chimistes,

Le manuscrit est organisé de la manière suivante.

Le premier chapitre, qui est une analyse des données bibliographiques, traite les trois axes principaux de ce sujet l'amidon, les cyclodextrines molécules cages les colorants.

Le second chapitre est consacré aux matériels et aux méthodes physiques d'analyse utilisées tout au long de ce travail.

Le troisième chapitre c'est les résultats et discussion qui concerne l'application d'un type de matériau pour la rétention d'un colorant qui est l'acide bleu 113.

Références bibliographiques

- [1] A. Mansri, C.H. Memou, K. I. Benabadji Synthesis and pNP interactions of a new copolymer poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin)) *Res Chem Intermed* (2015) 41: 1727-1740
- [2] E. Choukchou-Brahama, I. Benabadji, J. François and A. Mansri. *Euro. Poly.J.* , (2003) 39, p 297-303.
- [3] Ali Mansri and Nassima Ramdani, «In situ polymerization of 4-vinylpyridine/bentonite composites and their application for toluene removal”, *Res. Chem. Intermed.* (2013), (Accepted: 10 June 2013) DOI: 10.1007/s11164-013-1310-1
- [4] Choukchou-Braham Esmâ, Djamaà Zoulikha, Benabadji Kamel Ismet & Mansri Ali, “Molecular weight effect on chromium(VI) retention by poly(Noctyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers”, *Desalination and Water Treatment* (2013), DOI: 10.1080/19443994.2013.822341,
- [5] Kamel Ismet Benabadji and Ali Mansri, “Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) treated clay salts”, *Desalination and Water Treatment*, (2013) accepted (TDWT 813893 , 30 may 2013) DOI: 10.1080/19443994.2013.813893

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Présentation générale de l'Amidon

I.2.1. Définition

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [1].

C'est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyl (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5 %). L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose, molécule linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée.

L'amidon est également une substance indispensable à l'alimentation de l'homme et des animaux. Présent dans tous les organes végétaux, l'amidon natif se concentre préférentiellement :

Dans les graines de céréales (ex. : blé, avoine, maïs) et de légumineuses (ex. : pois, fèves). Dans les fruits (ex. bananes). Dans les parties souterraines (ex. : pommes de terre, rhizomes du manioc etc.). Bien que l'amidon soit présent dans tous les organismes végétaux supérieurs, il n'y a que quelques plantes qui soient vraiment cultivés pour la production de ce composé à l'échelle industrielle. Le maïs, la pomme de terre et le blé sont les principales plantes utilisées pour la production des 35 millions de tonnes d'amidon natif consommés mondialement [2].

L'amidon se présente sous forme de granules de 1 à 100 μm ; ils varient en taille et en forme selon leur origine botanique. Des composants mineurs (lipides, protéines, minéraux) sont présents en quantités variables en fonction de l'origine botanique et de la technologie d'extraction [1,2].

Cet amidon est ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique.

I.2.2 Composition chimique de l'amidon

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 des lipides [4,5]. L'amidon est un homopolymère d'unité D glucose, dans la conformation chaise la plus stable. Les unités D-glucoses sont liées majoritairement (95 à 96 %) par des liaisons de type α - (1,4) et dans une moindre mesure (4 à 5 %) par des liaisons de type α - (1,6). Schoch, T a montré que l'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée[6].

Selon l'origine botanique, les teneurs en amylose et en amylopectine varient respectivement de 20 à 30% et de 70 à 80% pour les amidons standards. Cependant, quelques espèces d'amidon peuvent contenir moins de 1% d'amylose (maïs cireux ou waxy) ou entre 45 à 80% d'amylose (amylomais) [7].

I.2.2.1 Amylose

L'amylose est caractérisée par une macromolécule de structure linéaire constituée d'unités α -D-glucose, liées par des liaisons de type α -(1-4) (**Figure.I.1**). L'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables, fonction de l'origine botanique, entre 500 et 6000 unités glucose [9].

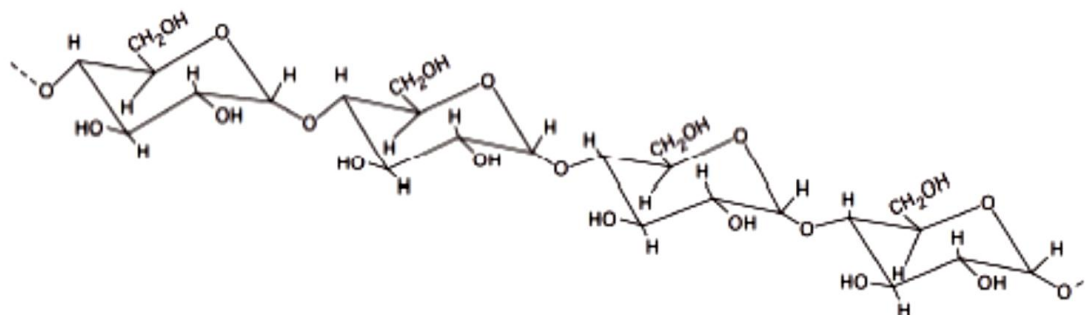


Figure.I.1. Structure chimique de l'amylose [9].

Du fait de son caractère essentiellement linéaire et de la présence de liaisons de type α -(1-4), l'amylose est susceptible de former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques ou minérales, comme l'iode, les acides gras libres, les lipides monoacylés et certaines molécules aromatiques. Dans ces complexes, l'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur [9]. Dans le cas de l'iode, la formation du complexe (**Figure.I.2**) conduit au développement d'une coloration bleue (absorption maximale à 640 nm) caractéristique, propriété utilisée pour mesurer la quantité d'amylose dans l'amidon. Les solutions d'amylose ne sont pas très stables en raison de la forte tendance à former des liaisons hydrogène intramoléculaires, donnant lieu à une transition pelote statistique-double hélice, et à une forte tendance à la cristallisation par entassement de chaînes (première étape du phénomène appelé "rétrogradation") [9,10].

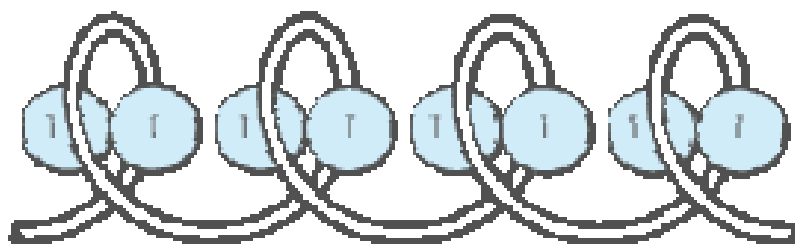


Figure.I.2. Structure en hélice formée par le complexe amylose-iode [11].

I.2.2.2 Amylopectine

Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est une macromolécule de structure ramifiée (**Figure.I.3 a**). L'amylopectine est formée par la polymérisation d'un seul monomère D-glucose, lié principalement par des liaisons α -(1-4) et quelques liaisons α -(1-6) à l'origine des ramifications, ces dernières représentent environ 5 à 6% du nombre total de liaisons.

Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes A, internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen ($DP = 15-20$) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (**Figure.I.3 b**). Ces chaînes ne sont pas greffées au hasard les unes sur les autres. Les chaînes B forment l'ossature de la molécule d'amylopectine et supportent des « grappes », 2 en moyenne, constituées par des chaînes A [12]. La masse moléculaire moyenne de l'amylopectine est assez élevée, les valeurs les plus souvent citées dans la littérature se situent entre 107 et 108 g/mole).

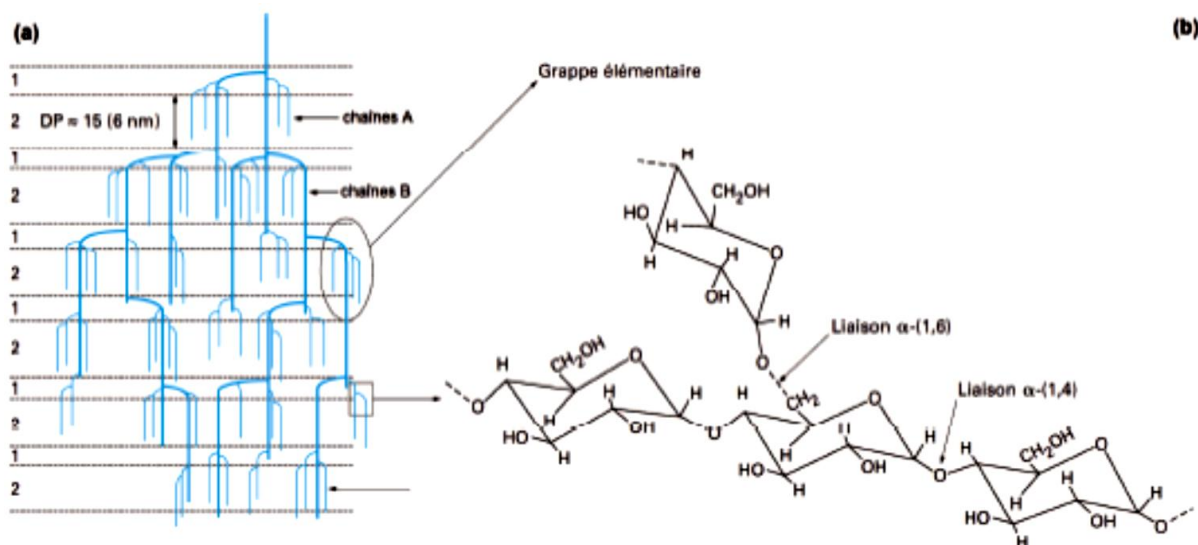


Figure.I.3. Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (1) régions amorphes.

(2) régions cristallines (a) [12] et structure chimique de l'amylopectine

(b) [9].

L'amylopectine se complexe également avec l'iode pour donner une couleur variant du rouge au violet (et non pas bleue comme dans le cas de l'amylose) car la complexation de l'iode se fait seulement sur les chaînes externes de l'amylopectine. Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de rétrograder rapidement comme dans le cas de l'amylose. Cependant, on attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement. L'amylose et l'amylopectine représentent ensemble 97 à 99% de la masse (sur une base sèche) de la composition totale de l'amidon extrait des plantes. De plus, selon la source d'amidon, la proportion d'amylose peut varier entre 1.2% et 70% et plus dans le cas de certaines espèces de maïs. En dehors de ces deux composantes, l'amidon peut contenir des fibres, des lipides et certaines protéines. sur le tableau I. suivant :

Tableau I : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche [13]

Amidon	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Mais standard	26 – 28	0.63	0.3	0.1	0.015
Mais cireux	1	0.23	0.1	0.1	0.003
Amylomais	52-80	1.11	0.5	0.2	0.03
Blé	26-27	0.24	0.33	0.3	0.05
Pomme de terre	19-23	0.09	0.05	0.3	0.04
Pois lisse	33- 35	0.19	0.18	0.05-0.22	0.04

I.2.3 Propriétés physico-chimiques

I.2. 3 .1. Propriétés physiques

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

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- ✚ Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.
- ✚ Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une 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'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [3].

I.2 .3.2. Propriétés chimiques

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

- ✚ Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon 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, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs 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 décrits mènent à la formation de corps plus simples Comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon [3].

I.3. Structure granulaire de l'amidon

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 μm . La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale. De façon très simplifiée, l'organisation du grain d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines disposées de manière concentrique à partir du hile. La cristallinité des amidons serait due essentiellement aux chaînes en doubles hélices de l'amylopectine ; la cohésion des zones cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Gallant,D définissent un niveau d'organisation primaire, basé sur des unités cristallines dénommées « blocklets» (ou microcristallites) et présentes de façon plus dense dans les couches cristallines (*Figure.I.4*). Les auteurs ainsi que Buléon, A mentionnent la présence de pores à la surface du grain d'amidon dont le diamètre peut varier entre 0,05 et 0,1 μm . [14,15]

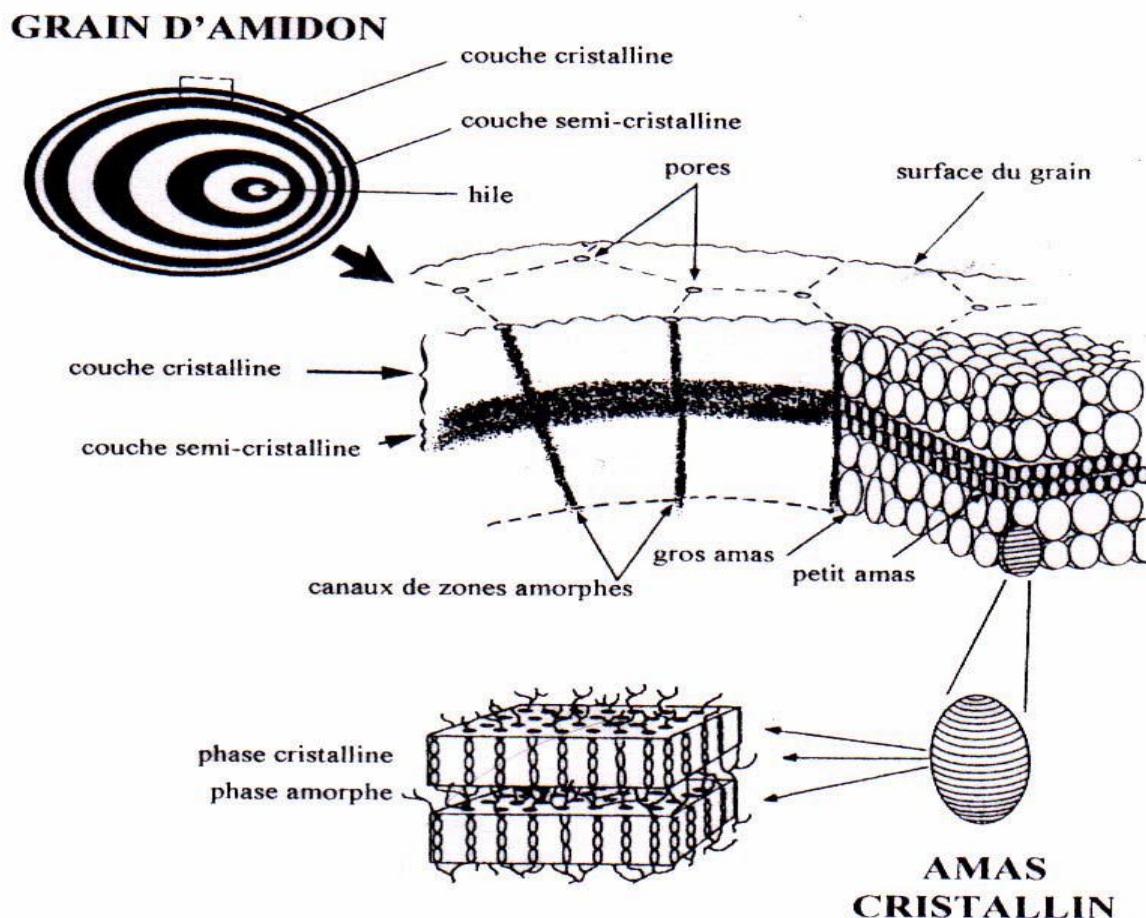


Figure.I.4. Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon

I.4. Transformation de l'amidon durant le chauffage

I.4.1 Gélatinisation et empesage

En milieu fortement hydraté

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 hydrogène, ce qui conduit à un léger gonflement des granules, qui est toutefois réversible [16]. A des températures supérieures à 60 °C et en présence d'un excès d'eau (> 60%), les grains d'amidon subissent un processus complexe : gonflement irréversible du grain dû à la rupture des liaisons hydrogène [17,18], 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 (*Figure.I.5*).

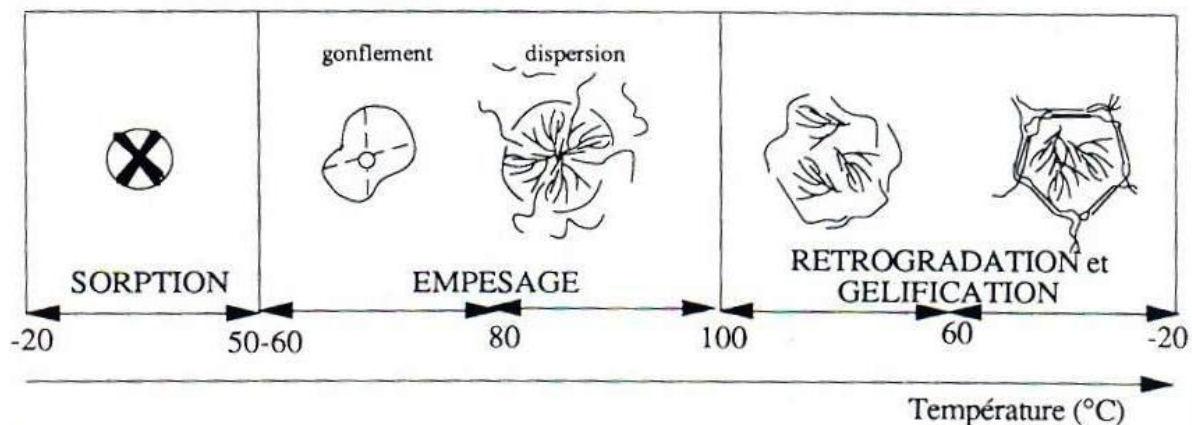


Figure.I.5. Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [15].

La gélatinisation, peut s'observer en analyse enthalpique différentielle (AED). La transition de gélatinisation se présente sous la forme d'un endotherme, caractérisé par les températures critiques (température initiale, température du pic et température finale) et l'enthalpie de gélatinisation [19,20].

Le comportement lors de la gélatinisation dépend de l'espèce botanique et éventuellement du génotype (maïs cireux, maïs normal, maïs riche en amylose). L'empesage est la conséquence de la gélatinisation ; au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires (amylose, matériel intermédiaire) diffuse à l'extérieur du grain [21] et conduit à la destruction de la structure granulaire, cette étape est l'empesage. Un empois d'amidon est une suspension de grains gonflés (fantômes) et de macromolécules solubilisées qui ont diffusé hors des grains. D'après Doublier, J l'empois d'amidon peut être décrit comme un système biphasique contenant une phase dispersée et une continue. La phase dispersée est composée de particules gonflées, constituée principalement d'amylopectine et décrite par une fraction volumique, qui dépend de la taille, de la forme et de la déformabilité des particules. Alors que la phase continue contient les macromolécules solubles. [22]

I.4.2 Rétrogradation-gélification

Les empois d'amidon obtenus à la suite d'un traitement thermique au-delà de 100 °C, en présence d'un excès d'eau, sont instables à température ambiante. Au cours du refroidissement de l'amidon gélatinisé, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent et tendent à adopter un nouvel équilibre conformationnel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation qui conduit à la formation d'un gel composite. Les

réarrangements de l'amylose semblent être à la base des modifications qui ont lieu au cours du refroidissement des empois juste après la gélatinisation. Ces réarrangements sont responsables du développement de la texture du gel [23], qui sera d'autant plus rigide que la concentration en amylose sera importante. Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité va dépendre de la concentration en amidon ainsi que de sa teneur en amylose.

La rétrogradation dépend de la teneur en eau et de la température. Le maximum de recristallisation (exprimé par l'enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylose ou d'amylopectine) est contrôlé par la teneur en eau pendant le stockage, et non pas, par la teneur en eau présente pendant la gélatinisation. Pour un mélange amidon-eau à température ambiante, la recristallisation est maximale pour des teneurs en eau allant de 40 à 50% [24]. Aussi, la rétrogradation est très sensible à la température [25,26].

La cristallisation des polymères est un mécanisme faisant intervenir deux phénomènes ; la nucléation qui initie la mise en place de structures ordonnées, et la propagation qui permet la croissance des cristaux. La vitesse de ces deux étapes dépend de la température de conservation. La cristallisation ne peut se produire que dans un intervalle compris entre deux températures limites, qui sont la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion des cristaux T_f [27]. Dans cet intervalle, les polymères amorphes ou semi-cristallins sont à l'état caoutchoutique, et ont une mobilité suffisante pour former des cristaux [28]. Lorsque $T < T_g$, la mobilité moléculaire est trop faible. La nucléation est favorisée quand T est proche de T_g , alors que la croissance des cristaux est d'autant plus rapide lorsque T est proche de T_f .

L'empesage des suspensions aqueuses d'amidon par l'amylographe Brabender permet de suivre la variation de la consistance (*Figure.I.6*) de l'empois pendant les phases de chauffage (gélatinisation) et de refroidissement (gélification). Lors du chauffage d'une suspension d'amidon et lorsque la température de gélatinisation est atteinte, l'eau pénètre dans les grains qui vont gonfler, provoquant l'augmentation de la consistance. Au cours du gonflement, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu continu. L'empois obtenu est composé de grains gonflés qui constituent la phase dispersée et, dans certains cas, de macromolécules solubilisées (principalement amylose) qui épaississent la phase continue. Les propriétés rhéologiques de l'empois d'amidon dépendent de l'importance relative de ces deux phases et du volume de gonflement des granules. Un pic de consistance de l'empois est observé, lorsqu'un nombre important de grains est gonflé.

Le pic est suivi d'une baisse de consistance due à la perte de la structure granulaire :

les macromolécules (essentiellement l'amylose) diffusent hors du grain pour se solubiliser. Si le chauffage de l'empois se poursuit, les grains résiduels éclatent et se dispersent mais la solubilisation n'est totale qu'au-delà de 100 °C.

Si la solution est refroidie, on observe une reprise de la consistance, due à une réassociation des macromolécules d'amylose qui vont former un gel. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche, et ce phénomène porte le nom de rétrogradation. Au cours de la rétrogradation, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine.

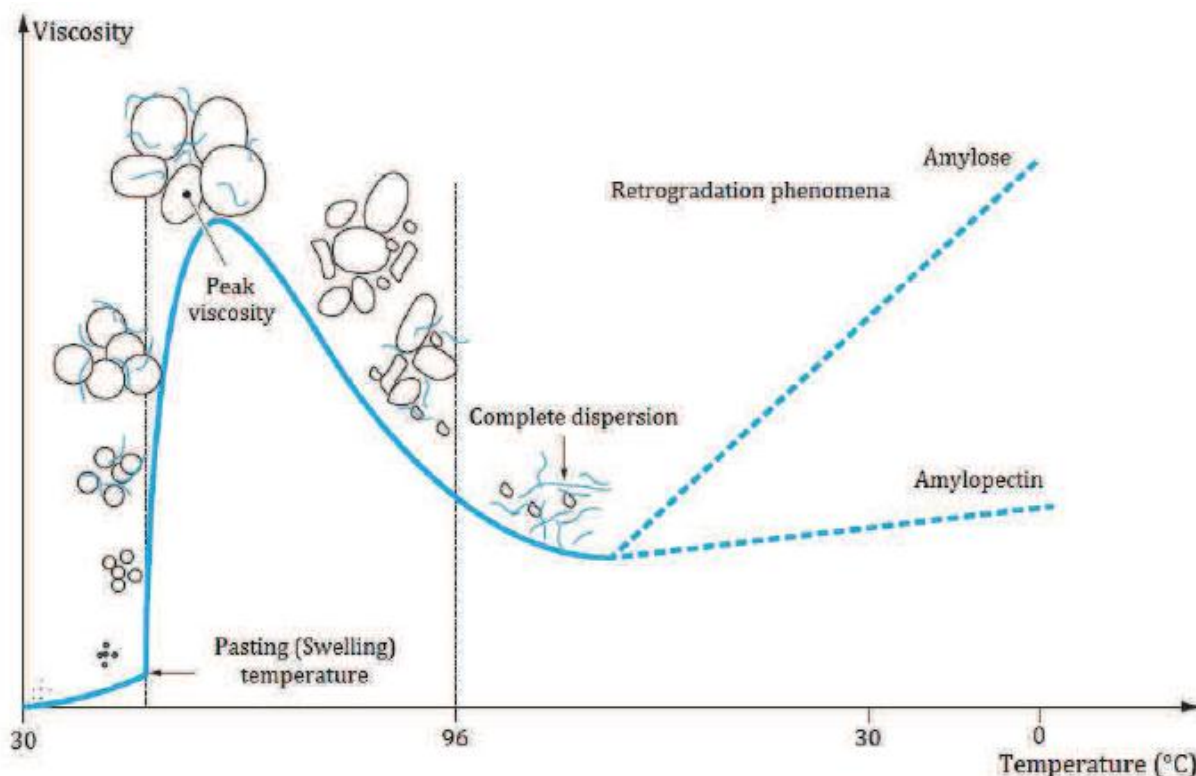


Figure.I.6. Comportement d'un amidon lors de la cuisson et du refroidissement.

II. Présentation générale des cyclodextrines

II.1 Introduction

Les cyclodextrines (CDs), également connues sous le nom de cyclomaltose, cycloamyloses ou encore dextrines de Schardinger, sont des oligosaccharides cycliques constitués de six à plus de 100 unités α -D-glucopyranose [29], provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon [30]. Les trois cyclodextrines naturelles les plus courantes se composent de 6, 7 ou 8 unités α -D-glucopyranose en conformation chaise, reliées entre elles par des liaisons α -1,4. Elles sont dénommées respectivement α -, β - ou γ -cyclodextrines [31].

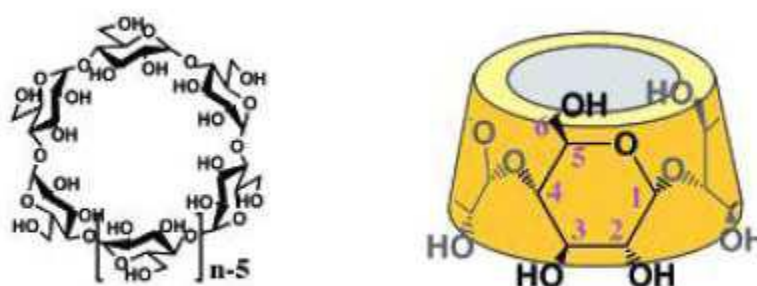


Figure II.1. Structure générale des cyclodextrines: vue de haut et de face

Ces composés sont très utilisés pour leur capacité à complexer une très large gamme de molécules organiques [32]. Cette caractéristique est due à la structure spatiale remarquable de la cyclodextrine en tronc de cône, qui délimite une cavité en son centre. Cette cavité présente un environnement carboné apolaire, plutôt hydrophobe (squelette carboné et oxygène en liaison éther), capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles, tandis que l'extérieur du cône présente de nombreux groupements hydroxyle. La présence de tant de groupes hydroxyle à l'extérieur du cône permet aux cyclodextrines de bien se dissoudre dans l'eau [33] ; cependant, cette solubilité varie fortement selon les dérivés ce qui, à ce jour, a permis une multitude d'applications industrielles [34] basées sur les propriétés des complexes d'inclusion telles que la solubilisation [35], la libération contrôlée des médicaments [36], le transport sélectif des composés [37], la réduction de la volatilité [38]... etc.

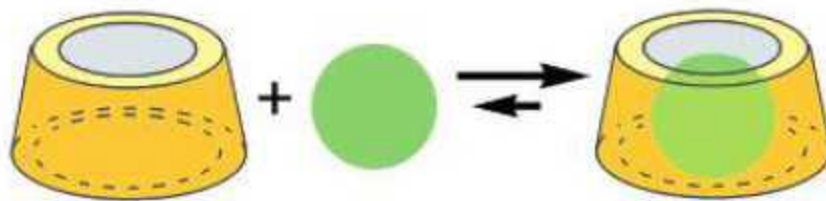


Figure II.2. Processus de formation du complexe d'inclusion³

II.2 Historique

L'histoire des cyclodextrines (CDs) commence il y a plus d'un siècle et depuis, de nombreux chercheurs ont apporté leur contribution à l'étude de ces molécules. C'est à eux que nous devons la connaissance des différents aspects des CDs, notamment leur obtention, leurs structures et caractéristiques physicochimiques ainsi que leurs propriétés. En 1891, Villiers rapporte l'obtention de 3 g d'une substance cristalline après digestion bactérienne de 1000 g d'amidon [39]. Cette bioconversion est réalisée par une amylase (cyclodextrine glucosyl transférase), produite par différents bacilles dont *Bacillus macerans*. L'auteur détermine la composition de ce produit comme étant $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$ et lui donne le nom de « cellulosine », car certaines de ses propriétés sont similaires à celles de la cellulose (résistance à l'hydrolyse acide et absence de propriétés réductrices). Il observe déjà deux formes cristallines différentes, probablement l' α -CD et la β -CD.

20 ans plus tard, Schardinger, isole la souche microbienne responsable de la formation de ces « cellulosines », qu'il dénomme *Bacillus Macerans* et décrit le mode de purification et de préparation de ces oligosaccharides. C'est pour cela que dans les premières publications décrivant les cyclodextrines, elles sont nommées « dextrines de Shardingier ». Il met aussi en lumière la capacité de ces dextrines (appellation générale des produits de dégradation de l'amidon) à former des adduits particuliers avec les molécules de diiode. La distinction entre l' α -dextrine et la β -dextrine est due à la différence de coloration de leurs complexes avec l'iode. Le complexe à base de l' α -dextrine est gris-vert alors que celui formé par la β -dextrine est rouge-brun [40].

Vers 1930, Pringsheim et collaborateurs, découvrent que ces dextrines cristallines ont une forte tendance à former des complexes avec divers composés organiques [41].

C'est à la fin des années 1930 que la structure des CDs commence à être élucidée.

En effet, c'est à cette époque que Freudenberg et collaborateurs arrivent à la conclusion que les « dextrines de Schardinger » sont composées d'unités maltose et qu'elles ne contiennent que des liaisons glycosidiques α -1,4 [42]. Ils décrivent le premier schéma d'isolation de fractions pures et homogènes et émettent l'hypothèse que ces dextrines cristallines ont une structure cyclique [43]. En 1948, ils découvrent la γ -CD et en déterminent sa structure [44].

En 1953, Freudenberg, Cramer et Plieninger déposent un brevet couvrant les aspects les plus importants des CDs dans la formulation pharmaceutique [45]. Ils y démontrent que la complexation des principes actifs par les CDs permet la protection de substances facilement oxydables par l'oxygène de l'air, l'augmentation de la solubilité dans l'eau de composés peu solubles, la réduction des pertes de substances très volatiles, etc.

En 1957, French rapporte l'existence de CDs de dimensions plus importantes et publie la première revue sur les CDs [46]. Il est à noter que, Sejtli, appelé aussi « godfather » des cyclodextrines, apporte une importante contribution dans ce domaine [47].

L'existence des cyclodextrines à plus de huit unités de glucose, appelées cyclodextrines à large cycle ou bien cyclodextrines géantes, a été décrite pour la première fois dans les années 1950. Leur purification difficile et les faibles rendements avec lesquels ils sont obtenus ont retardé leur caractérisation. Ce n'est que récemment qu'elles ont commencé à être étudiées de façon plus approfondie [48].

A partir de ce moment, on observe un regain d'intérêt dans l'étude des cyclodextrines, tant du point de vue de leur fabrication industrielle que de l'exploitation de leurs propriétés, de leurs modifications chimiques ou bien encore, de leurs domaines d'application.

II.3 structure, obtention et caractéristiques physico-chimiques

II.3.1 Structure des petites Cyclodextrines

Les 3 types de cyclodextrines les plus courantes sont l' α -, la β - et la γ - cyclodextrine, constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosiques [49].

En raison des facteurs stériques et des tensions dans le cycle glucosidique, les CDs comportant moins de six unités glucopyranose ne peuvent pas exister. En revanche, les cyclodextrines avec 9, 10, 11, 12, ou 13 unités glucopyranose (δ -, ϵ -, ζ -, η -, ou θ -CD, respectivement) ont été décrites, tandis que la δ -CD a été bien caractérisée. Les CDs de plus grande taille, celles qui ont une conformation hélicoïdale, sont rapidement réduites par des enzymes en des produits de taille restreinte [51]

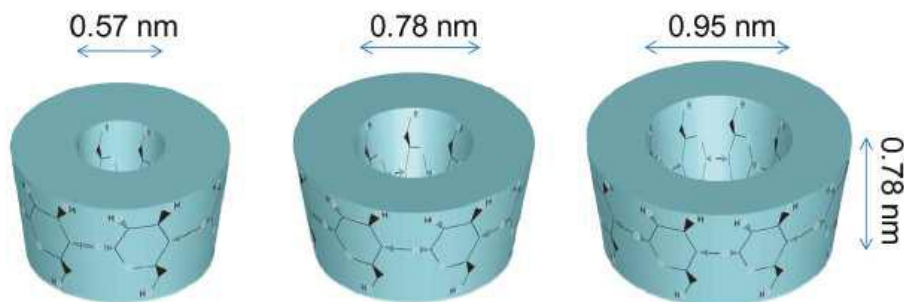


Figure II.3. Structure tridimensionnelles des cyclodextrines naturelles (α -, β - et γ -CD de gauche à droite) [50].

II.3.2 Obtention de l' α -, β - et γ - Cyclodextrines

L'amidon est mis en solution aqueuse à haute température et partiellement hydrolysé pour réduire la viscosité du milieu. La cyclodextrine glucanotransferase (CGTase, 1,4- α -D glucan:1,4- α -D-glucopyranosyltransferase, cyclizing, EC 2.4.1.19) [52] est ensuite ajoutée au mélange. Au cours de la réaction, la structure hélicoïdale de l'amylose est détruite au profit d'une structure cyclique [53]. Les spires que forme naturellement cette macromolécule en solution aqueuse sont reliées par transfert de liaisons pour donner des oligosaccharides cycliques [54]. Les principales CDs ainsi obtenues sont l' α -CD, la β -CD et la γ -CD, constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités glucose.

Il est possible de favoriser la formation d'une CD donnée en ajoutant au milieu réactionnel un solvant formant avec elle un complexe insoluble. Ainsi, l'ajout de toluène entraîne la formation d'un complexe β -CD - toluène qui est immédiatement éliminé par filtration, ce qui permet d'orienter la réaction en faveur de la β -CD.

De même, les proportions relatives des différentes CDs obtenues varient selon les microorganismes à l'origine de la CGTase utilisée. Après séparation des complexes par filtration, les solvants utilisés pour la formation de ces complexes sont éliminés par distillation ou extraction.

Suivent alors plusieurs étapes de purification (traitement sur charbon actif, filtration, cristallisation) au terme desquelles les CDs sont obtenues avec une pureté généralement supérieure à 99%.

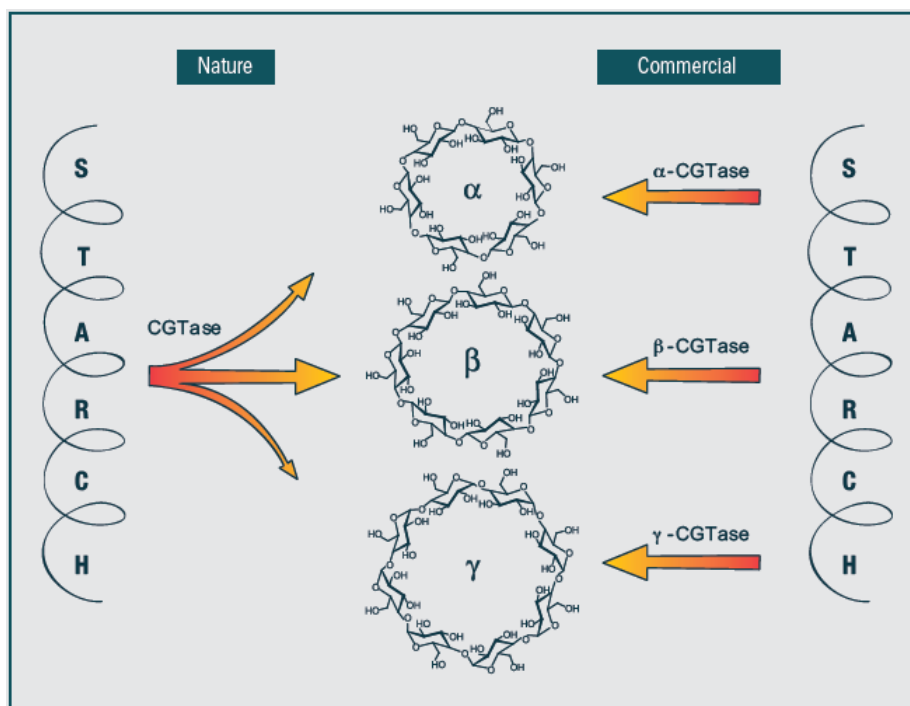


Figure II.4. Représentation schématique de la production des cyclodextrines.

II.3.3 Caractéristiques physico-chimiques de l' α -, β - et γ -Cyclodextrines

Rappelons que ces macrocycles se présentent sous la forme d'un cône tronqué dont la surface externe est hydrophile et la surface interne hydrophobe. La nomenclature des cyclodextrines distingue une face primaire (la plus étroite) où l'on trouve les fonctions alcools primaires en position 6, et une face secondaire (la plus large) où l'on trouve les fonctions alcools secondaires en position 2 et 3 [55].

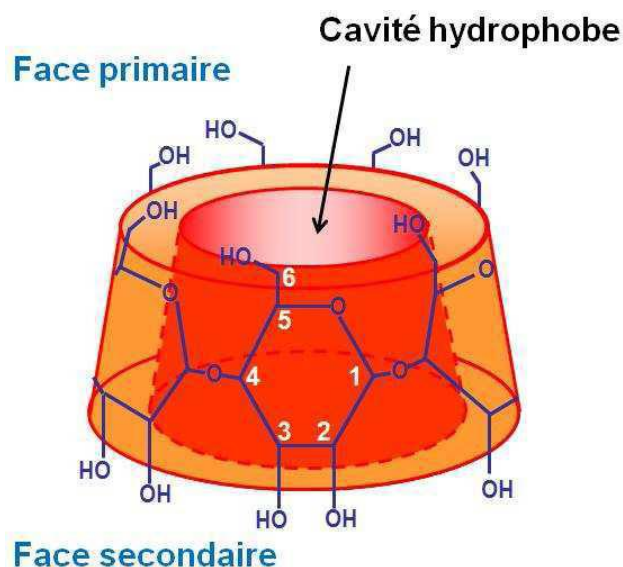


Figure II.5. Représentation tridimensionnelle d'une β -cyclodextrine

La cavité interne du cône est relativement apolaire, car tapissée de deux couronnes de groupes CH (protons **H-3** près de la face secondaire et protons **H-5** près de la face primaire), séparées par les oxygènes glucosidiques [56]. On peut distinguer sur la figure 1.6 que tous les protons

H-3 et **H-5** des différentes unités glucose pointent vers l'intérieur de la cavité des CD, particularité importante pour l'étude par RMN des propriétés d'inclusion de ces molécules, comme cela sera explicité par la suite [41].

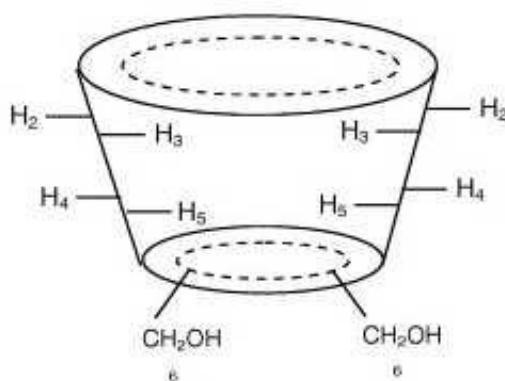


Figure II.6: Représentation schématique de la cyclodextrine, avec ses protons[57].

Dans le tableau suivant sont répertoriées les principales caractéristiques de ces composés [58].

Tableau II.1 propriétés physico-chimiques de l' α -, β - et γ - Cyclodextrines

	α -cyclodextrine	β -cyclodextrine	γ -cyclodextrine
Nombre d'unités glycosidiques	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau (g/L)	145	18.5	232
Diamètre de la cavité (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Hauteur du cône (Å)	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
Diamètre extérieur (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Volume de la cavité (Å³)	174	262	427

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau est relativement élevée, excepté pour la β -CD. Dans ce cas, une fonction hydroxyle portée par le C2 d'une unité glucopyranose peut former une liaison hydrogène avec la fonction hydroxyle portée par le C3 de l'unité voisine.

Dans une β -CD, ces liaisons H forment une ceinture à la périphérie de la face secondaire, ce qui lui confère une certaine rigidité. Ceci explique aussi la moins bonne solubilité de cette cyclodextrine dans l'eau par rapport aux autres. En effet, dans l' α - et la γ -cyclodextrine, les liaisons hydrogène ne se font pas toutes sur la face secondaire. Il reste donc des fonctions hydroxyle libres pour interagir avec les molécules d'eau. Par conséquent, ces deux cyclodextrines sont moins rigides mais plus solubles dans l'eau [59].

Notons que la β -cyclodextrine est la moins soluble des cyclodextrines. Elle est donc la plus facile à purifier par recristallisation [61, 62, 63]. Cette différence de solubilité s'explique par l'établissement de liaisons hydrogènes qui unit les groupes hydroxyles secondaires deux à deux.

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau augmente rapidement avec la température, et elle varie en fonction de la nature et de la concentration du solvant [60,64]. Le **Tableau II.2** donne quelques valeurs pour la β -cyclodextrine

Tableau II.2 : Solubilité en g/100ml de β -cyclodextrine dans différents Solvants et à différentes températures

Solvants	Température	
	25°C	45°C
Eau	1,85	3,1
Ethanol	0,1	0,1
Glycérol	4,3	0,8
Diméthylformamide (DMF)	Excellente	Excellente
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	Excellente	Excellente
N,N-Diméthylacétamide (DMac)	Excellente	Excellente

Le pKa des groupes hydroxyles secondaires de la β -cyclodextrine est de 12,2 il est faible par comparaison aux dextrines non cycliques. Il est dû à la stabilisation de l'ion alkoxide par des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les groupes hydroxyles voisins, et aux effets inductifs des atomes d'oxygènes électronégatifs [65].

Les cyclodextrines sont inodores et ont un goût très faiblement sucré. Elles ne sont pas réductrices et sont complètement résistantes à l'hydrolyse enzymatique habituelle des amidons.

Toutefois l' α -amylase est capable d'hydrolyser les cyclodextrines mais en général à un faible taux [63, 64, 66].

Si les cyclodextrines ne présentent aucun intérêt nutritionnel direct, elles ne présentent aucune toxicité non plus, comme en témoigne les nombreux tests effectués, notamment par voie orale.

II.4 Complexes d'inclusion

II.4.1. Principe de formation du complexe d'inclusion

Le principe d'inclusion d'un invité dans la cavité moléculaire de la cyclodextrine est basé sur le gain énergétique réalisé par le système hôte-invité lors du processus. En effet, en solution aqueuse, la cavité légèrement apolaire de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui engendrent des interactions énergétiques défavorables de type polaire/apolaire [67].

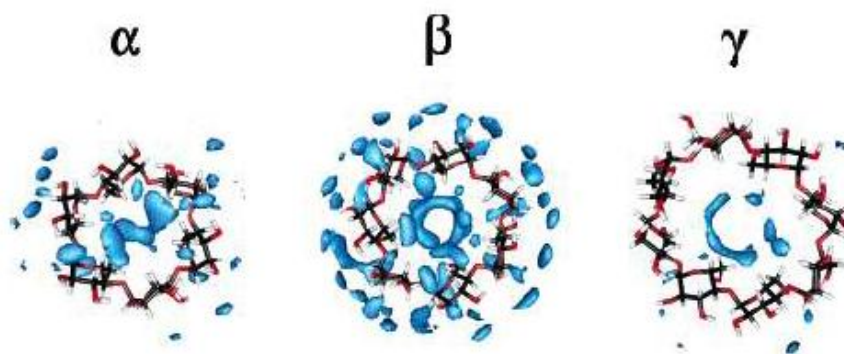


Figure II.7. Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des Cyclodextrines [68].

Ces molécules d'eau pourront donc être facilement substituées par une "molécule invitée" appropriée, moins polaire que l'eau [69].

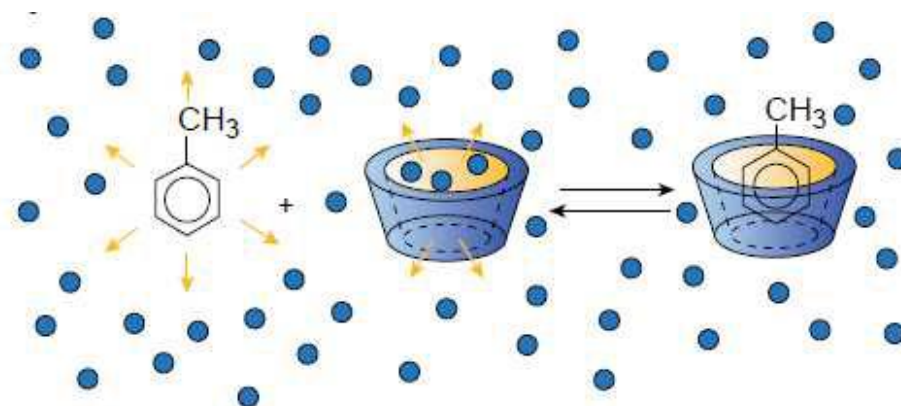
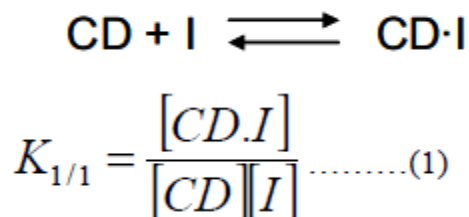


Figure II.8. Exemple de formation du complexe d'inclusion [70].

La complexation n'est pas permanente, l'association et la dissociation du complexe formé entre la cyclodextrine et l'invité sont alors gouvernées par l'équilibre thermodynamique [71]

suyant, dans le cas d'une complexation entre une molécule de cyclodextrine et une molécule invitée [72].



Où

- CD représente la molécule hôte soit la cyclodextrine,
- I la molécule invitée
- et $K_{1/1}$ est la constante de stabilité du complexe pour un rapport entre la cyclodextrine et la molécule invitée de 1 pour 1 [73].

Plus $K_{1/1}$ est grand, plus le complexe est stable.

Les interactions qui stabilisent le complexe sont principalement les forces hydrophobes. Aucune interaction covalente n'intervient lors de la complexation [74,75]. Ainsi, plusieurs forces intermoléculaires coexistent simultanément afin de favoriser et de préserver la stabilité du complexe. L'importance relative de chacune des forces dépend de la nature de la molécule invitée et du solvant. Les plus importantes de ces forces intermoléculaires assurant la stabilité du système hôte-invité sont les interactions de van der Waals [76].

II.4.2. Structure et stœchiométrie du complexe d'inclusion

Les CDs peuvent ainsi inclure partiellement ou en totalité un composé invité, ce qui donne alors lieu à la formation de complexes comportant éventuellement plusieurs molécules de CDs ou de molécules invitées [77]. Pour chaque molécule invitée, la stœchiométrie, la stabilité, et la structure du complexe peuvent dépendre du type de la CD. De plus, un facteur important qui régularise la complémentarité est la taille des cavités de la CD. De nombreux exemples de complexes CD-invité, avec divers arrangements structuraux, se trouvent ainsi décrits dans la littérature [78].

Les complexes d'inclusion les plus fréquents sont de type 1:1. C'est-à-dire qu'à une molécule de cyclodextrine correspond une molécule invitée incluse entièrement ou partiellement[79]. Si une molécule est trop volumineuse pour s'infiltrer entièrement au sein de la cavité, son autre extrémité, laissée libre, peut à son tour être encapsulée par une autre molécule de cyclodextrine. Dans ce cas, on aboutit à la formation d'un complexe de type 2 :1 [80]. Il existe aussi des complexes de type 1 :1 :1, 1 :1 :2 [81], 2 :2 [82], 3 :1 [83], et 3 :2 [84]. Il est

également possible que ce soit une même molécule de cyclodextrine qui interagisse avec plusieurs molécules pour former des complexes 1 :2 [85] ou 1 :3 [86].

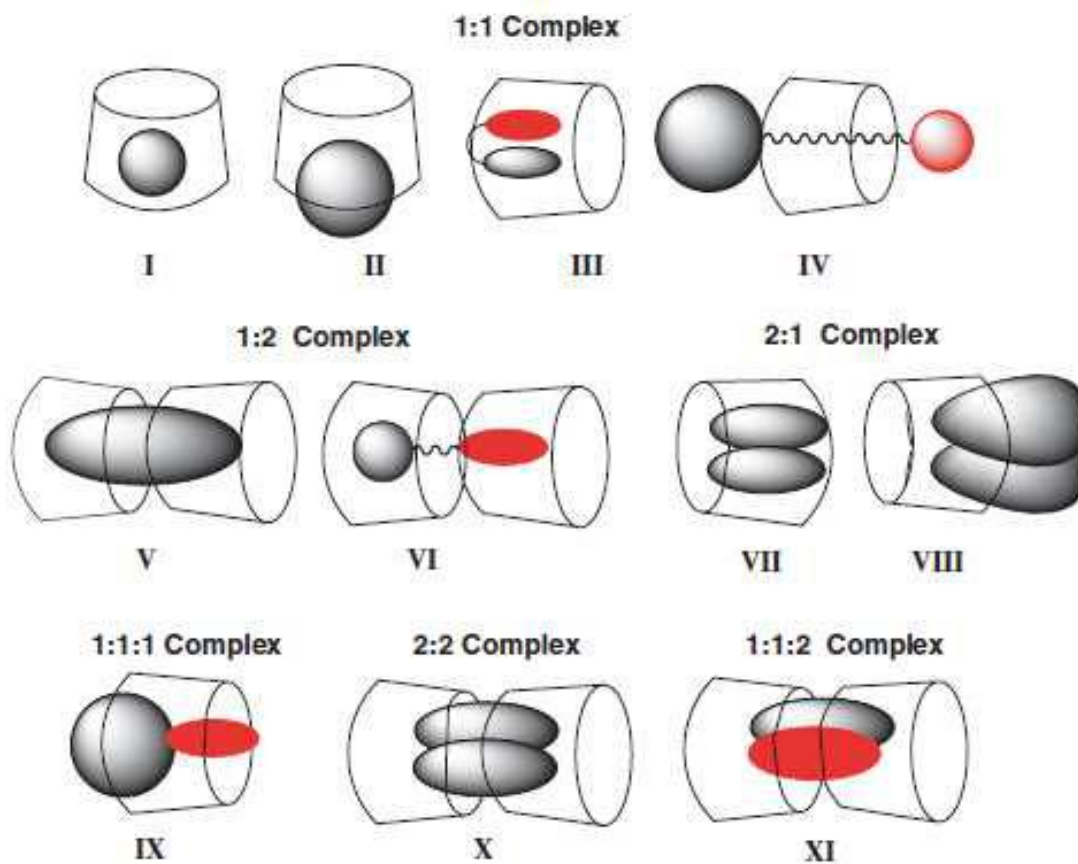


Figure II.9. Représentation schématique des différents types de complexes d'inclusion de cyclodextrine.

III. Les Colorants

III.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [87].

III.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le **Tableau III.1.** Présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. [87]

Tableau III.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [87,88,89,90]

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ - N-)	Chloro (Cl)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [91]:

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

III.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [92]:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

III.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [93].

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le **Tableau III.2** regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau III.2. *Classification des colorants*

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles

III.5. Colorants azoïques

III.5.1. Définition des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les biasazoïques et les polyazoïques.

III.5.2. Réactivité des colorants azoïques

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyle [90,94].

III.6. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques [90,91,92,94].

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier ; les possibilités suivantes entrent notamment en ligne de compte :

Détoxication : traitement par des réactifs de précipitation,

Déshuilage : Epuration mécanique,

Neutralisation : Décoloration,

Extraction : Epuration biologique,

Evaporation : Compensation en volume et en concentration,

Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées.
- De récupérer les solvants organiques.
- De neutraliser les influents acides [95].

III.7. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituants sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO₂). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leur déficiences électronique, qui est généré par l'électro-attraction des groupes azo. La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humaine (cancer). [87,88,95,96].

IV. L'Adsorption

IV.1. Introduction

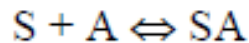
L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques ; la rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complexation ou encore précipitation à la surface [97].

Le recours à la biosorption ces dernières années est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou biopolymères). Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible coût, et la disponibilité de ces biosorbants [98].

IV.2. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [97].

La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004) :

- ✚ Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption.
- ✚ Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- ✚ Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (désorption).

IV.3. Types d'adsorption

✚ **Physisorption** : Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [98].

✚ **Chimisorption** : Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées. [99].

IV.4. Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié [97]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [99]

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).

3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

IV.5. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g-1)

C_0 : concentration initiale (mg. L-1)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg. L-1)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [100].

IV.6. Classification des isothermes

On distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (*Figure IV.1*) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [101]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [102].

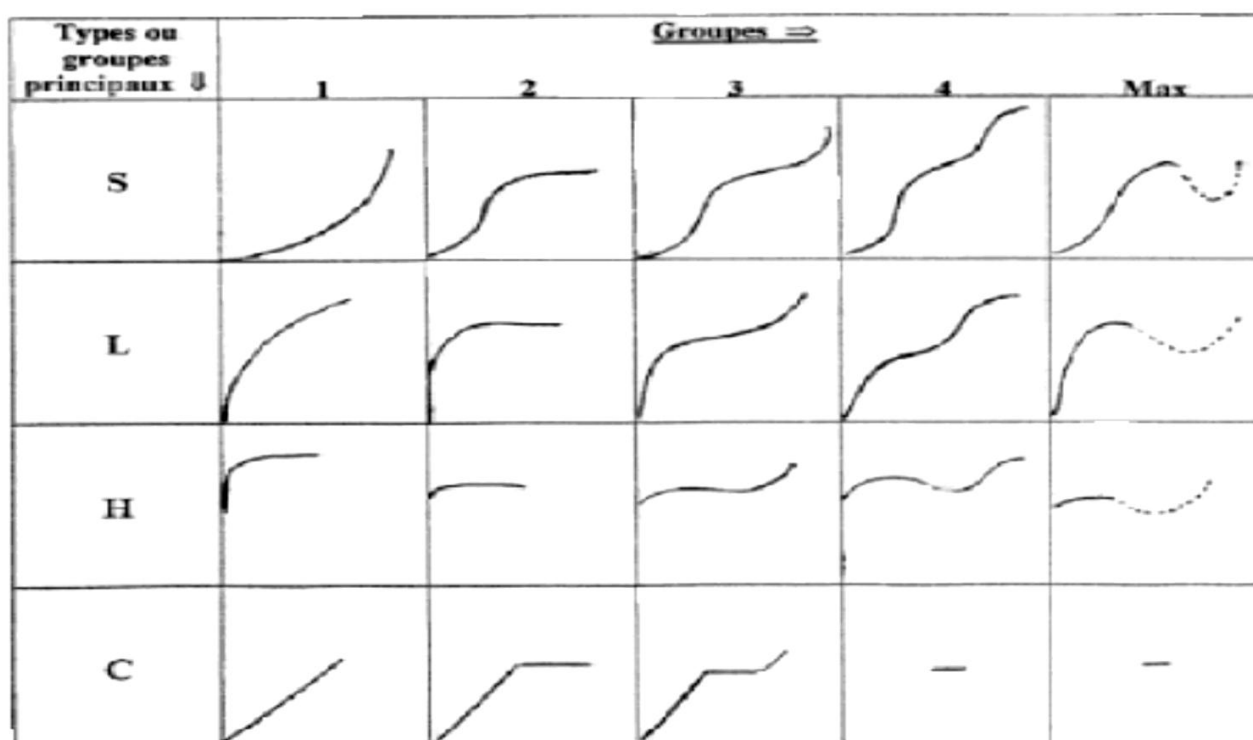


Figure IV.1. Principaux types d'adsorption

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [103].

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [103].

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [103].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

IV.7. Modélisation de l'adsorption**a) Modèle de Freundlich**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [104]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

b) 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 défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [104].
- 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 applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme (K.Ce) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme (K.Ce) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

IV.8. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [105].

Références bibliographiques

- [1] A. Guibot , C Mercier , Gerald O. Aspinall editeur Academic Press inc., Orlando (1985), 3.
- [2] Jung-Ahan , Seung-Taik Lim , Carbohydrate polymers , 55(2004)193-199.
- [3] D. Henri, CuP , Jean-Louis, Malwiak , Marie-Irène et al. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [4] Eliasson, A. C. Differential scanning calorimetry studies on wheat starch-gluten mixtures. II. Effect of gluten and sodium stearyl lactylate on starch crystallization during ageing of wheat starch gels. J. Cereal Sci. 1, (1983)207–213.
- [5] Melvin, A. The effect of extractable lipids on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. Journal of Science Food Agric. 30, (1979)731–738.
- [6] Schoch, T. j. Advances in Carbohydrate Chemistry. Ed. W.W. Pigman, M.L. (1945)
- [7] Zobel, H. F. Starch gelatinization and mechanical properties of starch pastes. Starch: Chemistry and Technology. R. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. (1984)
- [8] Paschall, eds. Academic press: orlando.
- [9] Buléon, A., Colonna, P. & Leloup, V. 1990 Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. IAA. juin (1990), 515–532.
- [10] Eliasson, A. C. & Larsson, K. Cereals in Breadmaking: A molecular Colloïd Approach. Marcel Dekker: New York. (1993)
- [11] Boursier, B. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Techniques de l'Ingénieur, F4600. (2005)
- [12] Robin, J. P., Mercier, C., Charbonnières, R. & Guilbot, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. Cereal Chemistry. 51, (1974) 389–406.
- [13] Guilbot A., Mercier C. Starch, in The polysaccharides, Volume3, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press. (1985).
- [14] Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate polymers. 32, (1997) 177–191.
- [15] Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. a Starch granule: structure and biosynthesis. Int. J. Biol. Macromol. 23(2), (1998) 855–112.
- [16] Nayouf, M. étude rhéologique et structurale de la qualité texture du système amidon/kappa-carraghénane en relation avec le traitement thermomécanique. PhD thesis, ONIRIS. Nantes, France. (2003)

- [17] Zobel, H. F., Young, S. N. et Rocca, L. A. a Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chem.* 65, (1988) 443–446.
- [18] Donovan, J. W. Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymes.* 18, (1979) 263–275.
- [19] Wootton, M. & Bamunuarachchi, A. Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinisation. *Starch/ Stärke.* 31, (1979) 201–204.
- [20] Stevens, D. J. & Elton, G. A. H. Thermal properties of the starch/water system: Part 1. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. *Starch/ Stärke.* 23, (1971) 8–11.
- [21] Leach, H. W. & Schoch, T. J. Structure of the starch granule. II. Action of various amylases on granular starches. *Cereal Chemistry.* 38, (1961) 34–41.
- [22] Doublier, J.- L., Llamas, G., Meur, M. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.* 7, (1987) 251–275.
- [23] Malumba, P., Janas, S., Deroanne, C., Masimango, T. & Béra, F. Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 15, (2011) 315–326.
- [24] Zeleznak, K. J. & et Hoseney, R. C. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chemistry.* 63, (1986) 407–411.
- [25] Biliaderis, C. G. & Zawistowski, J. Viscoelastic behavior of aging starch-waterprobe interactions. *Carbohydrate Polymers.* 7, (1990) 51–70.
- [26] Eliasson, A. C. Retrogradation of starch as measured by differential scanning calorimetry. Pages 93 in: *New Approaches to research on cereal Carbohydrates.* R. D. Hill, and L. Munck, eds. Elsevier Applied science: London. (1985)
- [27] Levine, H. & Slade, L. Influence of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural proprieties of doughs and baked products. Page 157 in: *Dough Rheology and Baked product Texture.* H. Faridi, and J. M. Faubion, eds. Van Nostrand Reinhold: New York. (1990)
- [28] Morris, V. J. Starch gelation and retrogradation. *trends in food science and technology.* 7, (1990) 2–6.
- [29] (a) D.French, M.L.Wolfrom, R.S.Tipson (Eds.), *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York, USA, (1957), 12, p.68; (b) S.D.Eastburn, B.Y.Tao, *Applications of modified cyclodextrins*, *Biotechnol Adv*, (1994), 12, 325.
- [30] J.Szetjli, *Chem.Rev.* (1998), 98, 1743.
- [31] A.Harada, *Acc.Chem.Res.* (2001), 34, 456.

- [32] (a) Y.Kawaguchi, A.Harada, *Org.Lett*, (2000), 2, 1353; (b) J.-M.Lehn, *Angew.Chem.Int.Ed.Eng*, (1990), 29, 1304; (c) J.-M.Lehn, *Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, (1995); (d) D.Philp, J.F.Stoddart, *Angew.Chem.Int.Ed. Engl.* (1996), 35, 1154; (e) A.Harada, *Acc.Chem.Res*, (2001), 34, 456; (f) K.A.Udachin, L.D.Wilson, J.A.Ripmeester, *J.Am. Chem.Soc*, (2000), 122, 12375; (g) C.Arthur, L.Karen, O.Lara, A.K.Yatsimirsky, A.V.Eliseev, *Org.Lett*, (2000), 2, 1741.
- [33] W.C.E.Schofield, J.P.S.Badyal, *ACS Appl.Mater.Interfaces*, (2011), 3, 2051.
- [34] A.Harada, R.Kobayashi, Y.Takashima, A.Hashidzume, H.Yamaguchi, *Nature.Chem*, (2011), 3, 34.
- [35] (a) H.Schlenk, D.M.Sand, *J.Am.Chem.Soc*, (1961), 83, 2312; (b) A.Cooper, M.A.Nutley, P.Camilleri, *Anal. Chem.* (1998), 70, 5024; (c) F.Yhaya, J.Lim, Y.Kim, M.Liang, A.M.Gregory, H.M.Stenzel, *Macromolecules*, (2011), 44, 8433.
- [36] (a) C.Park, H.Kim, S.Kim, C.Kim, *J.Am.Chem.Soc*, (2009), 131, 16614; (b) J.Ding, W.Qin, *J.Am.Chem.Soc*, (2009), 131, 14640.
- [37] (a) M.A.Spies, R.L.Schowen, *J.Am.Chem.Soc*, (2002), 124, 14049; (b) B.Siegel, DEberlein, D.Rifkin, K.A.Davis, *J. Am.Chem.Soc*, (1979), 101, 775.
- [38] (a) A.R.Hedges, *Chem.Rev*, (1998), 98, 2035; (b) KUekama, F.Hirayama, T.Irie, *Chem.Rev*, (1998), 98, 2045.
- [39] A.Villiers, *Compt.Rendu*, (1891), 112, 536.
- [40] (a) F.Schardinger, W.Klin, Wochsch, (1904), 17, 207; (b) F.Schardinger, *Zentralbl.Bakteriol.Parasitenk.Abt II*, (1905), 14, 772; (c) F.Schardinger, *Zentralbl.Bakteriol.Parasitenk.Abt. II*, (1911), 29, 188.
- [41] (a) H.Pringsheim, *A Comprehensive Survey Of Starch Chemistry*, Ed. Chemical.CatalogueCo, R. Walton, New York, (1928), p.451; (b) H.Pringsheim, *Chemistry of the Saccharides*, McGraw-Hill, New York, (1932), p.225.
- [42] (a) K.Freudenberg, W.Rapp, *Ber.Dtsch.Chem.Ges*, (1936), 69, 2041; (b) K.Freudenberg, H.Boppel, M.Meyer- Delius, *Natur.wissenschaften*, (1938), 26, 123; (c) K.Freudenberg, M.Meyer-Delius, *Ber.Dtsch.Chem.Ges*, (1938), 71, 1596.
- [43] K.Freudenberg, G.Blomquist, L.Ewald, K.Soff, *Ber.Dtsch.Chem.Ges*, (1936), 69, 1258.
- [44] K.Freudenberg, F.Cramer, *Naturforsch*, (1948), 3, 464.
- [45] K.Freudenberg, F.Cramer, H.Plieninger, *Ger.Patent*, (1953), 895,769 .
- [46] D.French, *Adv.Carbohydr.Chem*, (1957), 12, 189.
- [47] J.Szejtli, *Chem.Rev*, (1998), 98, 1743.
- [48] F.Ellouze, N.BenAmar, A.Deratani, *C.R.Chimie*, (2011), 14, 969.

- [49] (a) F.Hapiot, A.Ponchel, S.Tilloy, E.Monflier, C.R.Chimie, (2011), 14, 149; (b) C.Lucas-Abellán, M.I.Forteza, J.A. Gabaldón, E.Núñez-Delicado, Food Chemistry , (2008), 111, 262.
- [50] F.Kayaci, T.Uyar, J. Agric.Food.Chem, (2011), 59, 11772.
- [51] (a) T.Loftsson, M.E.Brewster, J.Pharm.Sci, (1996), 85, 1017; (b) E.BilensoyI, Cyclodextrins in Pharmaceutics, Cosmetics, and Biomedecin, John Wiley & Sons, (2011),3
- [52] M.Paloheimo, D.Haglund, S.Aho, M.Korhola, Appl.Microbiol.Biotechnol, (1992), 36, 584.
- [53] H.Leemhuis, R.M.Kelly, L.Dijkhuizen, Appl.Microbiol.Biotechnol, (2010), 85, 823.
- [54] G.Crini, M.Morcellet, N.Morin, L'actualité chimique, (2001), 247, 18.
- [55] T.E.Beesley, R.P.W.Scott, C.Simpson, E.D.Katz, Chiral Chromatography, John Wiley & Sons Ltd, (1998), p.120
- [56] I.Gomez-Orellana, D.Hallen, Thermochim. Acta. (1993), 221, 183.
- [57] C.Danel, N.Azaroual, C.Foulon, J-F.Goossens, G.Vermeersch, J-P.Bonte, C.Vaccher , Tetrahedron: Asymmetry, (2006), 17, 975.
- [58] E.M.Martin Del Valle, Process Biochemistry, (2004), 39, 1033
- [59] (a) R.Challa, A.Ahuja, J.Ali, R.K.Khar, AAPS.Pharm.Sci.Tech, (2005), 6,329; (b) K.Cal , Centkowska, Eur.J.Pharm.Biopharm, (2008), 68, 467.
- [60] D.French, M. L. Levine, J.H. Pazur et E. Norberg : J. Am. Chem. Soc., (1949) 71, p 353.
- [61] M.L. Bender et M. Komiyama: "cyclodextrin chemistry" Springer, Berlin, (1978).
- [62] J. Szejtli: "cyclodextrins and their inclusion complexes" Akademia; Kiado, Budapest, (1982).
- [63] J. Szejtli: "cyclodextrin technology", Kluwer Academic Publishers , Dordrecht, (1988).
- [64] D.Duchene, B.Deberuère et A. Bretillon: labo pharma. Probl. Tech., (1984). 32, p 842.
- [65] O. Bekers , E. V . Uijtendaal , J. H. Beijneu , A . Bultetw . J. M .Underberg: Drug Dev . Ind . pharm. (1991), 17 , p 1503.
- [66] D. Duchene:"Cyclodextrins and their industrial uses" editions de santé, Paris, (1987).
- [67] (a) S.Muñoz-Botella, B.del Castillo, M.A.Martyn, Ars.Pharm, (1995), 36, 187; (b) T.Loftsson, M.E.Brewster, J.Pharm.Sci, (1996), 85, 1017.
- [68] K.J.Naidoo, J.Chen, J.L.M.Jansson, G.Wildmalm, A.Maliak, J.Phys.Chem B, (2004), 108, 4236.
- [69] R. Yang, J-B.Chen, X-Y.Dai, R.Huang, C-F.Xiao, Z-Y.Gao, B.Yang, L-J.Yang, S-J.Yan, H-B.Zhang, C.Qing, J.Lin, Carb.Polymers, (2012), 89, 89.
- [70] E.BilensoyI, Cyclodextrins in Pharmaceutics,Cosmetics, and Biomedecin, John Wiley & Sons, (2011), p.25.

- [71] G.Schmid, Trends Biotechnol, (1989), 7, 244.
- [72] H.Connors, Chem Rev, (1997), 97, 1325.
- [73] H.Connors, J.Pharm.Sci, (1995), 84, 843.
- [74] E.Schneiderman , A.M.Stalcup, J.Chromatogr.B, (2000), 745, 83.
- [75] K.Surendra, N.S.Krishnaveni, R.Sridhar, K. Rama Rao, J.Org.Chem, (2006), 71, 5819.
- [76] L.Liu, Q-X.Guo, J.Chem.Inf.Comput.Sci, (1999), 39, 133.
- [77] W.An , H.Zhang , L.Sun, A.Hao, J.Hao, F.Xin, Carbohydrate Research, (2010), 345, 914.
- [78] A.Douhal, Chemical, physical and biological aspects of confined systems, Cyclodextrine Materials ,Photochemistry Photophysics and photobiology , Elsevier, (2006), p.5
- [79] M.Kodaka, J.Phys.Chem.A , (1998), 102, 8101.
- [80] M.Kikuchi, Y.Uemura, F.Hirayama, M.Otagiri, K.Uekama, J.Incl.Phenom,(1984),2, 623.
- [81] (a) A.Ueno, K.Takahashi, T.Osa, J.Chem.Soc.Chem.Comm, (1980), 2, 921; (b) H.Ikeda, Y.Iidaka, A.Ueno, Org. Lett, (2003), 5, 1625; (c) R.S.Murphy, T.C.Barros, B.Mayer, G.Marconi, C.Bohne, Langmuir, (2000), 16, 8780; (d) T.C.Barros, K.Stefaniak, J.F.Holzwarth, C.Bohne, J.Phys.Chem.A, (1998), 102, 5639; (e) J.H.LaRose, T.C.Werner, Appl.Spec, (2000), 54, 284; (f) G.Pistolis, A.Malliaris, J.Phys.Chem.B, (2004), 108, 2846; (g) A.S.M.Dyck, U.Kisiel, C. Bohne, J.Phys.Chem.B, (2003), 107, 11652.
- [82] R.L.Schiller, S.F.Lincoln, J.H.Coates, J.Chem.Soc.Faraday Trans, (1987),83, 3237.
- [83] F.M.Andersen, H.Bundgaard, Arch.Pharm.Chem, (1983), 11, 7.
- [84] D.D.Chow, A.H.Karara, Int.J.Pharm, (1986), 28, 95.
- [85] L.E.Briggner, F .Tempest, I.Wadso, Thermochem.Acta, (1986), 109,103.
- [86] K.Kano, S.Hashimoto, T.Ogawa, J.Incl.Phenom, (1984), 2, 737.
- [87] Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle " 2eme édition, (1999).
- [88] Van der Zee F.P, "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [89] Zille.A,"Laccase Reactions for Textile Applications ", thèse Doctorat ; University do Minho Escola of Engenharia , (2005).117
- [90] Bizani E., Fytianos K., Poulis I, Tsiroidis V. ,"Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, (2006). 85–94,
- [91] Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ,thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

- [92] Crepy M.N., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [93] Swamy.J "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [94] Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", *Chemical Engineering Journal* 112, (2005) 191–196,.
- [95] Meinck F., H.Stooff ,H.Kohlschutter, "Les eaux résiduaires industrielles" traduction par André Gasser, préface de René Colas deuxième édition entièrement refondue, Masson, (1977).
- [96] Bae J.-S., Freeman H.S, "Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*", *J. Dyes and Pigments* 73, (2007) 126-132,.
- [97] Ramade F, *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*. Editions Ediscience International, Paris, 110, (2000).
- [98] Colombani-Bosinco, *Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux*. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [99] Benaissa E, *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 15, (2012).
- [100] Djab M, *Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Télon)*, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, (2012).
- [101] Guven N., *Smectites*, *Rev. Mineral*, 19, (1988).
- [102] Mouaziz soumia, *Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon*, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).
- [103] M. Belmouden, *These de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir*, (2000).
- [104] Lata H, Garg V.K, Gupta R.K, *Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling*. *Desalination*, 219, (2008), 250–261.
- [105] Abouzaid A, *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés et nous donnons un rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

I. Produits et matériaux utilisés

I.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons...
- Mortier
- Thermomètre
- Cristalliseur

I.2. Appareillage

- Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU
- Balance de précision, de marque Sartorius, modèle BP211D
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V
- Centrifugeuse de marque Hettich
- Agitateur multipostes marque WiseStar, modèle MS-MP8 .
- Étuve marque Haier HRDP-modèle 150AB
- pH mètre, de marque OHAUS instrument (type : pH 211)

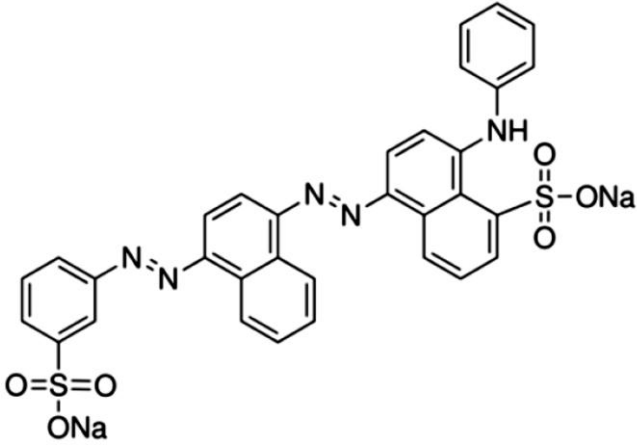
I.3. Les produits

Les solvants et produits sont utilisés sans purification complémentaire. Ils sont conservés à température ambiante.

- L'amidon de Maghnia (**commerciale**)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (**Riedel-de Haen**)
- Acide chlorhydrique (HCl) 37-38% (**Sigma Aldrich**)
- Bêta-Cyclodextrine (.....)

- Acide bleu 113 (AB113) (BIOCHEM)

Le colorant textile Acide bleu 113 utilisé dans ce travail appartient à la famille des azoïques. De son nom IUPAC disodium;8-anilino-5-[[4-[(3-sulfonatophenyl)diazenyl]naphthalen-1-yl]diazenyl]naphthalene-1-sulfonate, l'acide bleu 113 est un composé anionique, sous forme solide, soluble dans l'eau et conduit à des solutions dont la couleur est très dépendante du pH, et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles. Sa formule brute est $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$, sa masse moléculaire $M = 681.648579$ g/mol et sa structure chimique est donnée dans le tableau suivant :

Structure	Propriété
	<p>Formule : $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$</p> <p>$M = 681.648$ g/mol</p> <p>$T_f : >360^\circ C$</p> <p>Solubilité : soluble dans l'eau</p>

II. Méthodes

II.1. Préparation des adsorbants

Pour la préparation des adsorbants :

- 1- Nous avons mis la β -CD dans 50 ml d HCl 0.1 N sous agitation
- 2- Après en l'ajout a 50 g d'amidon de maïs après en met le mélange a une température 80°C sous agitation pendant 3h

En à garder la même quantité de l'amidon par contre en à changer la quantité de la β -CD (voir le tableau suivant) :

Adsorbants	Amidon	β -CD	HCl	Code
1	50 g	1 g	50 ml	SCD2H50%
2	50 g	2.5 g	50 ml	SCD5H50%
3	50 g	5 g	50 ml	SCD10H50%
4	10 g	10 g	50 ml	SCD50H150%

II.2. L'aspect de composite



Au début



après 1h



après 3h

II.3. Adsorption du colorant Acide Bleu 113 (AB113)**II.3.1. Préparation des solutions de colorants**

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants nous avons préparé une solution mère de concentration de 1g/L de colorant AB113 par dissolution de 0.5 g de colorant dans un volume précis de 500 mL d'eau bidistillée. Pour préparer des solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau bidistillée. Le pH des solutions préparées est de 5,6.

II.3.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 50 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

II.3.3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (1g/L).

II.3.4. Cinétiques d'adsorption du colorant AB113 :

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant AB113 et les différents adsorbants, nous avons procédé comme suit : une masse de 50 mg d'adsorbant (composites (amidon/ β -CD), de différents rapports massiques) sont mis en contact avec 10 ml d'une solution de colorant à 50 mg/L et pH=2. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 180 minutes. Une vitesse d'agitation de 400 tours/min a été choisie pour toutes les expériences.

Pour déterminer la quantité de colorant retenue en fonction du temps, on a dosé par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce fait, le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale.

II.3.5. Influence du pH

Pour voir l'effet de pH 10 mL d'une solution AB113 (50 mg/L) est mise en contact avec 50 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant est varié entre 2 et 10 en utilisant une solution de soude NaOH à (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0.1M ou 1M). Pendant les expériences, nous avons respecté le temps d'équilibre déterminé à partir de la cinétique pour les interactions du colorant avec l'adsorbant 3.

II.3.6. Effet de la concentration initiale en colorant sur**l'adsorption**

Les concentrations en colorant et la masse de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant. Une masse 70 mg d'adsorbant 3 est mise en contact avec 20 mL de la solution de colorant, pendant 45 minutes, temps d'équilibre déterminé après les expériences d'effet du temps de contact.

II.3.7. Effet de la température sur le processus d'adsorption

La température joue un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants, en général, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température.

Après l'optimisation du temps de contact à l'équilibre, le pH du milieu et la masse d'adsorbant utilisé, nous avons testé l'adsorption à 25,30,35,40,50,65 et 75°C pour voir l'influence de l'adsorption AB113 sur l'adsorbant 3 et pour déterminer, l'énergie libre, l'entropie et la chaleur d'adsorption.

II.1.METHODES DE CARACTERISATION**III.1.1 SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET (UV-VIS)****III.1.1.1 Principe**

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum (s) d'absorption (λ_{max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique.

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge nommé l'UV-Visible, soit entre 180 nm et 1100 nm.

Cette partie du spectre qui englobe les radiations visibles pour l'oeil humain, a été abondamment étudiée du point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés. Par contre l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer - Lambert.

CHAPITRE III
RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du AB113 comme polluant organique, sur les composites (amidon/ β -CD) comme matériaux adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, pour déterminer la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la cinétique d'adsorption.

III.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale :

Nous avons établi le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une concentration de 50 mg/L en colorant. (*Figure. III.1*)

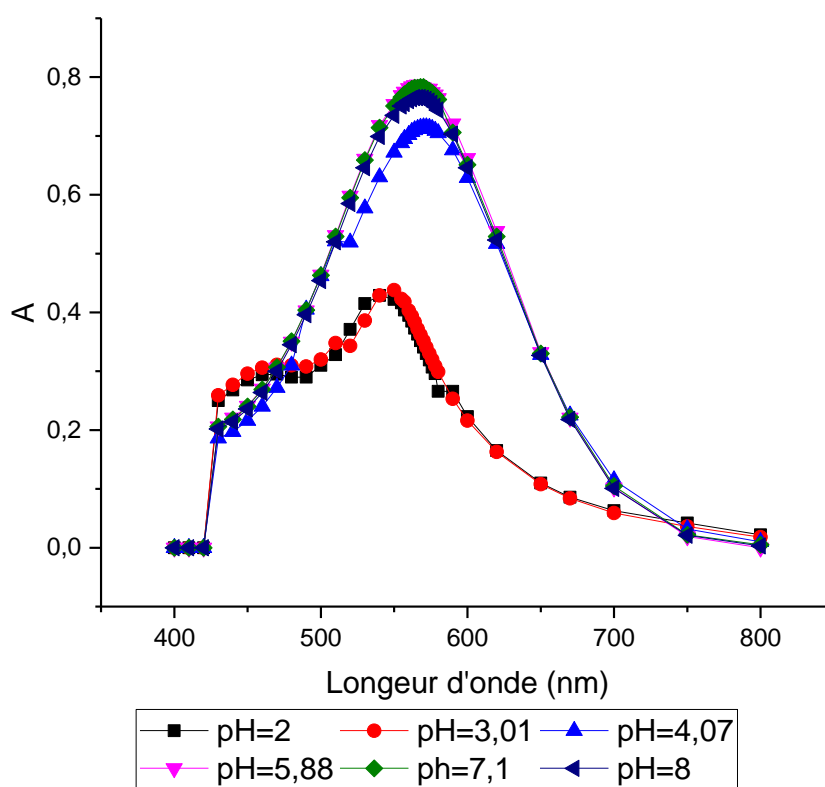


Figure. III. 1 spectre visible de AB113 ($C=50\text{mg/L}$) à différents pH

La (*Figure. III. 1*) montre qu'on a deux absorptions maximales la première est de 550 nm pour les pH acide pH=2 et pH=3 et la deuxième est de 566 nm pour les autres pH, ce qui va nous permettre d'établir deux courbes d'étalonnage.

III.2. Vérification de la loi de Beer Lambert :

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Dans ce but, nous avons mesuré les absorbances des échantillons de solutions de colorant à différentes concentrations, à la longueur d'onde maximale 550 nm et 566 nm pour pH=2 à 3 et pH=4 à 8 respectivement.

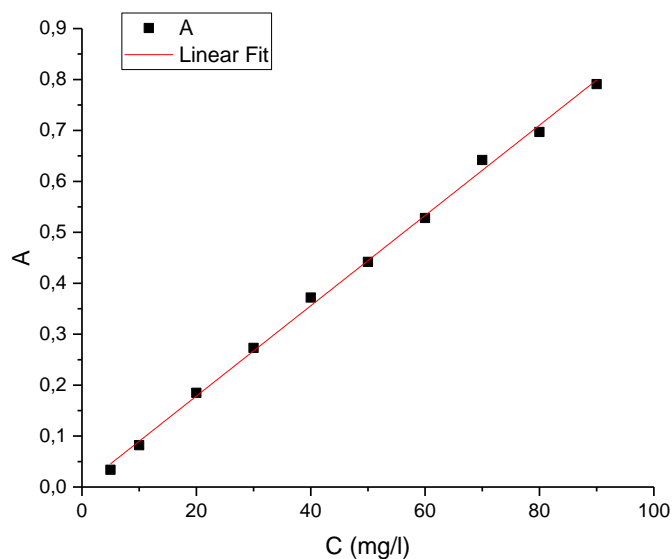


Figure. III. 2 Courbe d'étalonnage de AB113 à $\lambda_{max}=550\text{ nm}$ a pH=2 à 3

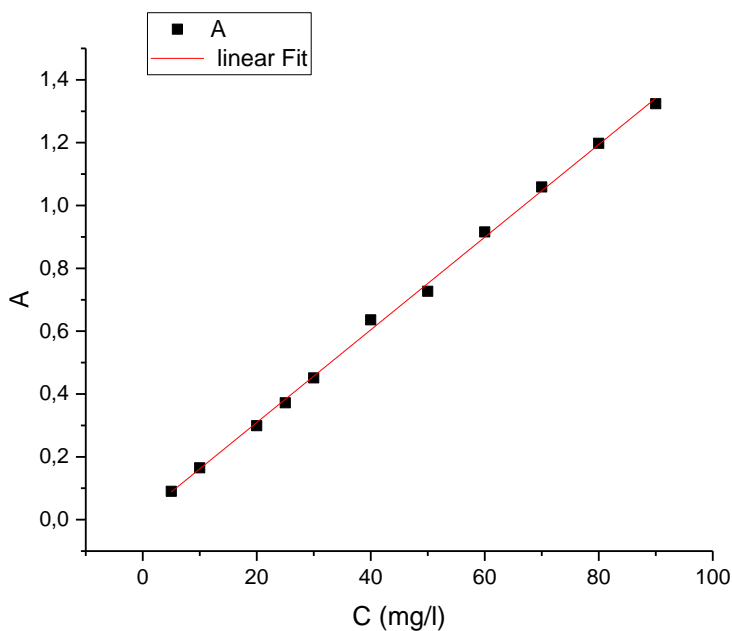


Figure. III. 3 Courbe d'étalonnage de AB113 à $\lambda_{max}= 566\text{ nm}$ à pH=4 à 8

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée jusqu'à la concentration 90mg/L en colorant. La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \text{ avec un coefficient de régression } (R^2=0.998).$$

Nous avons trouvé un coefficient d'extinction molaire de :

Tableau III.1 : résumé des valeurs des coefficients d'extinction molaire en fonction de pH

pH	ϵ (L. g ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	R ²
2	8.8	5.998x10 ³	0.998
5.6	14.75	10.054x 10 ³	0.998

III.3. Teste de solubilité

Tableau III.2 teste de solubilité des différents polymères dans différents solvants

Solvants \ Polymères	Eau	Acétone	Méthanol	DMSO	CH ₃ Cl	Ether de pétrole
1	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
2	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
3	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
4	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

III.4. Adsorption du colorant AB113

III.4.1 Cinétiques d'adsorption du colorant AB113

III.4.1.1 Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption nous avons tracé les quantités retenues en fonction du temps.

L'effet du temps de contact et la masse initiale sur l'adsorption du AB113 par le composite (amidon/ β -CD) sont montrés dans les (**Figures III.4, III.5, III.6 et III.7**)

D'après les figures on remarque que la quantité retenue du colorant est plus importante lorsqu'on travaille avec des petites masses ceci peut être expliqué par la diminution de l'aire de la surface de l'adsorbant qui est due à l'augmentation des interactions entre les particules et pour cet effet la masse 50 mg a été choisie pour le reste de l'étude

Pour les polymères 1,2 et 4 on remarque une diminution de la quantité retenue dans les premières minutes et à partir de la 30^{ème} minute on observe une augmentation de cette dernière a différentes masses jusqu'à atteindre l'équilibre a 60 min pour les polymères 1 et 4 et 120 min pour le polymère 2

Or pour le polymère 3 on observe une augmentation dès les premières minutes jusqu'à atteindre l'équilibre à 60 min

Pour la masse $m=50\text{mg}$ l'adsorption de colorant est plus faible pour le polymère 3 par rapport aux autres polymères en effet la quantité retenue à l'équilibre est de 4.5mg/g pour le polymère 4 et on observe une diminution de cette dernière pour le polymères 1 et 2 qui est de 3.2mg/g .

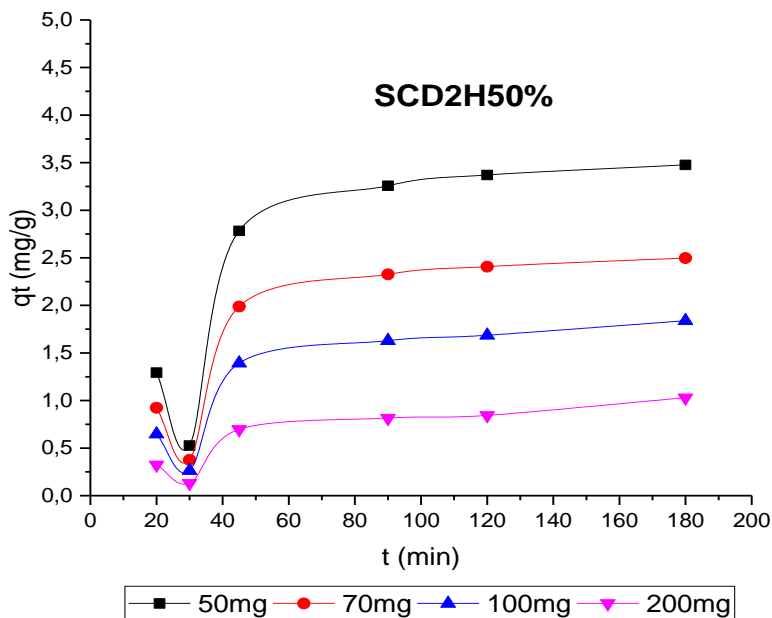


Figure. III. 4 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 1 pour différentes masses en adsorbant. ($C=50\text{ mg/L}$) ; $V=10\text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^{\circ}\text{C}$

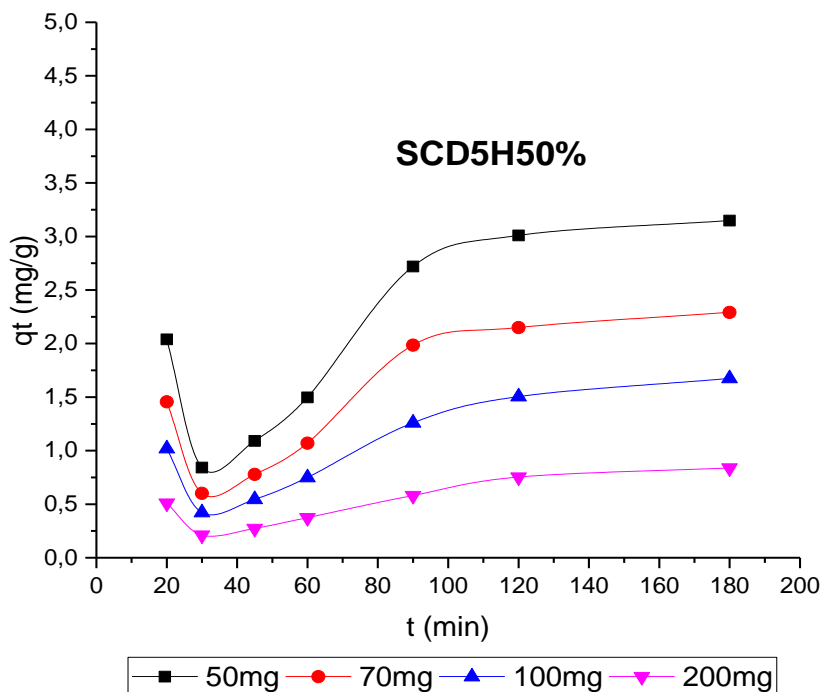


Figure. III.5 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 2 pour différentes masses en adsorbant. ($C=50\text{ mg/L}$) ; $V=10\text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^{\circ}\text{C}$

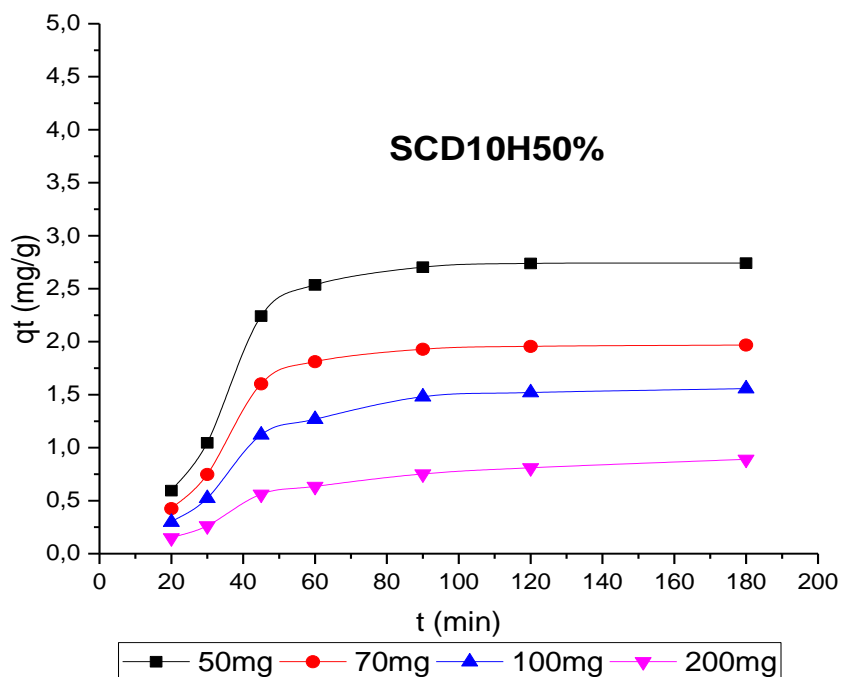


Figure. III. 6 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 3 pour différentes masses en adsorbant. ($C=50\text{ mg/L}$) ; $V=10\text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^\circ\text{C}$

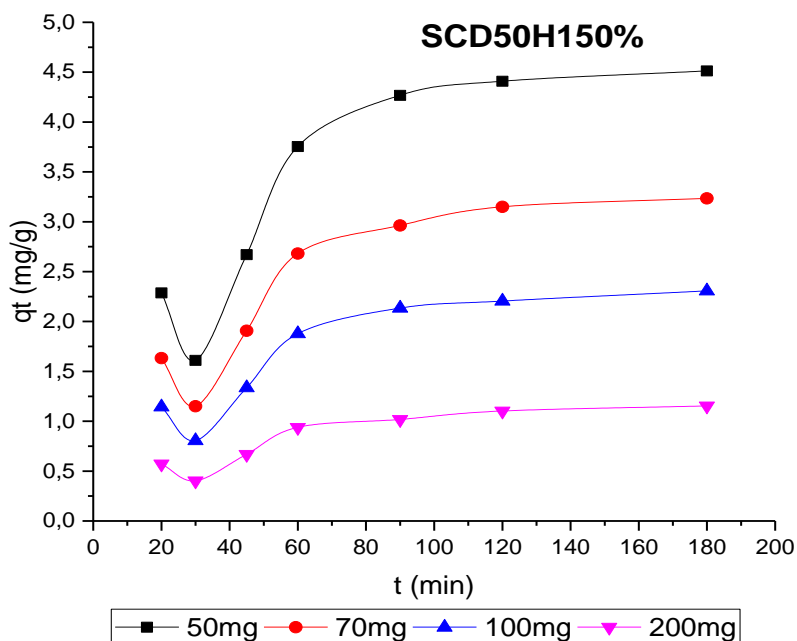


Figure. III. 7 Effet du temps de contact sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 4 pour différentes masses en adsorbant. ($C=50\text{ mg/L}$) ; $V=10\text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^\circ\text{C}$

La quantité adsorbée de AB113 augmente en fonction du temps de contact et l'équilibre est atteint après 60 minutes pour l'adsorbant 1, 3 et 4 et 120 minutes pour l'adsorbant 2. Le temps d'équilibre est indépendant de la masse initiale de l'adsorbant.

Pour la suite de l'étude le composite 3 a été retenu

III.3.1.2. Détermination des constantes de vitesse

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour le modèle de premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de la constante de vitesse (K_1) et t/q_t en fonction du temps pour la détermination de la deuxième constante de vitesse (K_2).

Les (Figures III.8, III.9) ainsi que le *Tableau III.3* présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant 3.

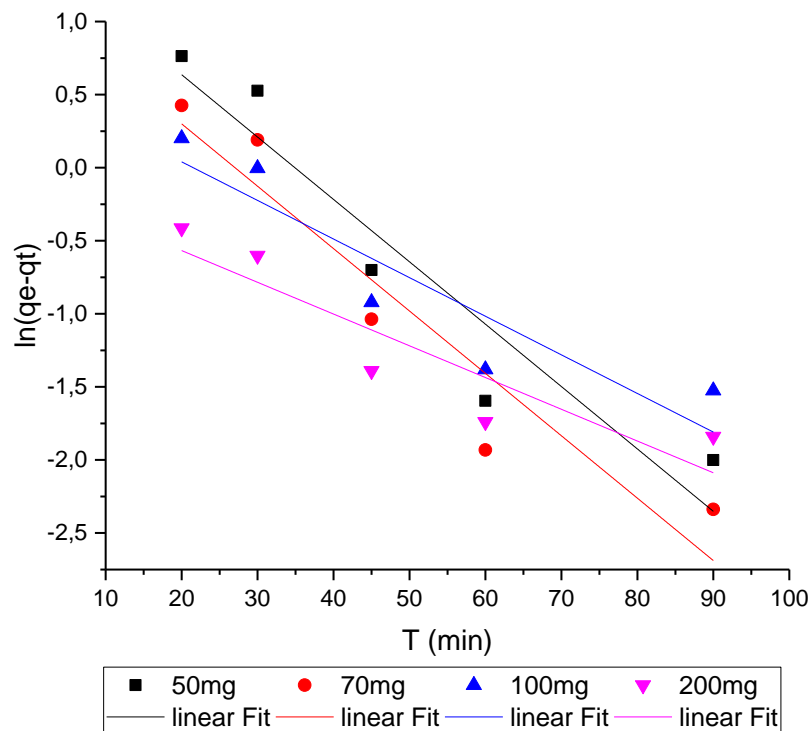


Figure. III. 8 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre
($C=50 \text{ mg/L}$) ; $V=10 \text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^\circ\text{C}$

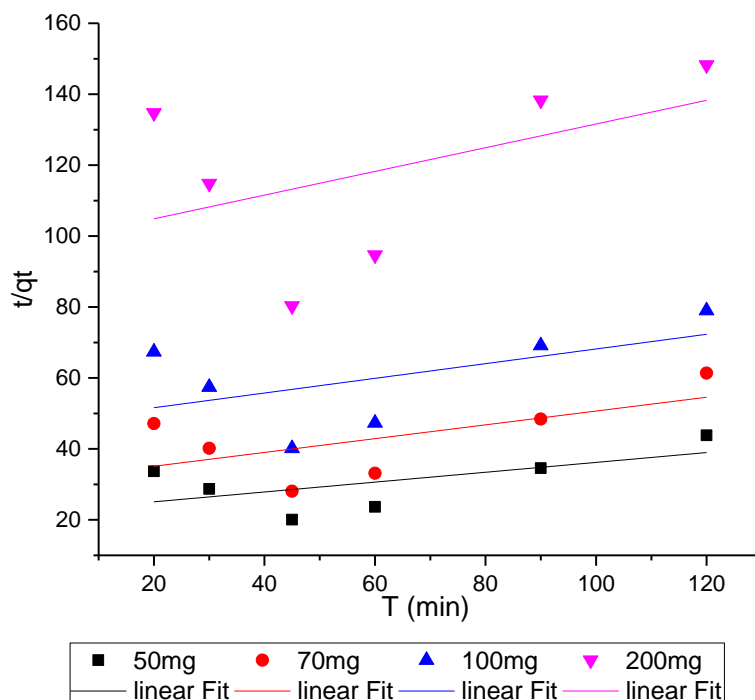


Figure. III.9 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre
 ($C=50 \text{ mg/L}$) ; $V=10 \text{ ml}$; $pH=2$; $T=25^\circ\text{C}$

Tableau III.3 constantes de pseudo premier ordre et pseudo second ordre

Adsorbant	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre	
	$q_e \text{ exp}$	$q_e \text{ cal}$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_2 \text{ (min}^{-1}\cdot\text{g/mg)}$	R^2
3						
50 mg	4.43749	4.19364	0,04268	0,90368	0.00086	0,38461
70 mg	3.17005	2.9965	0,04269	0,9037	0.00121	0,38462
100 mg	1.76568	1.49185	0,02642	0,84802	0.00436	0,29187
200 mg	0.87578	0.7376	0,02172	0,83171	0.00113	0,22502

Le meilleur modèle établis pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisis selon le facteur de corrélation R^2

D'après le (Tableau III.3) c'est le modèle pseudo premier ordre qui est le plus adapté et nous avons remarqué aussi que les $q_e \text{ cal}$ est plus proche de $q_e \text{ exp}$

III.4. Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption

Le pH de la solution de colorant joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant non seulement la charge extérieure de l'adsorbant, le degré d'ionisation du matériel actuel dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les emplacements actifs de l'adsorbant mais également la chimie de colorant de solution.

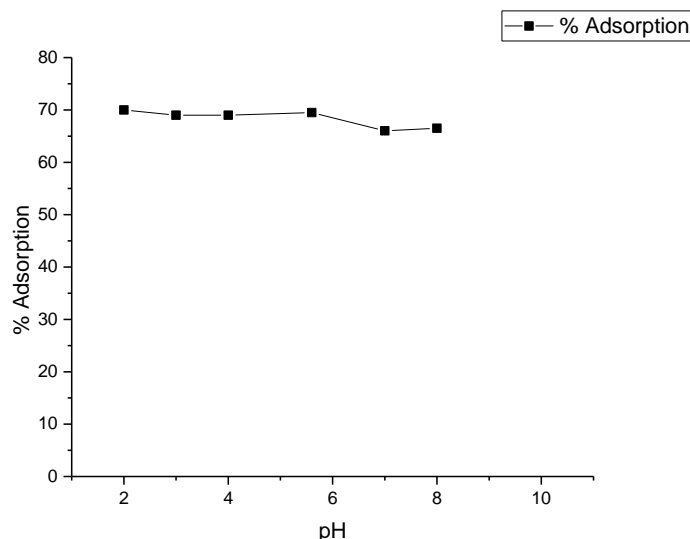


Figure. III. 10 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant AB113 sur l'adsorbant 3
($C_0=50$ mg/L; $m(\text{composite})=70$ mg; $V=20$ ml; $t=60$ min ; $T=25^\circ\text{C}$)

La figure montre que la capacité d'adsorption n'est pas affectée par la variation du pH

III.5. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption

III.5.1. Isothermes d'adsorption

Les concentrations en colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations, elles étaient comprises entre 5 et 300mg/L

Les figures montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et de ce fait un grand pourcentage de colorant peut être retenu par l'adsorbant. Cependant, lorsque on dépasse une concentration de 100 mg/l on aura une diminution de quantité adsorbé

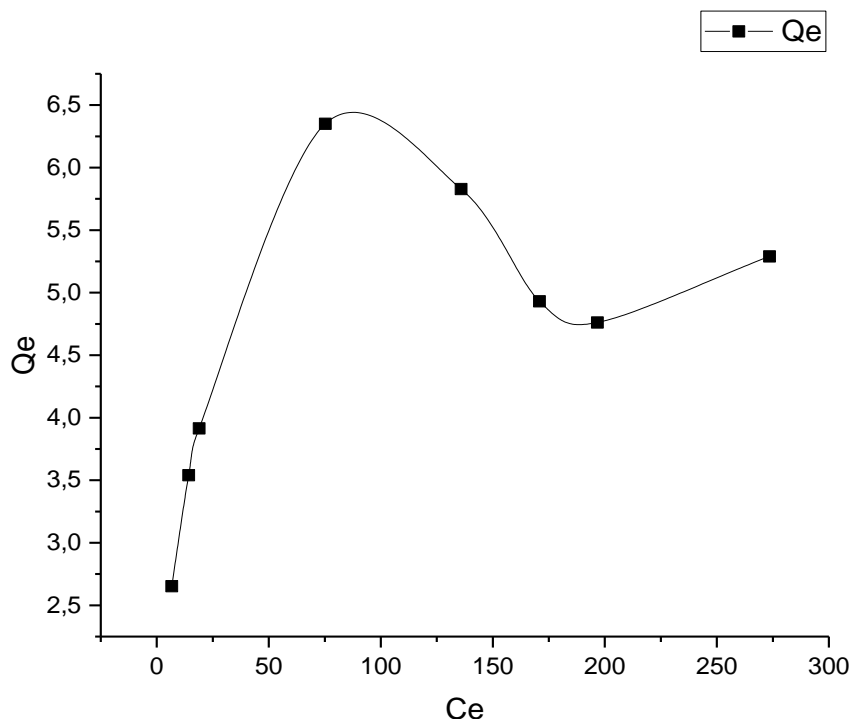


Figure. III.11 : Isothermes d'adsorption de AB113 sur l'adsorbant 3
 pH=2 ; V=20 ml ; m(adsorbant)= 70 mg ; t=60min ; T=25°C

La (Figure. III.11) montre des isothermes classiques d'adsorption de type L

Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais occupent plutôt un plan.

III.5.2. Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich et Temkin

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe en la linéarisant grâce à une équation mathématique. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre, et l'isotherme de Temkin est caractérisé par la distribution uniforme des énergies de liaison

D'après les (Figures. III.12, III.13, III.14), représentant les linéarisations suivant Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du AB113 pas le composite (amidon/ β -CD), il semble que le mécanisme d'adsorption du colorant est représenté par l'isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation R² le plus élevé par rapport à celui de Freundlich et Temkin

Tableau III.4 Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Temkin

Adsorbant	Langmuir			Freundlich			Temkin
	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	n	K _f	R ²	R ²
3	5.5944	0.1317	0,92231	5.8075	2.2237	0,83694	0,63195

On a n> 1 donc l'adsorption est favorable

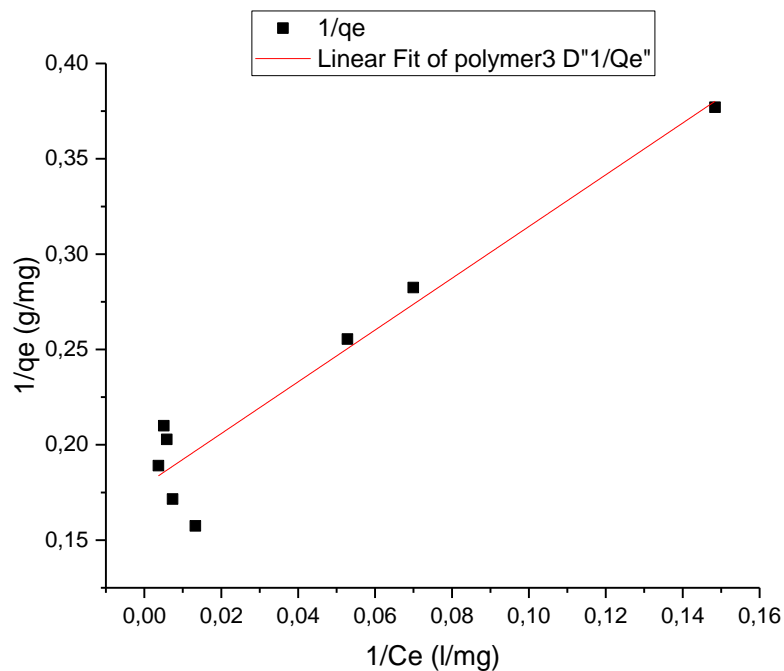


Figure. III.12 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Langmuir pH=2 ; V=20 ml ; m(adsorbant)= 70 mg ; t=60 min ; T=25°C

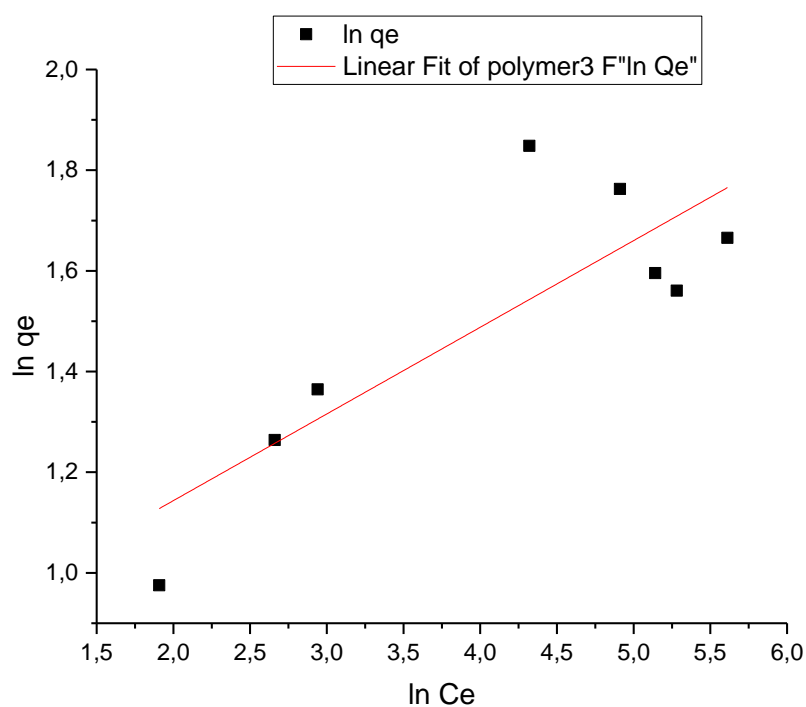


Figure. III.13 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Freundlich pH=2 ; V=20 ml ; m(adsorbant)= 70 mg ; t=60 min ; T=25°C

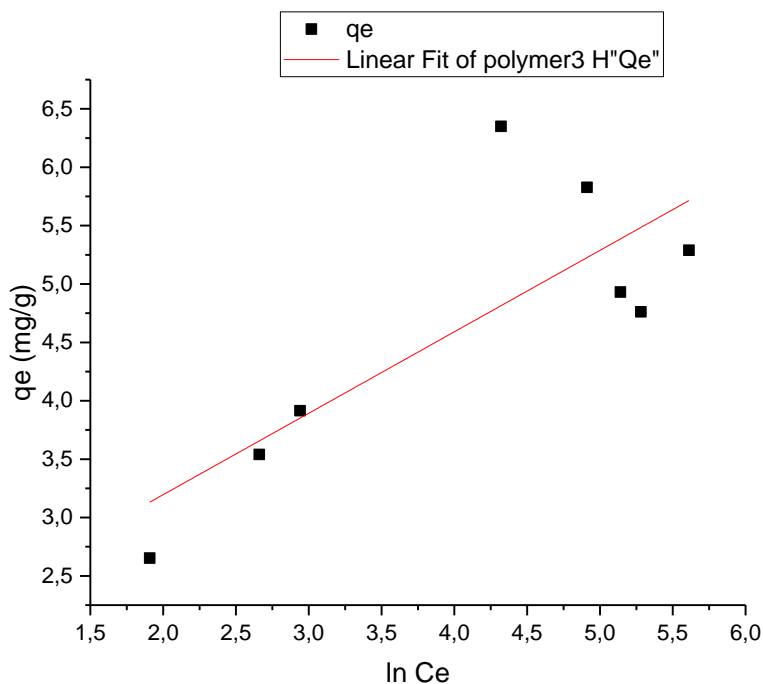


Figure. III. 14 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le composite (amidon/ β -CD) selon Temkin $pH=2$; $V=20$ ml ; $m(\text{adsorbant})= 70$ mg ; $t=60$ min ; $T=25^{\circ}C$

III.6. Effet de la température

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la température fait augmenter la diffusion des molécules d'adsorbant et provoque une meilleure capacité d'adsorption en fonction de la température.

L'effet de la température sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 3 a été étudié dans la (Figure. III.15). Quand la température de la solution augmente, la capacité d'adsorption de AB113 augmente jusqu'à atteindre une température de $50^{\circ}C$, après on aura diminution de la capacité d'adsorption au-delà de cette température.

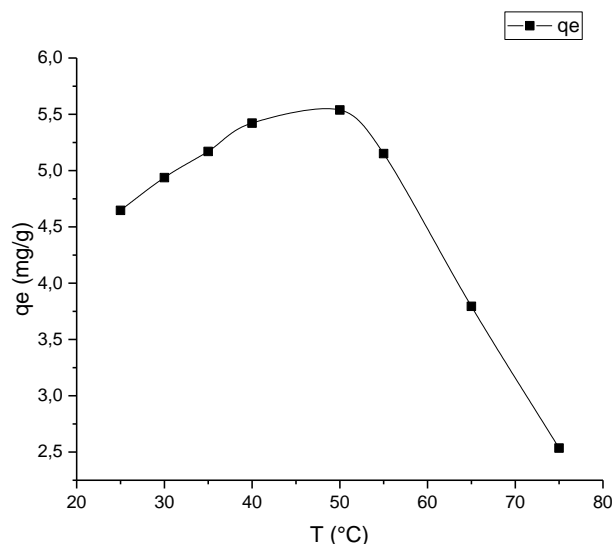


Figure. III.15 L'effet de la température sur l'adsorption du AB113 sur l'adsorbant 3
pH=5.6 ; V=20 ml ; m(adsorbant)= 70 mg ; t=60 min

La variation de l'enthalpie (ΔH) et la variation de l'entropie (ΔS) ont été calculées en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$K_C = \frac{C_e}{C_0 - C_e}$$

Où K_C est la constante d'équilibre, C_e et C_0 sont respectivement la concentration à l'équilibre et la concentration initial, T est la température en kelvin et R est la constante des gaz parfaits qui est égale à $8.3143 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Les valeurs de ΔH et de ΔS sont calculées à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe $\ln K_C$ en fonction de $(1/T)$

On donne les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption sur le (**Tableau. III. 5**) En vue de la valeur positive de l'enthalpie (ΔH), nous pouvons confirmer que l'adsorption de AB113 sur l'adsorbant 3 est une réaction endothermique à $T=25^\circ\text{C}$ jusqu'à 40°C . Par conséquent, la valeur faible de cette chaleur ($< 40 \text{ K joule/mole}$) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur positive de l'entropie nous indique que l'adsorption du colorant sur le composite est accompagnée par un désordre du milieu. De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau III.4, montrent que le processus d'adsorption du colorant sur le composite est un processus spontané.

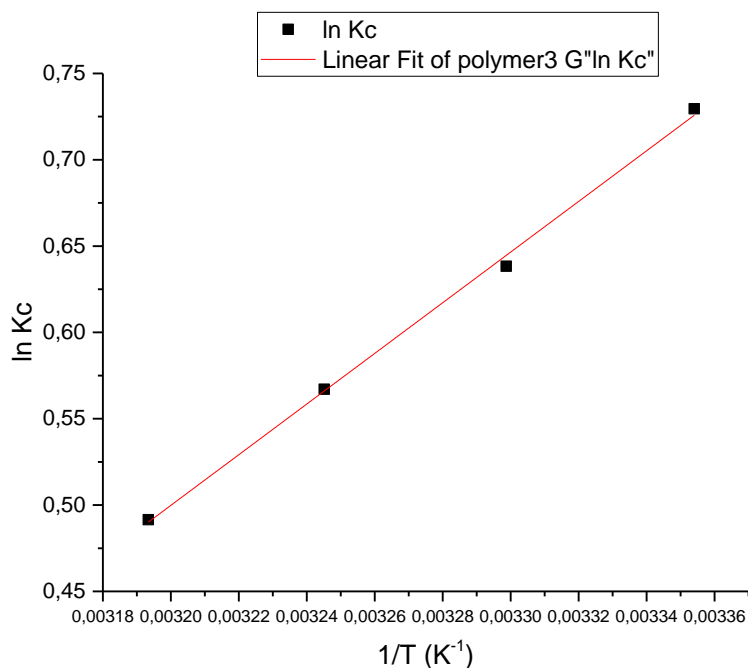


Figure. III. 16 Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du AB113 le composite (amidon/ β -CD) $T=25^{\circ}\text{C}$ à 40°C

En vue de la valeur négative de l'enthalpie (ΔH), nous pouvons confirmer que l'adsorption de AB113 sur l'adsorbant 3 est une réaction exothermique à . Par conséquent, la valeur faible de cette chaleur ($<$ de 40 K joule/mole) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur négative de l'entropie nous indique que la désorption du colorant sur le composite est accompagnée par un désordre du milieu. De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau III.5, montrent que le processus d'adsorption du colorant sur le composite est un processus spontané.

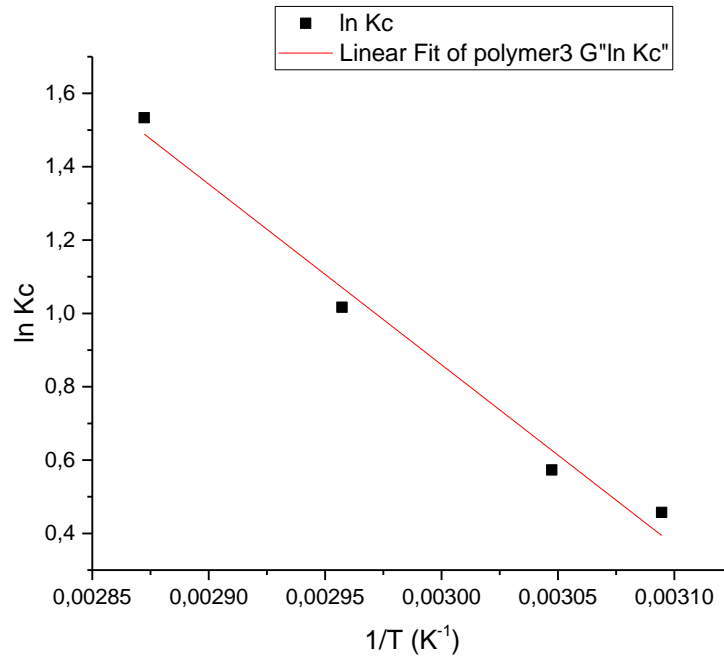


Figure. III. 17 Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du AB113 le composite (amidon/ β -CD) $T=50^{\circ}\text{C}$ à 75°C

Tableau. III. 5 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant 3

T ($^{\circ}\text{C}$)	1/T (K^{-1})	A	qe (mg/g)	Ce (mg. L^{-1})	ΔG (Joule/mole)	ΔH (Joule/mole)	ΔS (Joule/mole K)
25	0,00335	0,512	4,64697	33,73559	-1808,48289	592,445	1,88
30	0,0033	0,497	4,93753	32,71864	-1608,80681	592,445	1,88
35	0,00325	0,485	5,16998	31,90508	-1452,97519	592,445	1,88
40	0,00319	0,472	5,42179	31,02373	-1279,79869	592,445	1,88
50	0,00309	0,466	5,53801	30,61695	-1228,22349	-176,446	-0,5044
55	0,00305	0,486	5,15061	31,97288	-1563,31066	-176,446	-0,5044
65	0,00296	0,556	3,79467	36,71864	-2858,95718	-176,446	-0,5044
75	0,00287	0,621	2,53559	41,12542	-4438,55957	-176,446	-0,5044

D'après les figures obtenues ci-dessus on divisera l'effet de température en deux intervalles le premier est un phénomène d'adsorption et le second est une désorption en effet au-delà de 50°C les liaisons physiques former ont été détruites.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant AB113 sur le composite (amidon/ β -CD)

Notre étude est réalisée en trois grandes parties : Etude par spectrophotométrie UV-visible et détermination du comportement du AB113, préparation et caractérisation du composite (amidon/ β -CD) et enfin suivi des différents paramètres influençant la fixation du colorant sur nos adsorbants.

Au terme de cette investigation nous avons pu relever les constatations et conclusions suivantes :

En solution aqueuse AB113 présente deux formes, une en milieu acide la deuxième en milieu basique

Les composites (amidon/ β -CD) avec différents rapports en cyclodextrine (2%, 5%, 10% et 50%) sont préparés par le mélange physique de l'amidon avec β -CD avec HCl

Le choix s'est porté sur le composite avec le rapport (amidon/ β -CD) 10% pour les tests d'adsorption

L'influence sur l'adsorption de différents paramètres tels que l'effet de masse, l'effet du temps de contact, l'effet du pH et de la température ont été étudiés.

Les paramètres ont été optimisés pour l'obtention de la meilleure capacité d'adsorption.

La cinétique d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants à un temps de 60 minutes pour atteindre l'équilibre pour l'adsorbant 3

Les cinétiques d'adsorption sont mieux décrites par le modèle de premier ordre que celui du modèle de deuxième ordre.

Le pH du milieu n'a pas une influence notable sur le taux d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption pour l'adsorbant 3

Les valeurs de ΔH montrent que l'adsorption du AB113 sur le composite (amidon/ β -CD) a deux processus le premier est endothermique pour les valeurs positives de ΔH et le deuxième exothermique pour les valeurs négatives

Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants, encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur l'utilisation de produits naturels biodégradables dans la préservation de l'environnement.

ملخص

في هذه الدراسة المركب القائم على النشا و β -CD تم إعداده بواسطة خليط مادي من النشا و β -CD مع نسب مختلفة من (النشا/ β -CD). تمت دراسة تأثير نسب كتلة (النشا/ β -CD) على معدل امتصاص الصبغة AB113 وتبين أن الاختلاف في الكتلة الأولية من β -CD في مركب له تأثير كبير على معدل الامتصاص. اخترنا المركب 3 (50g / 10g) لدراسة المعلومات الفيزيائية التي تؤثر على الامتصاص. وقت التوازن لامتصاص AB113 على المركب (النشا/ β -CD) هو 60 دقيقة. حركية امتصاص صبغة يتبع نظام النموذج الأول والأيسوثرم الامتصاص يوصف بشكل جيد للغاية من النموذج Langmuir. دراسة تأثير درجة الحرارة للمركب (النشا/ β -CD) على معدل امتصاص تشير إلى أن التفاعل ماص للحرارة من 25 درجة مئوية إلى 50 درجة مئوية، فوق هذه الدرجة معدلات امتصاص تشير إلى أن رد الفعل طارد للحرارة مع ظاهرة الامتزاز. تظهر قيم الطاقة الحرة أن طبيعة الامتصاص هو نوع physisorption. **كلمات مفتاحية:** نشاء، خليط مادي، β -CD، المركب (النشا/ β -CD)، الصبغة AB113، الامتصاص

Résumé

Dans cette étude, des composites à base d'amidon et de β -CD ont été préparés par le mélange physique d'amidon et de β -CD avec différents rapports massiques (amidon/ β -CD). L'influence des rapports massiques (amidon/ β -CD) sur le taux d'adsorption du colorant AB113 a été étudiée et a montré que la variation de la masse initiale de β -CD dans le composite a un effet notable sur le taux d'adsorption. Nous avons choisi l'adsorbant 3 (50g/10g) pour étudier les paramètres physicochimiques influençant sur l'adsorption. Le temps d'équilibre de l'adsorption du AB113 sur le composite (amidon/ β -CD) est de 60 minutes. La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo premier ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrit par le modèle de Langmuir pour le composite (amidon/ β -CD). L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est endothermique de 25°C à 50°C avec un désordre du milieu, or delà de cette température les taux d'adsorption indiquent que la réaction est exothermique avec un phénomène de désorption. Les valeurs de l'énergie libre montrent que la nature de l'adsorption est de type physisorption.

Mots clés : Amidon de maïs, mélange physique, β -CD, composite (amidon/ β -CD), colorant AB113, adsorption

Abstract

In this study, composites based of starch and β -CD were prepared by physical mixture of starch and β -CD with different mass ratio (starch / β -CD). The influence of the mass ratios (starch / β -CD) on the rate of adsorption of dye AB113 was studied and it was shown that the variation of the initial mass of β -CD in the composite has a significant effect on the rate adsorption. We chose the adsorbent 3 (50g / 10g) to study the physicochemical parameters of adsorption. The equilibrium time for adsorption of AB113 on the composite (starch / β -CD) is 60 minutes. The kinetics of dye adsorption follows the pseudo first order model and the adsorption isotherm is very well described by the Langmuir model for the composite (starch / β -CD). The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is endothermic from 25 ° C to 50 ° C with a medium or disorder, above this temperature the adsorption rates indicate that the reaction is exothermic with a desorption phenomenon. The numerical values of sorption free energy indicated physical adsorption.

Keywords: Corn starch, physical mixture, β -CD, composite (starch / β -CD), dye AB113, adsorption