

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'ingénieur

Mémoire

Présentée par :Laouzai Safia et Brinis Hassina

En vue de l'obtention du diplôme de **Master2** en :

Filière : Génie des procédés

Option : génie des Polymères

Thème :

**Elaboration d'un film d'amidon et l'étude de leur utilisation dans
l'élimination des colorants et des produits aromatique**

Devant le jury composé de :

M^r Hachemi	professeure	UMBB	president
M^{me} Boumerdassi.K	M.C.B	UMBB	Encadreur
M^{me} Aissat	M.C.B	UMBB	Examineur

Année Universitaire 2017/2018

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LRME de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'Université de Boumerdès, pour l'obtention du diplôme de master2, spécialité polymères et composites.

Nous commençons par remercier le dieu, pour nous avoir donné la santé, la force et le courage afin de pouvoir mener à terme ce travail.

Tout d'abord, un grand merci est adressé à notre promotrice madame K.BOUMERDASSI pour nous avoir fait confiance en acceptant de nous encadrés, et pour sa disponibilité.

Un grand merci aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre travail.

Un grand merci à toute l'équipe du Laboratoire LRME pour leur aide et assistance.

Nous tenons à remercier toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicaces

Des profond de mon cœur ; je dédie ce travail a tous ce que me sont chers

A mon très cher père

Ce travail est dédie a mon père ,qui a veille tout au long de ma vie a m'encourager , a me donner l'aide et a me protéger, que ce travail puisse être le résultat de tes efforts et de tes sacrifices ,et que dieu te garde et te procure santé ,bonheur et longue vie.

A ma très cher mère

Pour ces sacrifices et son amour infini a celle qui ma tout donnée sans rien en retour , qui n'as pas cassé de m'encourage et prier pour moi ,puisse dieu le tout puissant te préserve et l'accorde santé, bonheur et longue vie.

A mes chers sœur (Mariem ,Fatima)et frères(Abd elfetah et sa femme ,Mohamed djilali ,Abd elmalk, Brahim, Amar)

A mon binôme briis hassina et tout le groupe de m poly 16

A tous les travailleur de laboratoire de recherche LRME

Dédicaces

Des profond de mon cœur ;je dédie ce travail a tous ce que me sont chers

A mon très cher père

Ce travail est dédie a mon père ,qui a veille tout au long de ma vie a m'encourager , a me donner l'aide et a me protéger, que ce travail puisse être le résultat de tes efforts et de tes sacrifices ,et que dieu te garde et te procure santé ,bonheur et longue vie.

A ma très chère mère

Pour ces sacrifices et son amour infini a celle qui ma tout donnée sans rien en retour , qui n'as pas cassé de m'encourage et prier pour moi ,puisse dieu le tout puissant te préserve et l'accorde santé, bonheur et longue vie.

A mes chers frères(Mounir,Mouhamed,ounes) et ma sœurs(Karima)

A mon binôme laouzai safia et tout le groupe de m poly 16

A tous les travailleur de laboratoire de recherche LRME

RESUME

Ce travail est consacré à la modification de l'amidon par greffage, en vue de l'obtention d'un film sans l'utilisation de plastifiant, leur conférer des nouvelles propriétés d'absorbantes, et d'un autre coté de leur attribuer de nouvelles propriétés adsorbants pour l'utilisation dans l'élimination des colorants et des composés organiques de l'eau polluée.

Le greffage a été confirmé par l'analyse FTIR. La capacité d'absorption des échantillons modifiés a été nettement améliorée.

L'application de ce matériau dans l'adsorption des colorants (anionique et cationique) et des composés organiques (phénol) à différents pH a montré des résultats encourageants pour leur utilisation dans la décoloration des effluents industriels.

Abstract

This work is devoted to the modification of the starch by grafting, in order to obtain a film without the use of plasticizer, to give them new absorbent properties, and on the other hand to give them new adsorbent properties for use in the removal of dyes and organic compounds from polluted water.

The grafting was confirmed by the FTIR analysis. The absorption capacity of the modified samples has been significantly improved.

The application of this material in the adsorption of dyes (anionic and cationic) and organic compounds (phenol) at different pH levels have shown encouraging results for their use in the discoloration of industrial effluents.

المخلص:

هذا العمل مخصص لتعديل النشا عن طريق التطعيم ، من أجل الحصول على فيلم دون استخدام الملدنات لمنحهم خصائص ماصة جديدة ، ومن ناحية أخرى لمنحهم خصائص ماصة جديدة للاستخدام في إزالة الأصباغ والمركبات العضوية من المياه الملوثة.

تم تحسين قدرة امتصاص العينات المعدلة بشكل ملحوظ. FTIR تم تأكيد التطعيم بواسطة تحليل

وقد أظهر تطبيق هذه المادة في امتزاز الأصباغ (الأيونية والموجات الكاثيونية) والمركبات العضوية (الفينول) في مستويات مختلفة من درجة الحموضة نتائج مشجعة لاستخدامها في تلون النفايات الصناعية السائلة.

Sommaire

1) Liste des abréviations	i
2) Résumé.....	ii
3) Abstract.....	iii
3) Résumé en Arabe.....	iv
4) Introduction générale.....	V

Chapitre I : Etude bibliographique

I.Introduction :.....	1
I.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET MORPHOLOGIE DE L'AMIDON	1
I.1.1. L'amidon natif:.....	1
I.1.1.1. Amylose	2
I.1.1.2. L'amylopectine	2
I.2. Structure cristalline des amidons.....	3
I.2.1. Le grain d'amidon :.....	3
I.2.1.1. Zone cristalline:	4
I.2.1.2. Zone amorphe:	5
I.2.3. Morphologie des granules d'amidon.....	6
I.2.3.1. Transition vitreuse (Tg) :.....	6
I.1.3.2. Fusion	6
I.1.3.3. Décomplexation	7
I.1.4. Propriétés physico-chimiques	7
I.1.4.1. Propriétés physiques :.....	7
I.1.4.2. Propriétés chimiques :.....	7
I.1.5. Les transformations de l'amidon.....	8
I.1.5.1. La sorption et la gélatinisation	8
I.1.6.1.1. Hydrolyse acide :	9
I.1.7. Le greffage de l'amidon.....	10
I.1.7.1. Mécanisme et procédés de greffage :.....	11
I.1.7.1.1. Mécanisme de la polymérisation radicalaire :	11
I.1.7.1.2. Les procédée de polymérisation radicalaire	12
a) La polymérisation en solution:.....	12
b) La polymérisation en suspension :.....	12
II.1. L'adsorption.....	12
II.1.2. Types d'adsorption :.....	13

II.1.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	13
.1.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	13

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. MATERIEL ET METHODES	14
II.1.1. Produits et Réactifs	14
II.1.2. Préparation de l'amidon hydrolysé	14
II.1.3. Réaction de greffage et élaboration des films	15
II.2.Caractérisation par Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR):	17
II.2.1.Principe.....	17
II.2.2.2. Equipement :	17
II.3.Mesure du gonflement des matériaux.....	18
II.4. Mesure d'adsorption	18
A -Le colorant cationique (basique):	18
B-Le colorant anionique (acide):	19
II.5.Le polluant organique phénolique	19
II.6. Adsorption des colorants	19
II.7. Adsorption de polluant organique	20
II.8.Modélisation des isothermes d'adsorption	21
a-Modèle de Langmuir	21
b- Modèle de Freundlich	22

Chapitre III : Résultat et discussions

III.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier	24
III.1.1.Analyse de l'amidon natif :	24
III.1.2. Analyse de l'acrylamide.....	24
III.1.2.1. le greffage de l'amidon par le bis-acrylamide	25
III.2.Etude du gonflement des films :	26
III.4.Adsorption des colorants	27
III.4.1. Adsorption du Méthyle orange	27
III.4.2.Adsorption du Bleu de Méthylène	30
III.5.Adsorption des composés aromatiques.....	35
Conclusion	40

Liste des figures

Figure I.1: Motifs structuraux de base de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b)	1
Figure I.2: Structure chimique de l'amylose [12].	2
Figure I.3: Structure chimique de l'amylopectine [12].....	3
Figure I.4: Représentation de la maille cristalline d'amidon (a) de type A (b) de type B.....	4
Figure I.5 : Diffractogrammes des deux allomorphes A et B [16]	5
Figure I.6 : Représentation du modèle « micelle frangée » [18].....	6
Figure II.1 : Amidon hydrolysé 2	
Figure II.2: dispositif de Réaction de greffage.....	3
Figure II.3 : film d'amidon greffé en présence de bis acrylamide (D)	3
Figure II.4 : Formule semi détaillée du Bleu de méthylène	5
Figure III.1: Spectre FT-IR de l'amidon natif (A)	24
Figure III.2 : Spectre FT-IR de l'acrylamide (C)	25
Figure III.3: Spectre FT- IR de l'amidon greffé par le bis-acrylamide (D).	26
Figure .III.4: Gonflement d'amidon greffé et d'amidon natif dans l'eau distillé	27
Figure III.5: Gonflement d'amidon greffé et d'amidon natif dans la solution saline (NaCl à 0,9%).....	27
figure.III.6.Equilibre d'adsorption de méthyle orange sur le film d'amidon-g-bis-acrylamide	28
Figure.III.7.Equilibre d'adsorption de méthyle orange sur l'amidon natif.....	29
Figure.III.8 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle orange par le film d'amidon greffé.....	29
Figure.III.10 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange par le film d'amidon greffé.....	31
Figure.III.12 : équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur l'amidon natif	32
Figure.III.13 : Equilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le film amidon-g-bis-acrylamide	32
Figure.III.14 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu méthylène par le film amidon-g-bis-acrylamide.....	34
Figure III.15.L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu méthylène l'amidon natif	34
Figure.III.16.L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu méthylène par le film amidon-g-bis-acrylamide.....	35

Figure.III.17 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu méthylène sur l'amidon natif	36
figure.III.18.Equilibre d'adsorption de phénol sur le film d'amidon-g-bis-acrylamide	38
Figure.III.19 : L'equilibre d'adsorption de phénol sur la poudre d'amidon natif	38
Figure.III.20 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol par le film amidon-g-bis-acrylamide	39
Figure III.21.L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol par l'amidon natif	39
Figure.III.22 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol par le film amidon-g-bis-acrylamide	40

Liste des abréviations

TF-IR : Infrarouge à transformé de Fourier.

Tg : Température de transition vitreuse.

HCl : acide chlorhydrique.

H₂SO₄ : acide sulfurique.

NaOH : hydroxyde de sodium.

Bis-acrylamide : N,N-méthylène Bis(acrylamide).

Amidon-g-acrylamide : amidon greffé par l'acrylamide, copolymère greffé.

Introduction général

L'amidon est la substance de réserve la plus répandue, après la cellulose, chez les végétaux supérieurs synthétisés à partir de l'énergie solaire. Il est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 à 70%), les tubercules (60 à 90%), les légumineuses (25 à 50%) et dans certains fruits [1]. L'amidon est un polysaccharide naturel qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires. Il présente une structure semi-cristalline, et l'hydrolyse acide des grains natifs permet d'obtenir un résidu insoluble très cristallin [2].

Les applications de l'amidon sont diverses et variées dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires: la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc... Il est devenu également durant les dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biodégradables. Il y a une vingtaine d'années, des matériaux à base d'amidon ont été introduits sur le marché, mais de par le contexte politique et économique non favorable ainsi que leurs trop faibles propriétés, ils n'ont pas réussi à s'établir à l'échelle commerciale. L'amidon peut être transformé physiquement par l'intermédiaire des traitements qui utilisent la pression, la température, le cisaillement comme outils d'action pour donner des propriétés totalement différentes de celles présentes à l'état natif [1].

Le greffage est l'une des méthodes chimiques appliquées pour l'amélioration des propriétés de l'amidon. Cependant, beaucoup d'attention a été faite dans la synthèse et l'étude des conditions de la réaction pour greffer l'amidon avec une variété de monomères tels que l'acrylamide [3-6], méthacrylamide [7], acrylonitrile et méthacrylnitrile [8].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption

Le premier objectif de cette mémoire a donc été l'obtention d'un film d'amidon sans l'utilisation de plastifiant. Pour se faire, nous avons greffé l'amidon hydrolysé par l'acrylamide en présence d'un agent de réticulation (bis acrylamide), en absence de l'agent de réticulation, les films sont très rigides et cassants. Le greffage réussie davantage avec un amidon hydrolysé [ma thèse] .

Le deuxième objectif de cette mémoire consiste l'étude d'utilisation des films d'amidon greffé dans l'élimination des colorants et des produits aromatiques.

Ce document contient une introduction générale, trois chapitres suivis de références bibliographiques et une conclusion générale.

L'introduction générale doit comporter l'état de l'art, l'exposé des motifs puis les objectifs du travail.

Le premier chapitre comporte une étude bibliographique; ou on a présenté une étude générale sur l'amidon et l'adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons la méthodologie de travail et les différentes techniques d'analyse utilisées.

Le troisième chapitre quant à lui, exposera les résultats significatifs obtenus et leur discussion.

Enfin, dans la conclusion générale seront résumés les principaux résultats.

Introduction :

Dans ce chapitre nous présente une étude bibliographique sur l'élaboration Des films d'amidon et l'adsorption des colorants et l'absorption.

I.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET MORPHOLOGIE DE L'AMIDON

I.1.1. L'amidon natif:

L'amidon a la même formule brute que la cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, mais il possède la particularité d'être constitué de deux chaînes polysaccharidiques : l'amylose et l'amylopectine.

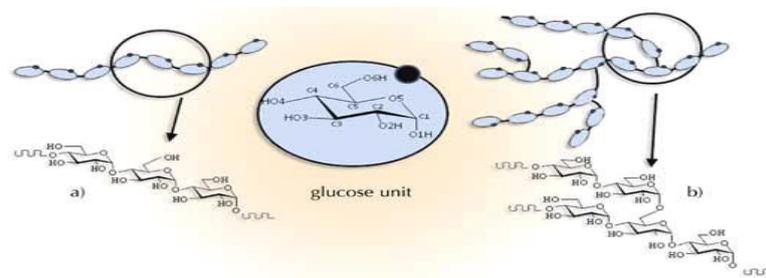


Figure I.1: Motifs structuraux de base de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b)

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. Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des polyholosides (98 à 99 %), la fraction non glucidique (1 à 2 %) étant donc minoritaire [11].

Les produits à base d'amidon sont tous très hydrophiles. Certaines propriétés telles que les propriétés mécaniques varient avec l'humidité relative. L'utilisation d'amidon modifié peut permettre de donner un caractère plus hydrophobe à ces matériaux.

L'amidon possède des caractéristiques intrinsèques faibles : fort caractère hydrophile, vieillissement particulier et propriétés mécaniques faibles en fonction de la teneur en eau [1].

I.1.1.1. Amylose

L'amylose (figure I.2) représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses.

La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique. Sa masse molaire moyenne est de 105 à 106 g.mol⁻¹. L'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, la complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique. L'étude du comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montre que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et ne présente pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre [12].

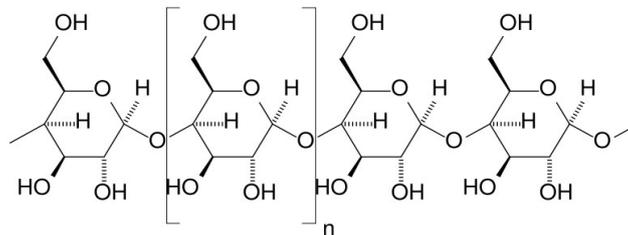


Figure I.2: Structure chimique de l'amylose [12].

I.1.1.2. L'amylopectine

L'amylopectine (figure I.3) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 107 et 108 g.mol⁻¹ dépendent de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses qui lui donnent sa structure ramifiée. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes reliées entre elles par des chaînes plus longues (figure I.3). Les chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne.

Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes: ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules, de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [12].

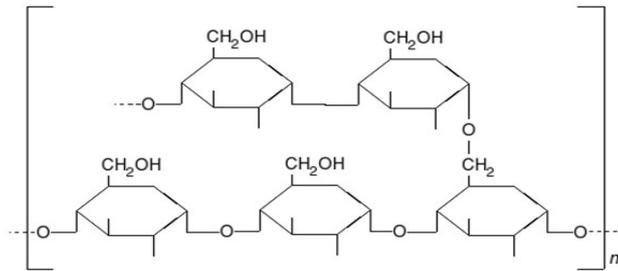


Figure I.3: Structure chimique de l'amylopectine [12].

I.2. Structure cristalline des amidons

I.2.1. Le grain d'amidon :

L'amidon se trouve dans la nature sous forme de particules (granule) et à une structure semi-cristalline, par l'alternance de zones amorphes et de zones semi-cristallines, on obtient une structure multi-concentrique autour d'une zone centrale (le hile). Les lamelles semi-cristallines sont constituées d'une alternance de lamelles cristallines, composées principalement par la structure en hélice double gauche des chaînes courtes (type A) de l'amylopectine, et de lamelles amorphes composées majoritairement par les zones de branchement des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose [13].

Dépendant de l'origine botanique de l'amidon, le taux de cristallinité peut varier de 20 à 45%. Il possède plusieurs allomorphes : une structure monoclinique de type A, une structure orthogonale de type B et une structure de type C. Les structures de type A et B sont illustrées sur la figure I.4 a (type A) et A.5b (type B). Les points noirs représentent les molécules d'eau et les pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Des interactions de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes permettent de stabiliser la structure. Comme l'indique la figure I.4, l'eau intervient également dans la structure cristalline. La formation de la structure A ou de la structure B, dépend essentiellement de la proportion d'eau et de la taille des chaînes. En effet la structure de type A est formée à partir de chaînes courtes alors que celle de type B est formée à partir de chaînes plus longues. Dans les granules d'amidon de type C, les cristallites de type B se retrouvent dans la partie interne des granules, alors que les cristallites de type A se retrouvent dans la partie externe [14].

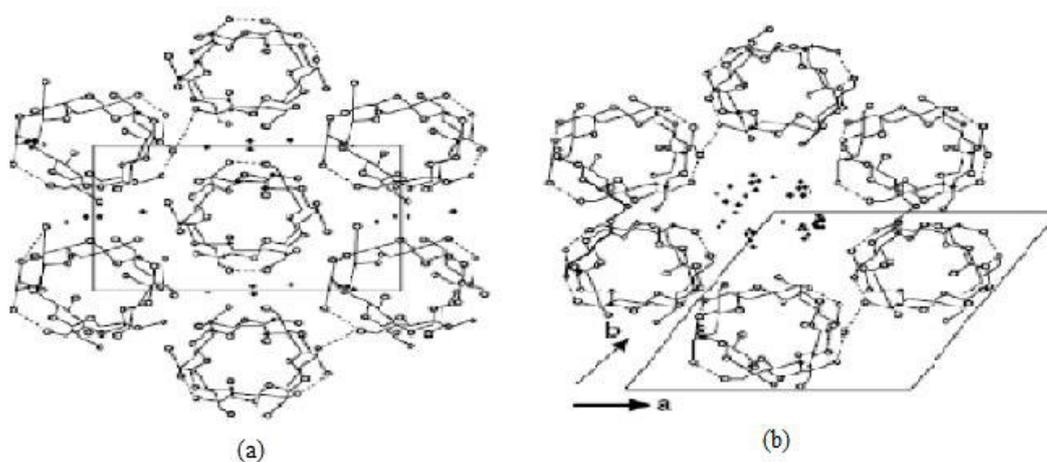


Figure I.4: Représentation de la maille cristalline d'amidon (a) de type A (b) de type B

I.2.1.1. Zone cristalline:

La zone cristalline est quasi exclusivement constituée d'amylopectine mais il en existe plusieurs formes. La diffraction des rayons X montre l'existence de 4 allomorphes A, B, C et V, la structure V étant issue de la complexation par l'amylose de molécules hydrophobes telles que le butanol, l'iode ou le thymol. Le type A est caractéristique des amidons de céréales tandis que le type B est plutôt caractéristique des amidons de tubercules, d'amidons rétrogradés ou de céréales riches en amylose [15]. Le type C est quant à lui caractéristique des légumineuses et son diffractogramme correspond au mélange des cristallites A et B.

Les chaînes linéaires d' α -D-glucose s'organisent sous forme de doubles hélices comptant 6 unités anhydroglucoses par tour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas dans l'axe de l'hélice. En fait les deux allomorphes A et B ne diffèrent que par leur agencement au sein de la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique ($a = 2,124$ nm, $b = 1,172$ nm, $c = 1,069$ nm, $\gamma = 123^\circ$) tandis que le type B correspond à une maille hexagonale ($a = b = 1,85$ nm, $c = 1,4$ nm). Une autre différence majeure entre ces deux formes est la quantité d'eau que la maille contient.

En effet, dans une maille monoclinique d'amidon, 4 molécules d'eau sont fixées tandis qu'une maille hexagonale en compte 36. Ainsi, une forte humidité et une température basse engendrent principalement la formation de l'allomorphe B. Au contraire dans le cas de la

pousse d'un cultivar à une température élevée et une humidité relative faible, l'allomorphe A est majoritairement synthétisé [16].

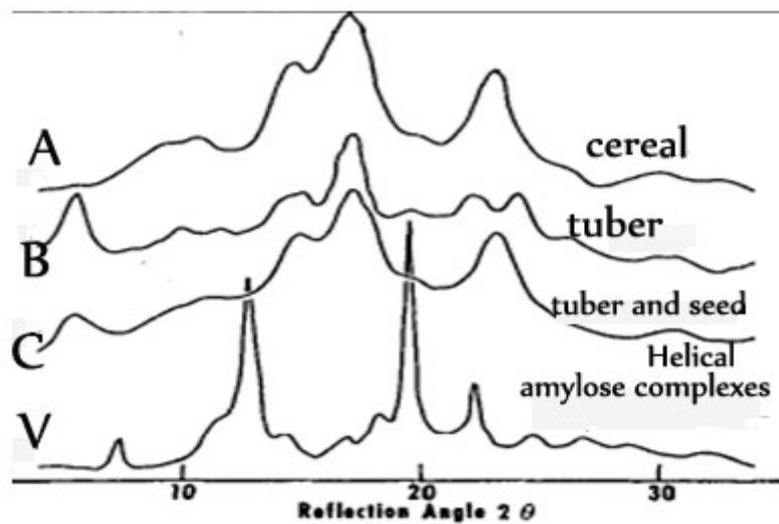


Figure I.5 : Diffractogrammes des deux allomorphes A et B [16]

I.2.1.2. Zone amorphe:

Il n'existe pas de limite bien marquée entre les zones cristallines et amorphes car des macromolécules participent alternativement aux deux phases. La proportion de la zone amorphe au sein du grain est mal connue et dépend de l'origine botanique et de la quantité d'eau au sein du grain [17].

Les zones où les molécules d'amylopectine sont assemblées constituent les lamelles cristallines. Les cristallites sont séparées par des zones amorphes. Les zones où l'amylose est plus abondante constituent les lamelles amorphes. Le réseau peut être schématisé par le modèle de la « micelle frangée » [18].

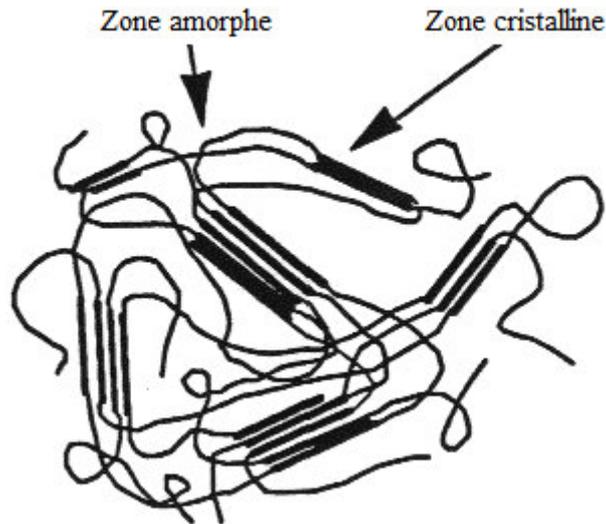


Figure I.6 : Représentation du modèle « micelle frangée » [18].

I.2.3. Morphologie des granules d'amidon

L'amidon manifeste trois niveaux de transitions :

La première touche la zone amorphe des granules (transition vitreuse T_g).

La seconde la zone cristalline (fusion).

La troisième, le complexe amylose- lipides (décomplexation).

I.2.3.1. Transition vitreuse (T_g) :

Lorsque la température s'élève, la phase amorphe passe à l'état caoutchoutique tandis que, ultérieurement, la phase cristalline fond. Lorsque la teneur en eau est inférieure à 30%, T_g diminue avec l'accroissement de la teneur en eau. L'eau augmente la mobilité des segments de chaînes dans les zones amorphes et diminue la viscosité locale. A des teneurs en eau supérieures à 22%, la température de transition vitreuse de l'amidon apparaît à des températures proches de l'ambiante. Pour une teneur en eau proche de 30%, T_g est de l'ordre de -10°C . Pour l'amidon sec cette température est de l'ordre de 130°C . T_g dépend également du degré de cristallinité des granules : elle augmente si les granules sont plus cristallisés [18].

I.1.3.2. Fusion

La fusion de la phase cristalline se produit, ensuite, à des températures plus élevées.

I.1.3.3. Décomplexation

Lorsque l'amidon contient des lipides une troisième transition, à des températures élevées (dépassant 110°C) est observée. Elle est réversible et correspond à la dissociation des complexes formés entre l'amylose et les lipides.

I.1.4. Propriétés physico-chimiques

I.1.4.1. 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 s'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 [19].

I.1.4.2. 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 la température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes [19].

Tableau I.1 : Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon [20]

Amidon	Amylose (%ms)	Lipides (%ms)	Protéines (%ms)	Minéraux (%ms)	Cristallinité (%)	Teneur en eau (%)
Blé	26-27	0.63	0.30	0.10	36	13

Maïs	26-28	0.63	0.30	0.10	39	12-13
Maïs cireux	<1	0.23	0.10	0.10	39	-
Amylomaïs	52-80	1.11	0.50	0.20	19	-
Pomme de terre	20-24	0.03	0.05	0.30	0.25	18-19

I.1.5. Les transformations de l'amidon

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. D'une façon générale, l'amidon absorbe très peu d'eau à la température ambiante, et son pouvoir gonflant est également faible. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs [21].

I.1.5.1. La sorption et la gélatinisation

Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau, par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, sur les groupements hydroxyles de l'amidon. Dès le commencement de l'adsorption, les molécules d'eau rompent les liaisons existantes entre les groupes hydroxyles présents sur les chaînes d'amidon, établissant ainsi un pontage par des liaisons hydrogènes ayant pour effet une dilatation du réseau macromoléculaire [21].

-La gélatinisation est un terme employé pour décrire les changements irréversibles qui accompagnent la destruction de la structure du granule d'amidon. Xie et al [22] ont proposé plusieurs étapes pour le phénomène de gélatinisation : La diffusion du plastifiant : en présence de cisaillement et de chauffage, le plastifiant entre dans les granules, occupant les espaces vides et les zones peu denses (amorphes), sans casser les liaisons hydrogènes entre couches.

-L'amylose s'infiltré dans le plastifiant : les chaînes d'amylose commencent à bouger et s'extirpent du granule par diffusion.

-Le gonflement du grain: après la migration des chaînes d'amylose dans le plastifiant, le granule commence à gonfler et à perdre la biréfringence. Cela va entraîner la création d'espace nécessaire pour la fusion de la partie cristalline et l'augmentation de l'entropie du système.

-La fusion de la cristallinité: les doubles hélices de l'amylopectine se désenroulent, évoluant d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe analogue à celle de l'amylose.

-La plastification ou gélation: les chaînes libérées d'amylose ou d'amylopectine commencent à former de nouvelles liaisons hydrogènes, formant un nouveau réseau de polymère.

I.1.6.1.1. Hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide est une modification chimique de l'amidon qui permet d'améliorer sa solubilité à faible température. Elle conduit à une réduction de la masse moléculaire et permet de réduire la viscosité à chaud des empois d'amidon permettant leur utilisation à des concentrations plus élevées. Ce traitement affaiblit la structure granulaire et rend les grains d'amidon soluble dans l'eau froide pour les traitements les plus poussés.

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide d'un polysaccharide est le mécanisme de « l'ion cyclique » au cours duquel a lieu la scission d'une liaison glycosidique suite à la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique. Généralement, l'hydrolyse acide est réalisée à des concentrations élevées en amidon (30-36 % d'amidon) à des températures 40-46 °C avec 8 % d'acide chlorhydrique ou 15 % d'acide sulfurique sur une durée variant de 30 min à plusieurs heures [26]. Lorsque la viscosité (ou fluidité) ou degré de conversion voulu est atteint, la solution est neutralisée et les grains d'amidon sont lavés.

L'hydrolyse acide ne s'effectuerait pas de manière aléatoire. Elle aurait lieu préférentiellement au niveau des liaisons terminales des chaînes, en particulier pour celles adjacentes aux unités des extrémités non réductrices [27]. Les cinétiques d'hydrolyse peuvent être décomposées en deux distinctes qui caractérisent l'action de l'acide sur deux fractions différentes. La première phase correspondrait à l'hydrolyse rapide de la fraction la plus amorphe de l'amidon. La seconde, beaucoup plus lente, correspondrait à l'hydrolyse de la partie cristalline et d'une amorphe plus dense située au voisinage des «cristallites» de l'amidon.

La dégradation des grains d'amidon dépend de nombreux facteurs. Elle dépend tout d'abord de l'origine botanique de l'amidon, c'est-à-dire du type cristallin, de la morphologie des grains d'amidon (forme, taille, état de surface) et du rapport amylose/amylopectine. Elle dépend également des paramètres propres à l'hydrolyse acide, à savoir le type d'acide, la concentration en acide, la concentration en amidon, la température, la durée de l'hydrolyse et l'agitation [28].

I.1.7. Le greffage de l'amidon

La méthode la plus courante pour synthétiser des copolymères greffés d'amidon est la formation de sites actifs tels que des radicaux libres ou des ions à une certaine position sur le squelette de molécules de polymère. La copolymérisation par greffage des monomères acryliques sur des polymères naturels est presque exclusivement effectuée par polymérisation radicalaire. Selon Fanta et Bagley [29], une polymérisation anionique a été étudiée mais n'a pas été considéré succès car seulement de courtes chaînes de polymère greffés ont été trouvées.

Il existe deux méthodes différentes à générer des radicaux libres sur le squelette de l'amidon [30-32]. Le plus commun est une initiation chimique, par le système d'ions cérique (Ce^{4+} / nitrate de cérium et d'ammonium) [33-36], Persulfate d'ammonium ou de potassium [37, 38], réactif Fentons ($Fe^{2+} + H_2O_2$) [39,40], Manganèse (Mn^{4+}) [41], Moins commun est la création de radicaux par irradiation de l'amidon avec des faisceaux d'électrons [42], rayons UV[43], des rayons gamma [44, 45] ou micro-ondes [46, 47]. Parmi les initiateurs chimiques on suppose généralement que l'ion cérique est l'initiateur le plus sélective car il réagit directement avec les squelettes d'amidon, créant des radicaux à l'endroit où ils peuvent efficacement démarrer une fixation de polymère greffé [35]. Cependant, il est un réactif coûteux, de sorte qu'il ne serait pas très approprié pour des applications à l'échelle industrielle. Le même argument vaut pour l'irradiation, en dehors des questions techniques et de sécurités associées à la radiation.

I.1.7.1. Mécanisme et procédés de greffage :

I.1.7.1.1. Mécanisme de la polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire comprend trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

L'amorçage :

Les amorceurs principaux d'une polymérisation radicalaire sont les peroxydes ou les diazènes qui sont thermiquement décomposable pour donner les radicaux .



Ces radicaux sont ajoutés aux molécules de monomères pour former les centres actifs



La propagation :

La propagation est l'étape principale de la polymérisation dans laquelle les monomères s'ajoutent successivement sur les centres actifs.



La terminaison:



Selon les conditions expérimentales peut se faire selon deux voies :

Formation des homopolymères :



I.1.7.1.2. Les procédée de polymérisation radicalaire

a) La polymérisation en solution:

Dans la polymérisation en solution les monomères sont dissous dans l'eau (ou bien dans un autre solvant commun au monomère et au polymère) à une concentration variant 10-70 % en présence des amorceurs radicalaires.

L'utilisation de la polymérisation en solution est très répandue. Car le polymère obtenu à un poids moléculaire élevé. Comme la polymérisation en solution est une réaction exothermique. Il est nécessaire de contrôler le taux de conversion du monomère en polymère pour cela il faut éviter que le mélange réactionnel devienne trop visqueux.

b) La polymérisation en suspension :

La polymérisation en suspension est un procédé hétérogène permettant la production de polymères commerciaux tels que, le PVC, le polystyrène, les copolymères styrène-acrylonitrile et les polymères absorbants. La polymérisation en suspension est également connue comme la polymérisation des perles parce que des particules douces et sphériques produites sont suspendues dans une phase aqueuse. L'avantage de cette polymérisation est de produire des polymères de plus grand degré de pureté qui peuvent être facilement séparés du milieu aqueux par filtration ou centrifugation. Dans ce processus, le monomère se présente sous forme de gouttelettes dans une phase aqueuse. La polymérisation a lieu dans les gouttelettes.

II.1. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [26].

II.1.2. Types d'adsorption :

II.1.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) : La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules

adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [37]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [14].

Π.1.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption) : L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [38]. La physisorption est rapide et réversible.

Π.1.2.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [39,40]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les **produits adsorbés** : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains.

Le transfert de la matière externe : dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

II.1. MATERIEL ET METHODES

II.1.1. Produits et Réactifs

Nous allons présenter dans le tableau ci-après, l'ensemble des produits utilisés pour le greffage de l'amidon,

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés

Produits	Propriétés	Source
NaOH	M = 40g/mol, C = 98%	PROLABO
H ₂ SO ₄	M = 98.07g/mol	PROLABO
HCl	C = 37%, d = 1.18	PROLABO
Amidon soluble	Amidon de Mais	Sigma-Aldrich
Acrylamide	M = 71.08 g /mol	BIOCHEM(chemopharma)
N,N-méthylène Bis(acrylamide)	M = 156 g/mol	ALDRICH BIOCHEM(chemopharma)
Persulfate de potassium (K ₂ SO ₃)	M = 270.322g/mol C = 96% d = 0.803g /ml	Sigma-Aldrich
Ethanol	M = 84.01g /mol	
Carbonate de sodium	M = 105.988g/mol	BIOCHEM(chemopharma)

II.1.2. Préparation de l'amidon hydrolysé

En premier lieu, on met une masse d'amidon dans une solution de HCl et on la laisse sous agitation à 60°C pendant 1h. L'action suivante est de faire précipiter l'amidon dans l'alcool éthylique et le neutraliser dans le carbonate de sodium puis le laver avec de l'eau distillée et le filtrer à plusieurs reprises.



Figure II.1 : Amidon hydrolysé.

II.1.3. Réaction de greffage et élaboration des films

Le greffage est une réaction chimique qui consiste à greffer l'acrylamide sur l'amidon hydrolysé. Cette étape permet d'obtenir un nouveau produit à base d'amidon. En l'absence de greffage, on parlera plutôt de «l'amidon déstructuré».

Les films sont préparés par casting ou méthode de coulée-évaporation du solvant. Cette méthode est basée sur le séchage de la solution filmogène. Elle comprend la solubilisation, la coulée et le séchage. La première étape consiste à préparer une solution filmogène par dissolution d'un biopolymère dans un solvant approprié tel que l'eau, l'alcool, ou un solvant organique. La solution est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures élevées.

Un mélange constitué de l'amidon hydrolysé, d'acrylamide, bis acrylamide, Persulfate de potassium (KPS) et d'eau distillée. La solution est mise dans un ballon tricol, placé dans un bain Marie chauffé à 40°C et barboté avec l'azote pendant 15 minute pour éliminer l'oxygène du milieu et on le laisse sous agitation à $t = 40- 50\text{ C}^\circ$ pendant 1h.

Enfin, On ajoute quelques gouttes d'une solution diluée de NaOH (0.1N) pour diminuer la viscosité de la suspension. On verse cette dernière dans des boites de pétri, placées dans une étuve a 40°C pendant 24h sous gaz inerte et on obtient des films transparents d'épaisseur $d \leq 1\text{mm}$.

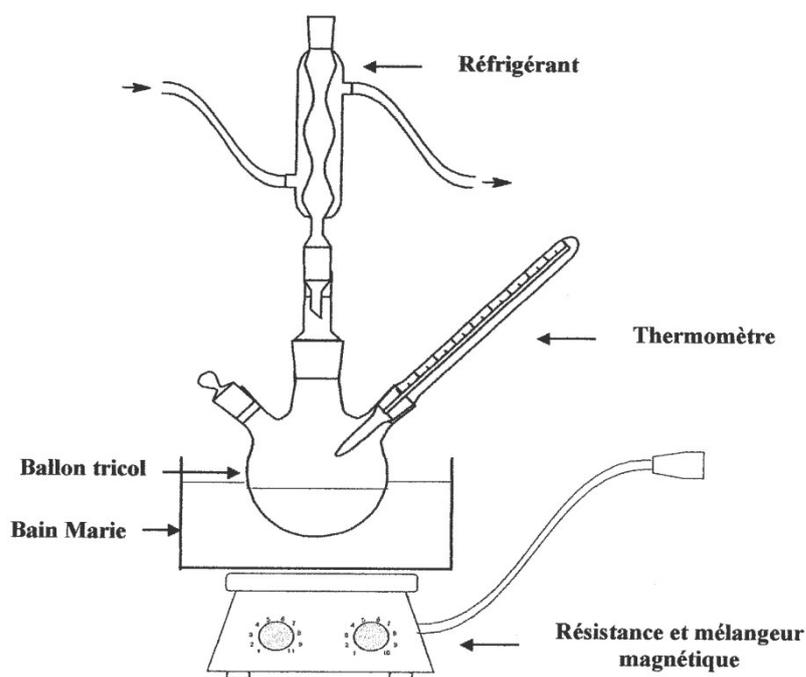


Figure II.2: dispositif de Réaction de greffage



Figure II.3 : film d'amidon greffé en présence de bis acrylamide (D)

II.2.Caractérisation par Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR):

C'est une technique spectroscopique infrarouge utilisant un interféromètre pour l'acquisition de données et une transformation de Fourier numérique pour le traitement des données.

II.2.1.Principe

Cette technique d'analyse moléculaire est basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges.

Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés en détectant la présence de groupes fonctionnels par le mode vibratoire de leurs liens, ce qui nous permet de comparer les spectres des échantillons.

Les spectres infrarouges a transformée de Fourier (FT-IR) des échantillons ont été réalisés en pastilles de KBr :

Les échantillons à analyser (l'amidon, l'amidon hydrolysé, l'acrylamide et l'amidon greffé par l'acrylamide) sont d'abord séchés dans l'étuve à une température de 80°C pendant 16 h. Une quantité de 2 mg de chaque échantillon est ensuite mélangée avec 200 mg du bromure de potassium sec (KBr) qui seront bien broyés et pressés à l'aide d'une presse manuelle. Une pastille d'environ 6 mm de diamètre est obtenue. Elle sera simultanément placée dans l'appareil. Les différents spectres seront obtenus en transmittance.

Tous les spectres infrarouges sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} , la résolution utilisée est de 8 cm^{-1} et à balayage 32.

II.2.2.2. Equipement :

L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformation de Fourier de marque Thermo Nicolet, série Nexus (figure 1 en Annexe I). Parcourant la gamme 400- 4000 nm à température ambiante.

II.3. Mesure du gonflement des matériaux

L'évaluation de gonflement est effectuée en mesurant la quantité de liquide absorbée par le matériau en fonction du temps, jusqu'à la saturation. La technique de mesure a été également décrite dans les mêmes travaux précédents. L'échantillon fibreux est séché, pesé puis placé dans un petit sachet en voile non-tissé de polypropylène (tea bag) dont le poids est bien connu. Le sachet est fixé à un support relié au fléau d'une balance analytique, il est

ensuite immergé trempé dans le liquide de test, puis pesé à intervalles de temps réguliers jusqu'à ce que l'équilibre ait été atteint.

Le taux de gonflement est déterminé suivant la relation:

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = 100 \times \frac{W_{\text{éq}} - W_{\text{sec}}}{W_{\text{sec}}}$$

Où $W_{\text{éq}}$ et W_{sec} représentent la masse de l'échantillon après absorption et sec respectivement. Dans tous les cas les déterminations expérimentales ont été effectuées trois fois pour chaque échantillon, en atmosphère normale et à la température de 20°C.

II.4. Mesure d'adsorption :

Nous avons considéré l'adsorption de deux types de colorants sur le film de l'amidon greffé et la poudre d'amidon natif: un colorant acide le méthyle orange et un colorant basique le bleu de méthylène.

A -Le colorant cationique (basique): Bleu de méthylène (Aldrich), ou Chlorure de méthylthioninium, cristaux bleu foncé. Il est soluble dans l'eau et plus faiblement dans l'alcool, avec une formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et une masse molaire: 319,853 g/mole.

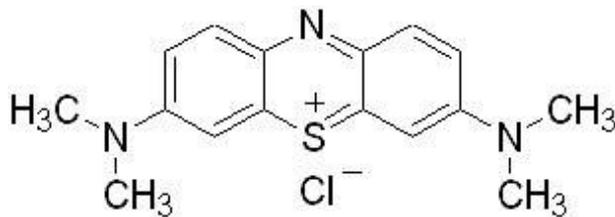


Figure II.4 : Formule semi détaillée du Bleu de méthylène

B-Le colorant anionique (acide): le Méthyle orange (Aldrich) ou Hélianthine, cristaux orange. Soluble dans l'eau à 20°C, avec une formule chimique $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous la forme d'un sel de sodium, avec une masse moléculaire de 327,335 g/mole, sous sa forme acide, sa formule brute est $C_{14}H_{15}N_3O_3S$ avec une masse moléculaire de 305,354 g/mole.

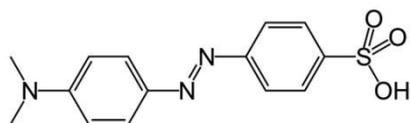


Figure II.5: Formule semi détaillée du Méthyle orange

II.5. Le polluant organique phénolique : utilisé fournis par Aldrich, est le phénol. Il est utilisé tel quel, sans autre purification, pour plusieurs applications, en particulier dans les domaines médicaux et pharmaceutiques, il est significatif de connaître le comportement des matériaux absorbants dans les milieux physiologiques, habituellement simulés par une solution de NaCl à 0,9% et par l'urine synthétique (dont la composition exacte pour 100 g de solution est: eau distillée 97g; urée 1,95g ; NaCl 0,85g; MgSO₄ 0,12g et CaCl₂ 0,08g) [42].

II.6. Adsorption des colorants

Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories: les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersés), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non ioniques. Chaque colorant a une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le biopolymère. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH. En raison de leur forte interaction avec beaucoup de surfaces de polymères fibreux naturels ou synthétiques, les colorants réactifs sont utilisés pour la teinture de divers.

Les solutions du colorant ont été préparées en dissolvant le soluté dans l'eau déionisée aux concentrations requises sans ajustement de pH. Toutes les expériences cinétiques ont été effectuées à pH normal des solutions témoin (courbe d'étalonnage).

Les concentrations des solutions de colorant sont déterminées par spectroscopie UV-visible. Les valeurs d'absorbance ont été mesurées, sur un spectrophotomètre UVvisible Jasco V-530 aux longueurs d'onde suivantes: 463 nm pour le méthyle orange et 660 nm pour le bleu de méthylène.

Des échantillons de 0,2 g de film et poudre d'amidon sont ensuite immergés dans 50 ml de solution, avec une concentration initiale de colorant bien connue, puis agités pendant 24 heures. Dans ces cas les solutions utilisées dans l'expérience sont préparées par la méthode de dilution à partir d'une solution mère à 0,025% préparée par dissolution des solutés dans l'eau

déionisée, le pH de la solution est ajusté par ajout de NaOH ou HCl. Les concentrations des solutions de colorant sont déterminées par spectroscopie UV-visible. Chaque essai est reproduit dans des conditions identiques et à température ambiante (23°C).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (g/kg) est déterminée selon la relation suivante:

$$q_e = \frac{V \times (C_{in} - C_{\text{éq}})}{W} \quad (\text{g/Kg})$$

Où C_{in} et $C_{\text{éq}}$ sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de la phase liquide en g/m^3 .

V : est le volume de la solution en m^3 .

W : le poids de l'échantillon fibreux (Kg).

II.7. Adsorption de polluant organique

Comme polluant organique nous avons fait adsorber le phénol sur des échantillons de l'amidon natif et l'amidon greffé.

Les solutions utilisées dans l'expérience sont préparées par la méthode de dilution à partir d'une solution du polluant mère à 0,20g/l. Une quantité connue de l'échantillon est immergée dans la solution aqueuse du polluant dans des flacons fermés et régulièrement agités. Après 24 heures à la température ambiante, la concentration du polluant dans le bain est mesurée sur un spectrophotomètre UV/visible Jasco V-530, à $\lambda_{\text{max}} = 270\text{nm}$ pour le Phénol. Chaque essai est répété trois fois dans des conditions identiques. Puis la concentration est étudiée en fonction de pH de la solution dans l'intervalle (3,7 ,11).

II.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin

dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres.

Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

a-Modèle de Langmuir [19].

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

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

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

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

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

b- Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich,

K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable .

III.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

III.1.1. Analyse de l'amidon natif :

L'analyse infrarouge a été réalisée sur l'amidon natif par absorbance directe à travers la pastille de KBr.

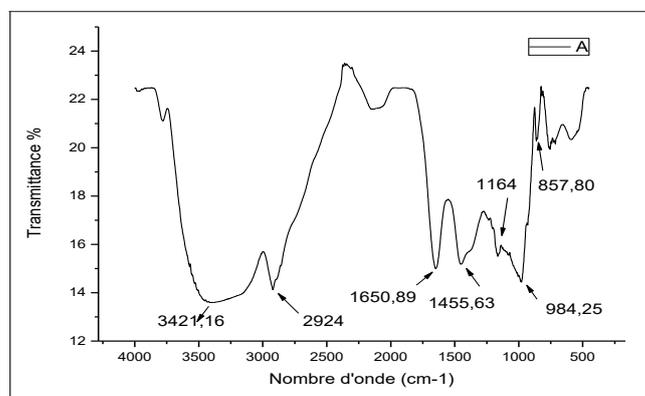


Figure III.1: Spectre FT-IR de l'amidon natif (A)

Nous avons observé pour l'amidon natif (figure III.1):

Un fort et large pic $3421,16 \text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la vibration de la valence des groupements hydroxyles (O-H).

Le pic $1650,89 \text{ cm}^{-1}$ montre l'existence de l'eau dans l'amidon natif.

Le pic $857,80 \text{ cm}^{-1}$ caractérise la vibration des liaisons (C-O-C) de $\alpha[1-4]$ et $\alpha(16)$.

Le pic $1455,63 \text{ cm}^{-1}$ montre la déformation des groupements (O-H).

La présence de pic 2924 cm^{-1} associés respectivement aux vibrations et rotations des liaisons CH₃/CH₂/CH au niveau de la chaîne aliphatique.

III.1.2. Analyse de l'acrylamide

Le spectre FT-IR de l'acrylamide (figure III.5), montre deux bandes relatives aux vibrations de valence non associée de la liaison (N-H) du groupe NH₂ des amides primaires à $3355,32 \text{ cm}^{-1}$ et vibration de valence associée à la liaison (=N-H) du groupe de NH₂ des amides à $3192,5$.

On note la présence de deux pics à 1617 cm^{-1} correspond à la liaison C=C et $1676,28 \text{ cm}^{-1}$ attribué à CO vibration d'élongation dans CONH₂.

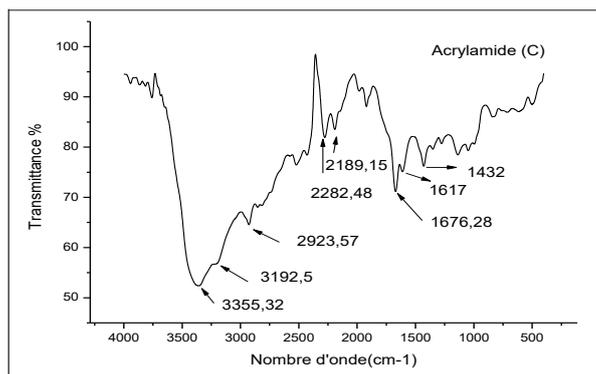


Figure III.2 : Spectre FT-IR de l'acrylamide (C)

III.1.2.1. le greffage de l'amidon par le bis-acrylamide

La figure III.6 représente le spectre FT-IR de copolymère amidon-g-bis-acrylamide (D), ce spectre montre la présence d'une bande large OH de groupe hydroxyde de l'amidon et NH de groupe amide sont présentées en chevauchement des chaînes, conduisent à un pic 3435.39 cm^{-1} et la disparition des pics 1676.19 cm^{-1} et 1617 cm^{-1} attribué à CO vibration d'élongation dans CONH₂ de l'acrylamide suggérant l'existence de greffage (figure III.7)

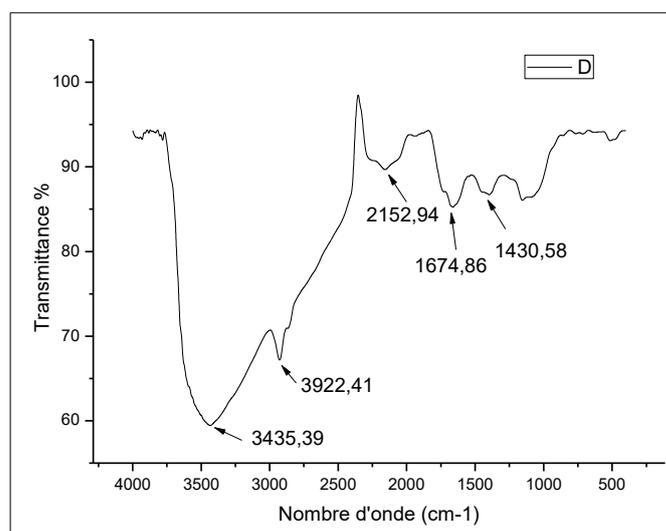


Figure III.3: Spectre FT- IR de l'amidon greffé par le bis-acrylamide (D).

III.2. Etude du gonflement des films :

Dans cette partie les essais d'absorption ont été menés sur l'amidon natif et l'amidon greffé, une distribution des liquides pratiquement équivalente est également observée pour les films d'amidon; la même tendance est constatée: une rapide absorption puis un étalement avec une saturation analogue aux mêmes intervalles de temps.

Les résultats obtenus pour le gonflement dans l'eau déionisée et pour le gonflement dans la solution saline (NaCl à 0,9%), sont indiqués sur les Figures III.4 et III.5 respectivement.

Pour l'échantillon de l'amidon greffé, l'absorption a été accrue de plus de 200 % dans l'eau et dans NaCl, la principale raison de cette amélioration du gonflement résulte des effets de la pression osmotique créée par les contre-ions.

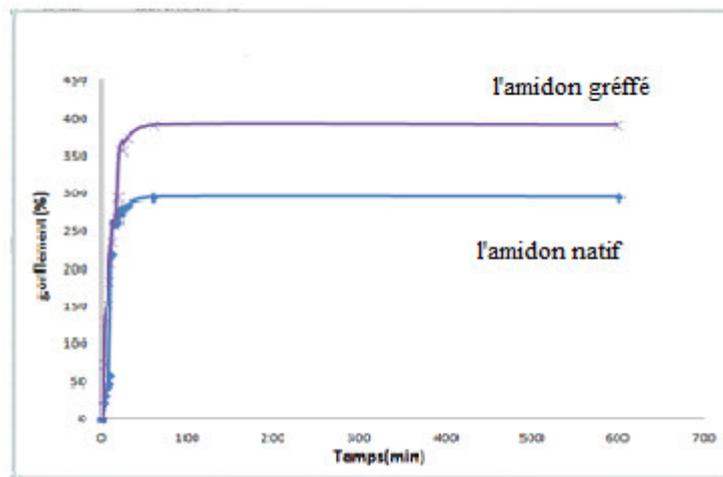


Figure .III.4: Gonflement d'amidon greffé et d'amidon natif dans l'eau distillée

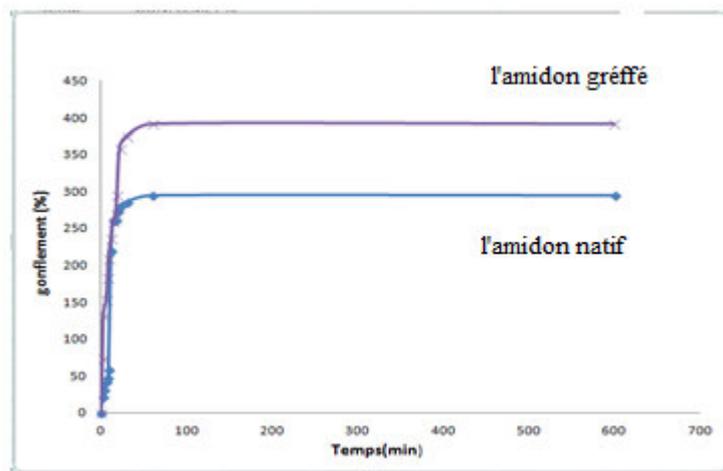


Figure III.5: Gonflement d'amidon greffé et d'amidon natif dans la solution saline (NaCl à 0,9%)

III.4. Adsorption des colorants

Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories: les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersés), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non ioniques. Chaque colorant a une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le biopolymère [18]. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

III.4.1. Adsorption du Méthyle orange

Le méthyle orange est également un colorant anionique, il montre le même comportement en adsorption que le colorant réactif commercial, cependant sa capacité d'adsorption est d'un niveau plus faible; cela est dû au type de structure de ce colorant. Le colorant réactif commercial est habituellement utilisé dans la teinture des produits cellulosique avec qui il a une grande affinité chimique. Les Figures III.6 et III.7 montrent les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur le film d'amidon et le poudre d'amidon respectivement.

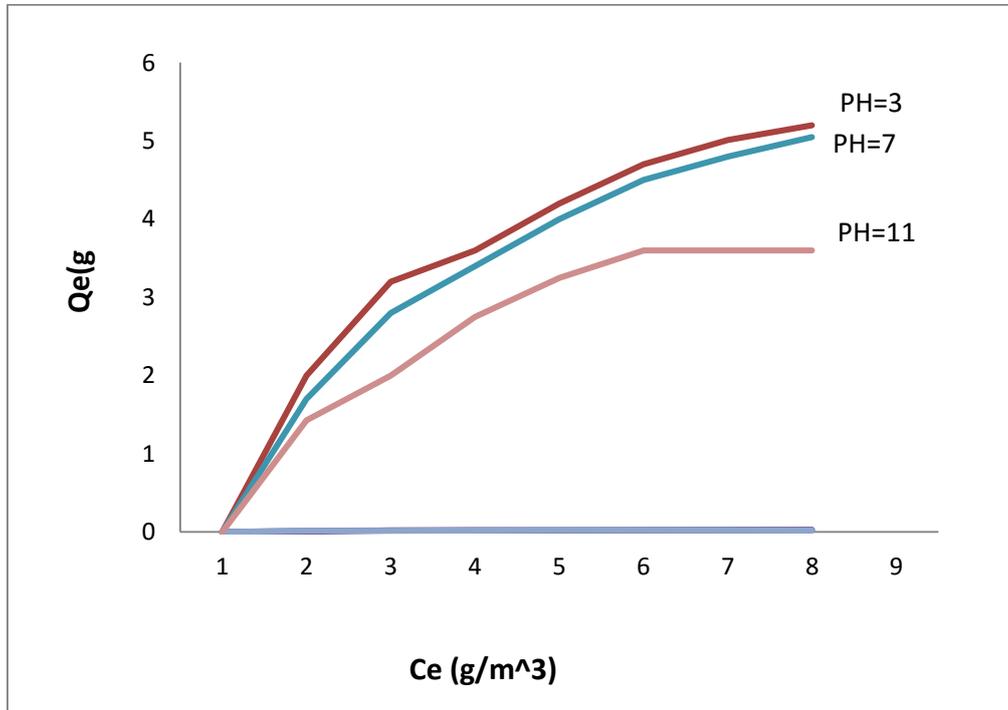


figure.III.6.Equilibre d'adsorption de méthyle orange sur le film d'amidon-g-bis-acrylamide

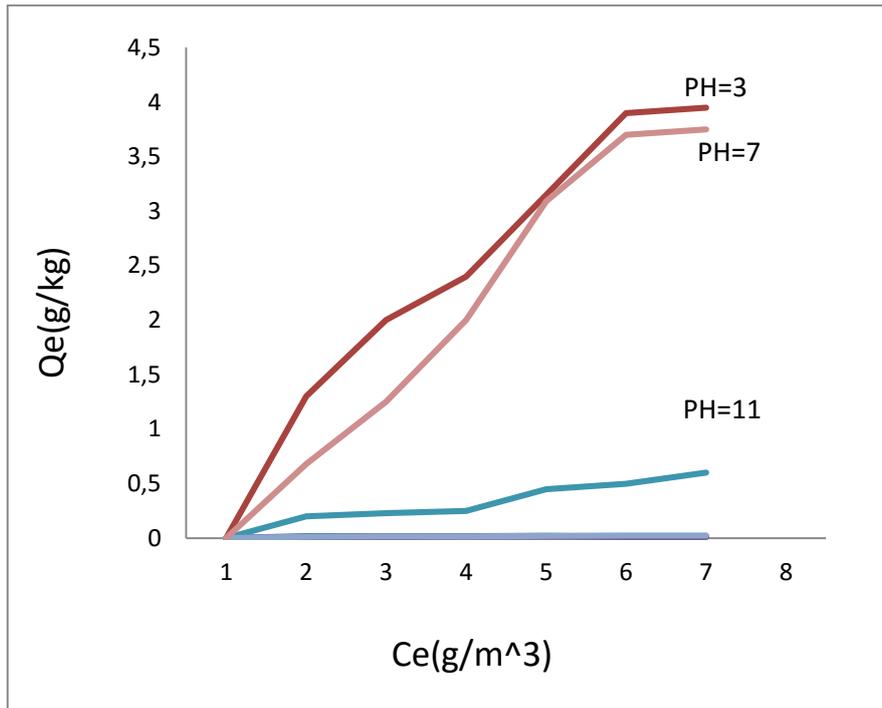


Figure.III.7.Equilibre d'adsorption de méthyle orange sur l'amidon natif

D'après les figures III.6, III. 7 représentant l'isotherme d'adsorption de sur le film amidon-g-bis-acrylamide et l'amidon natif respectivement, à pH= 11 l'isothermes montre une augmentation moins rapide dans la quantité de méthyle orange adsorbée en solution pour des faibles concentrations suivie d'une faible augmentation jusqu' à l'obtention d'un pallier correspondant ainsi à une saturation des sites d'adsorption, expliquant la formation d'une monocouche.

Cependant, pour le pH=3 et pH=7 l'adsorption est rapide en fonction de la concentration.

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange sur le film et l'amidon natif sont indiqués dans les courbes III.8 et III.9 , III.10 ,III.11 Bien que le méthyle orange présente moins d'affinité pour la poudre d'amidon, les paramètres de corrélation de Langmuir indiquent un processus favorable, dans tous les cas la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1. Comme dans le cas précédent le méthyle orange est un colorant anionique, ainsi à un pH>3 la capacité d'adsorption diminue de manière drastique.

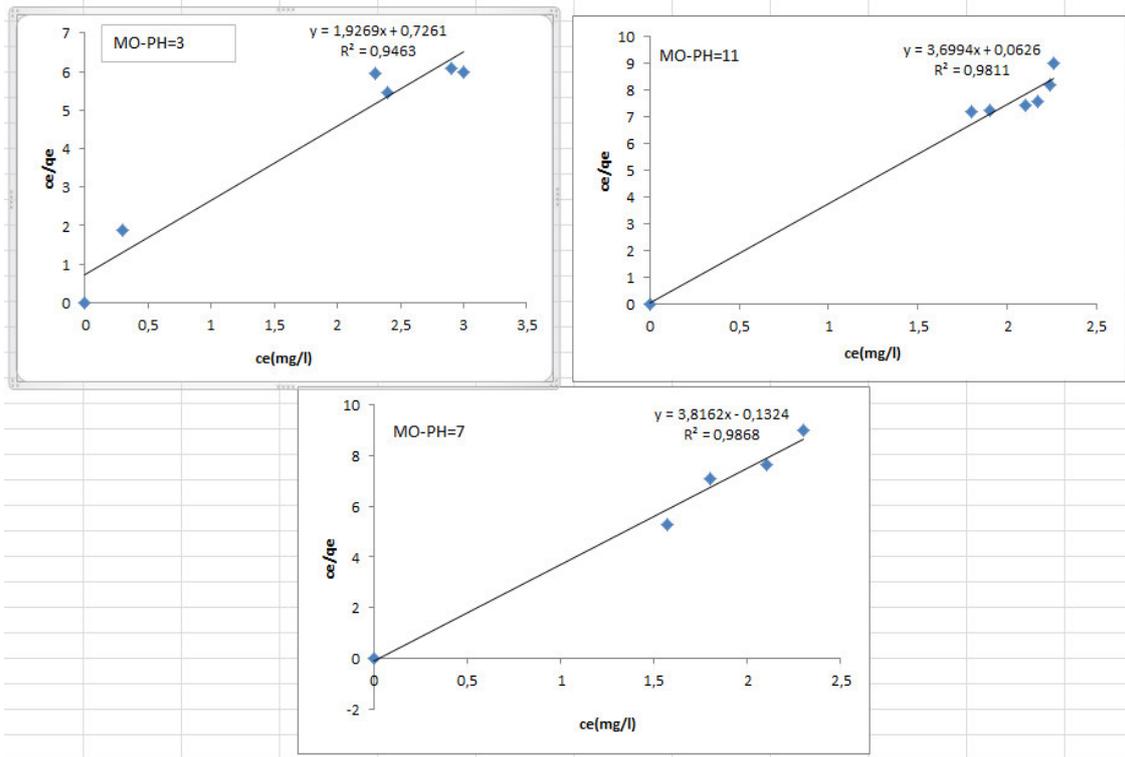


Figure.III.8 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle orange par le film d'amidon greffé

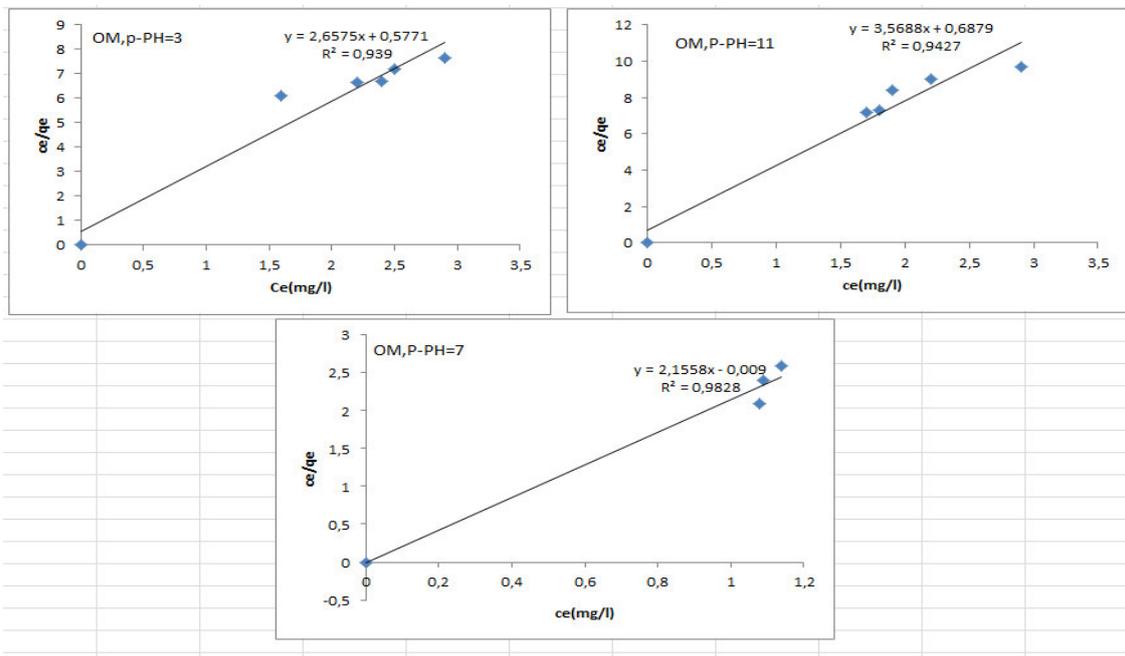


Figure.III.9 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle orange par l'amidon natif.

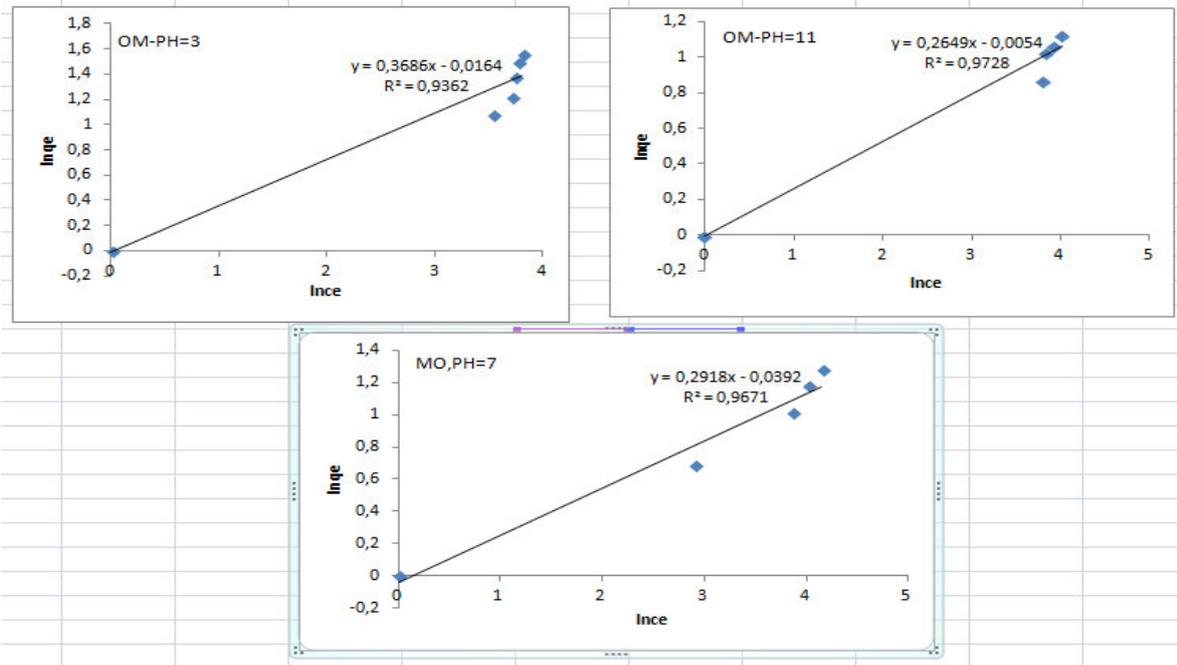


Figure.III.10 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange par le film d'amidon greffé.

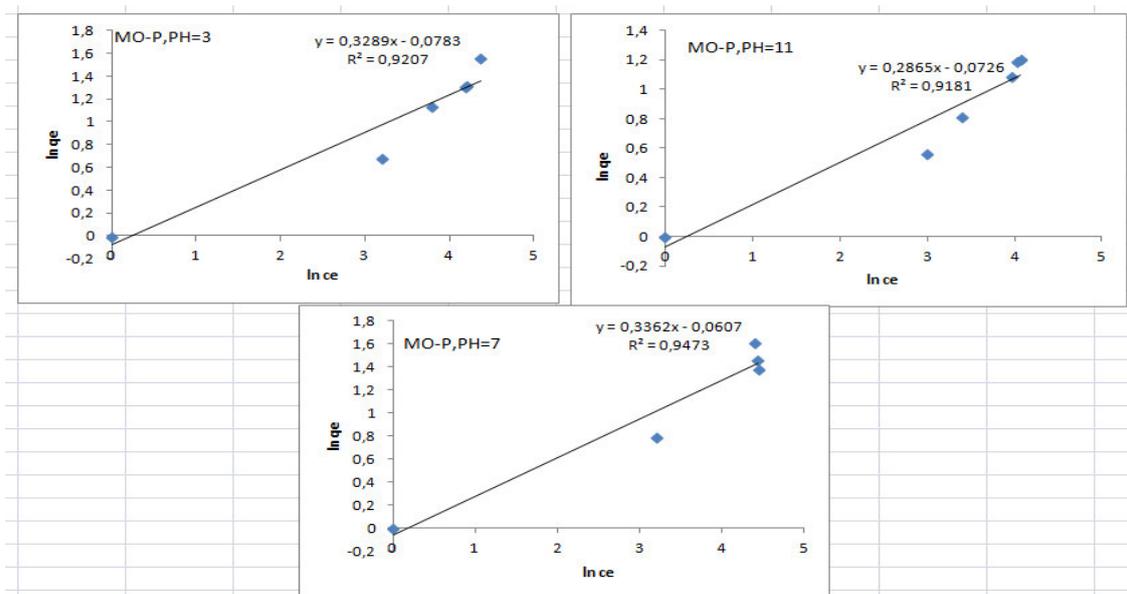


Figure.III.11 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle orange par l'amidon natif.

III.4.2.Adsorption du Bleu de Méthylène

Le Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un colorant cationique de nature basique, il montre une bonne capacité d'adsorption. Les Figures III.12 et III.13

montrent les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le film d'amidon greffé et l'amidon natif respectivement.

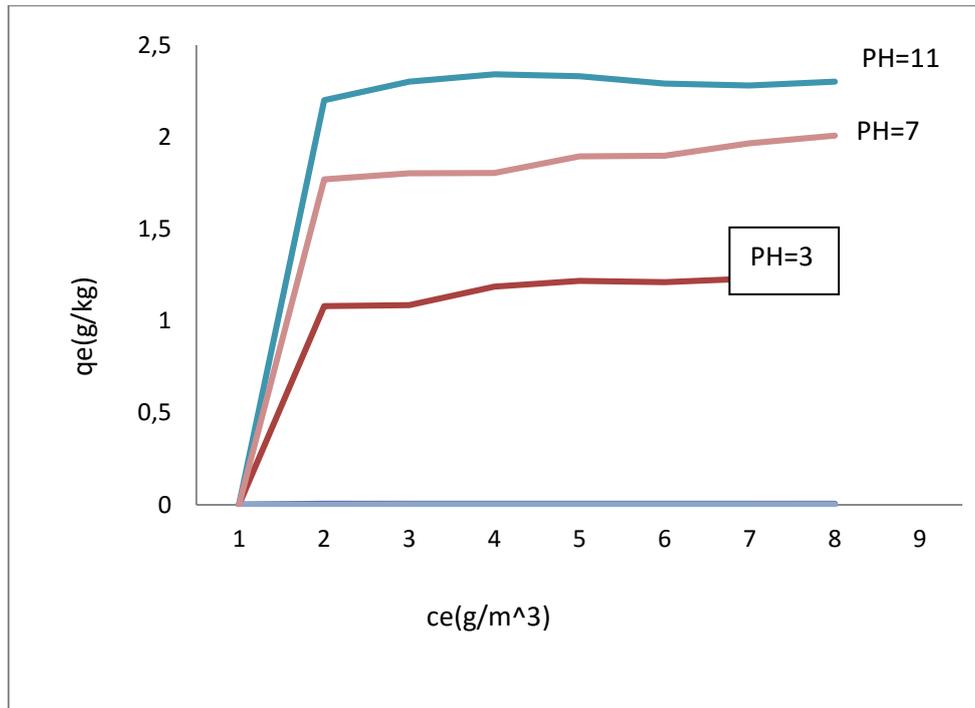


Figure.III.12 : équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur l'amidon natif

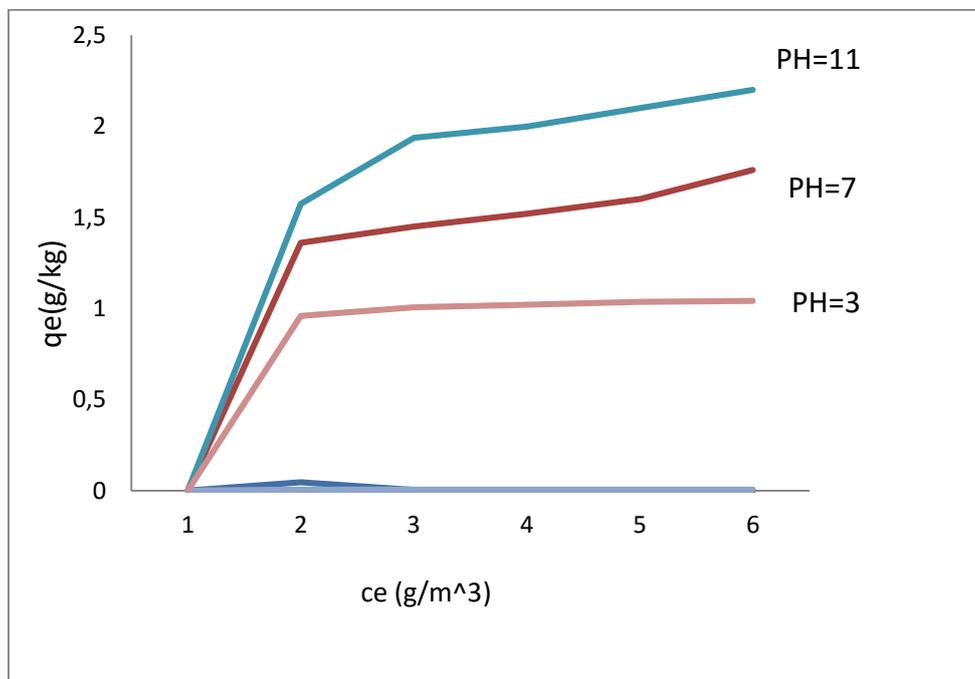


Figure.III.13 : Equilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur le film amidon-g-bis-acrylamide

Comparativement, l'adsorption du méthyle orange est faible par rapport au bleu de méthylène; cela est dû de prime abord au type de colorant (c'est-à-dire sa structure). Comme colorant cationique le bleu de méthylène porte une charge positive dans sa structure et il est apolaire, ce qui favorise les interactions avec le bis- acrylamide, par opposition le méthyle orange est un colorant acide qui porte le groupement (SO₃Na).

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le film et la poudre d'amidon sont indiqués dans les courbes III.14, III.15, III.16, III.17.

Cependant, l'examen des résultats à travers les régressions linéaires suggère que le modèle de Freundlich (avec un coefficient de corrélation > 0,990) semble mieux adapté que le modèle de Langmuir.

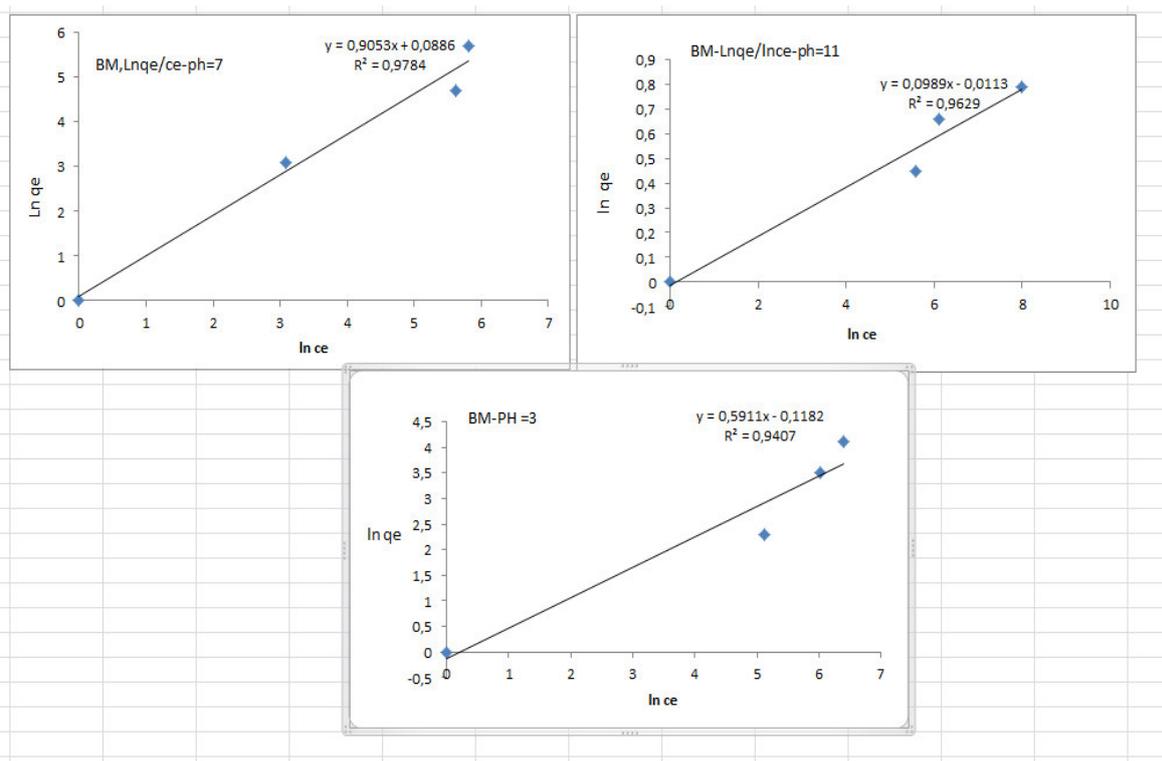


Figure.III.14 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu méthylène par le film amidon-g-bis-acrylamide

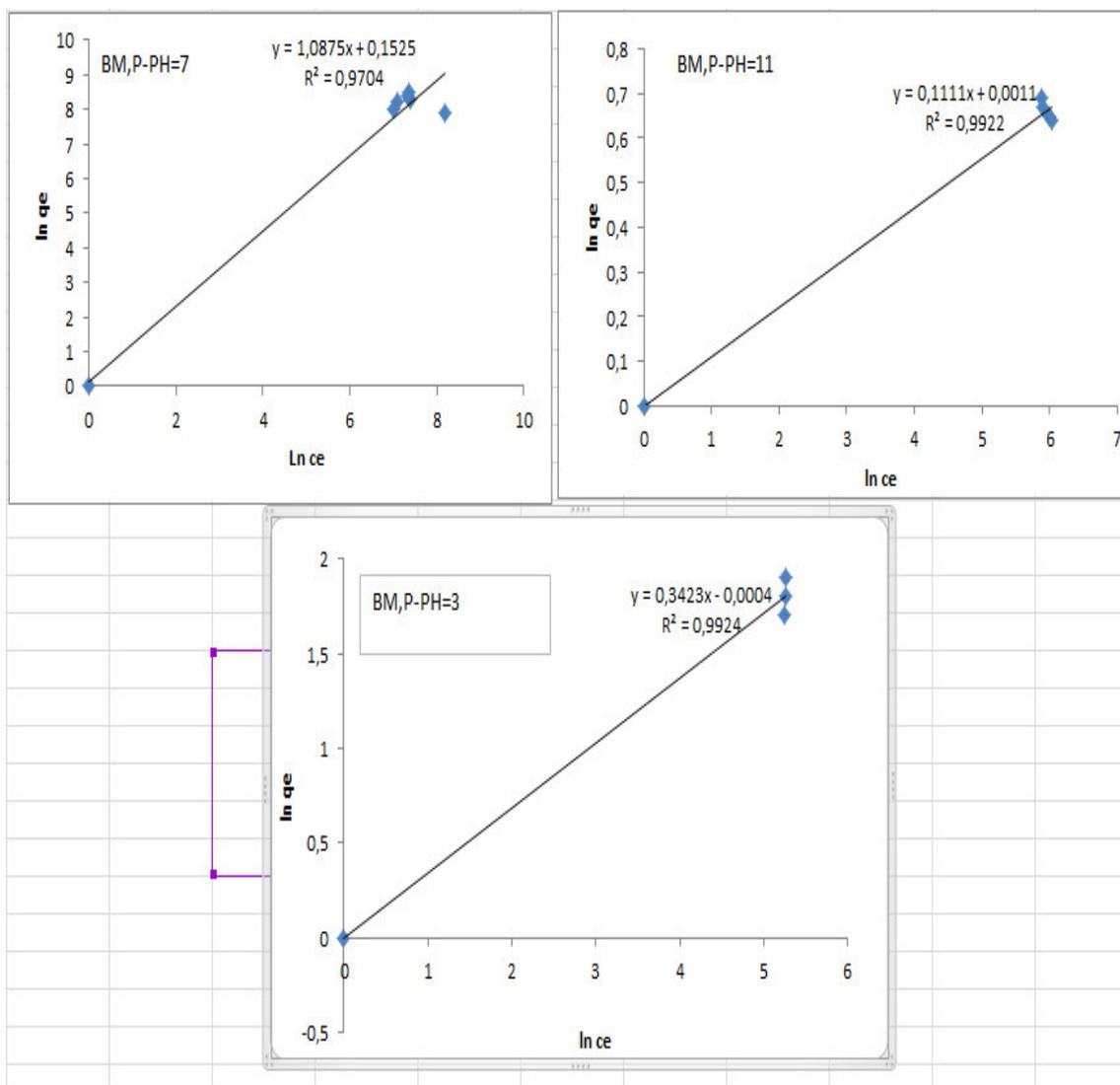


Figure III.15.L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu méthylène l'amidon natif

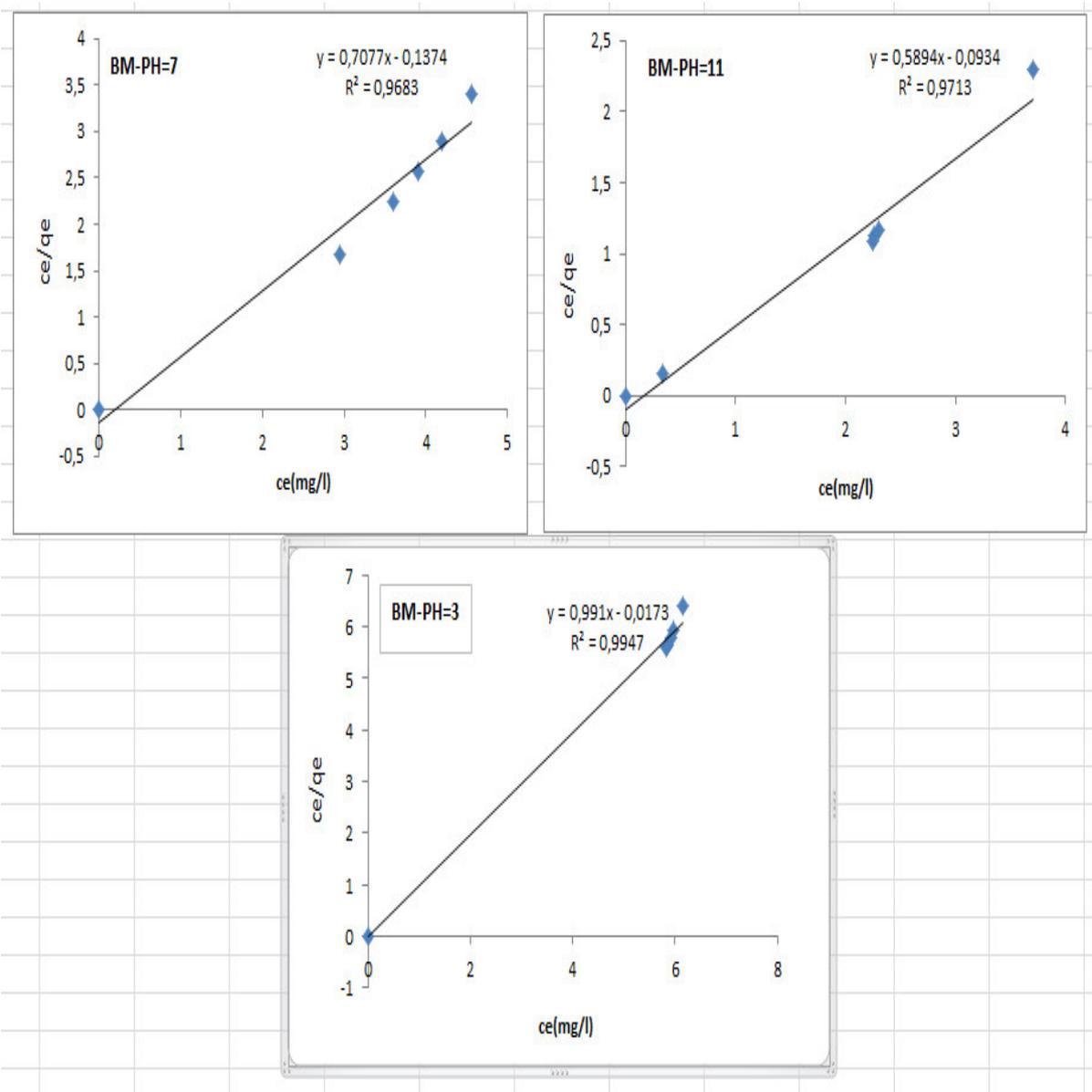


Figure.III.16.L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu méthylène par le film amidon-g-bis-acrylamide

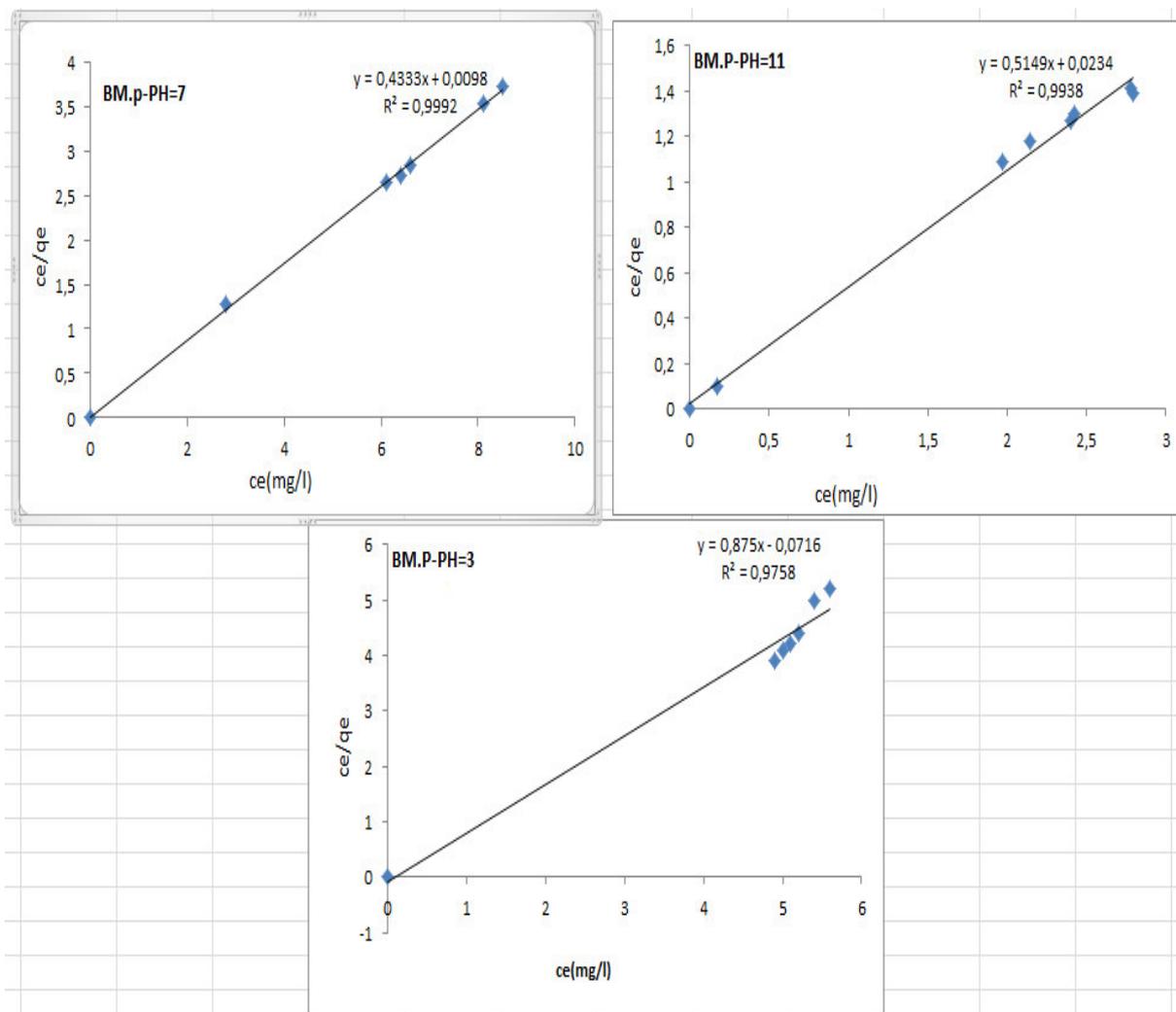


Figure.III.17 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu méthylène sur l'amidon natif

III.5.Adsorption des composés aromatiques

Pour réduire ou supprimer les nuisances des produits phénoliques contenus dans les eaux, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi celles-ci on peut citer les méthodes biologiques, les méthodes chimiques ou celles électrochimiques. La capacité de film d'amidon à fixer les polluants aromatiques a été testée à travers des essais d'adsorption à partir de solution de phénol.

Le phénol est un composé organique aromatique, il est toxique par ingestion, par contact ou par inhalation et il détruit les microorganismes aquatiques. Il possède une odeur acre caractéristique et un contact donnant une vive sensation de brûlure.

Le phénol et ses dérivés sont présents dans les rejets de plusieurs secteurs industriels, telles les raffineries de pétrole, les industries chimiques ou les processus de traitement du bois. Il est principalement utilisé en synthèse organique; il constitue la matière première pour la production du bisphénol A, du caprolactame, des alkyles phénols, de l'acide salicylique, de diphényles éthers, de chlorophénols. Pour ces raisons, le phénol et ses dérivés se trouvent parmi les polluants les plus communs dans les eaux résiduaires industrielles. Cependant, même à des concentrations très faibles, le phénol confère à l'eau un goût et une odeur désagréables, c'est pourquoi il s'avère nécessaire de développer et mettre en œuvre des méthodes efficaces de traitement des eaux usées phénoliques. Le phénol et ses composés sont habituellement éliminés par adsorption ou par des traitements biologiques [22].

Les Figures III.18 et III.19 montrent les isothermes d'adsorption du phénol sur le film d'amidon-g-bis-acrylamide et sur la poudre d'amidon natif respectivement.

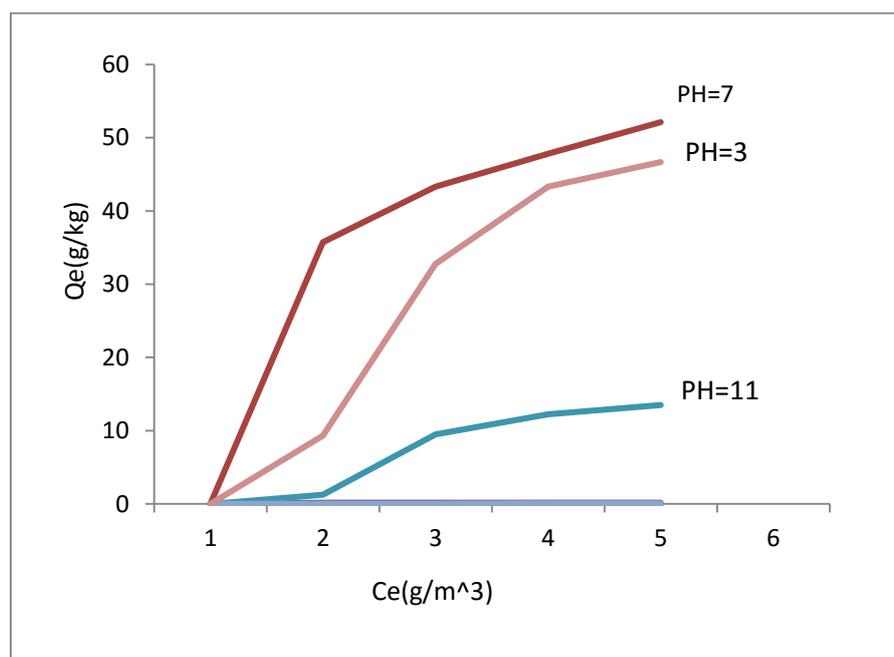


figure.III.18.Equilibre d'adsorption de phénol sur le film d'amidon-g-bis-acrylamide

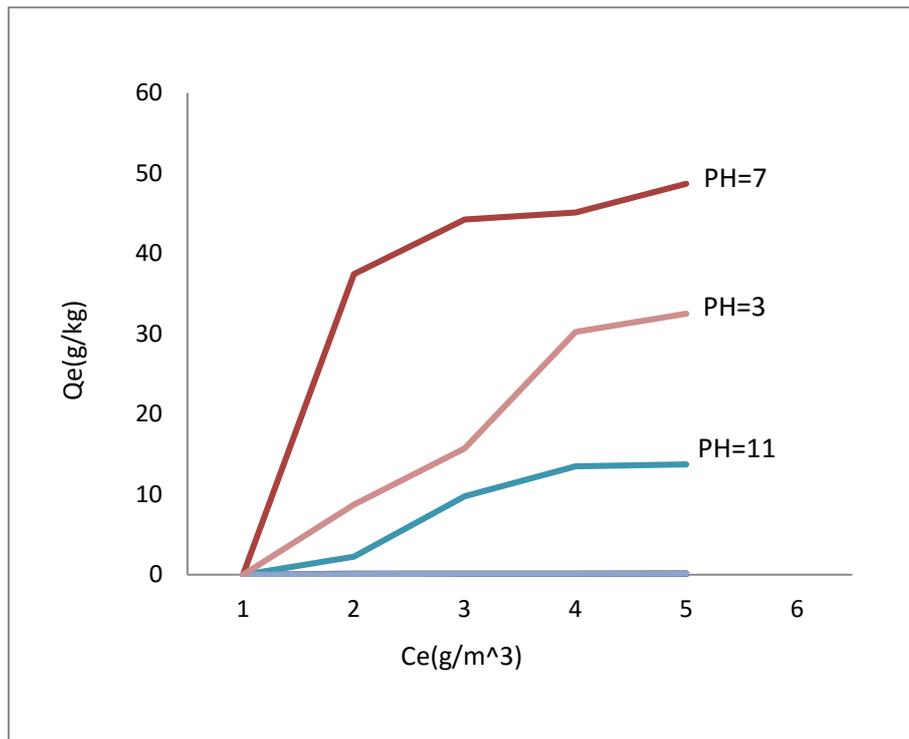


Figure.III.19 : L'equilibre d'adsorption de phénol sur la poudre d'amidon natif

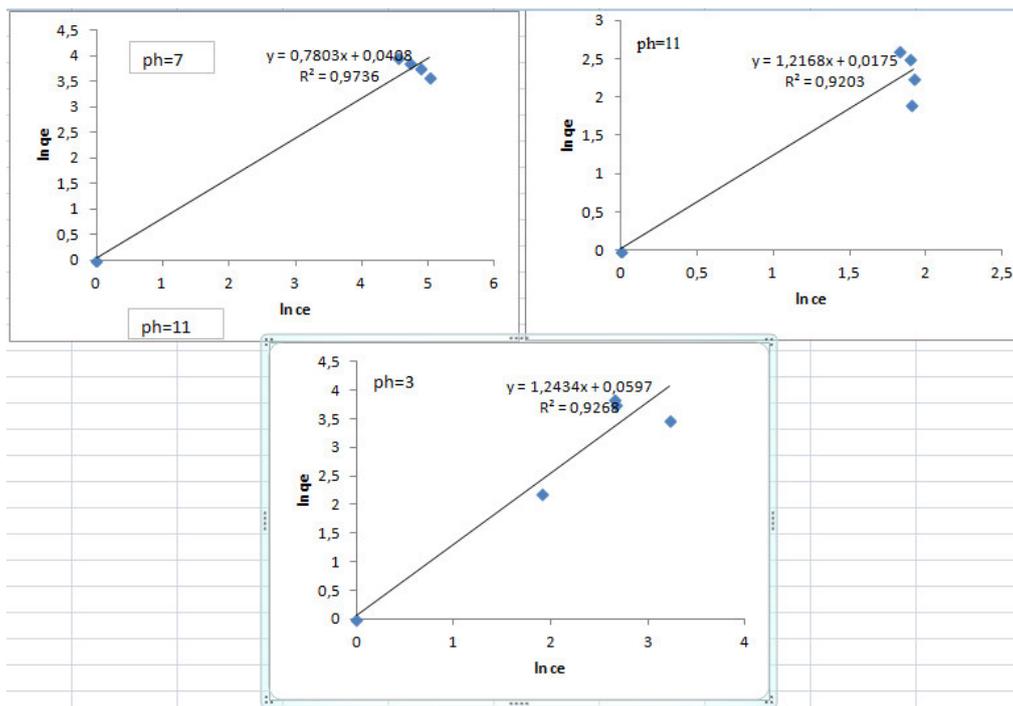


Figure.III.20 : L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol par le film amidon-g-bis-acrylamide

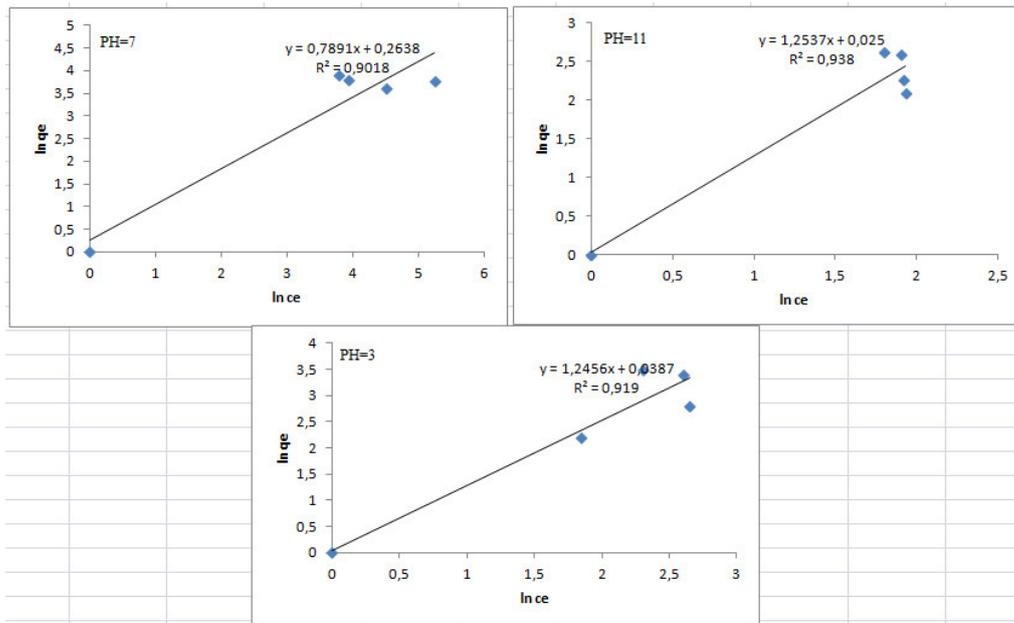


Figure III.21. L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol par l'amidon natif

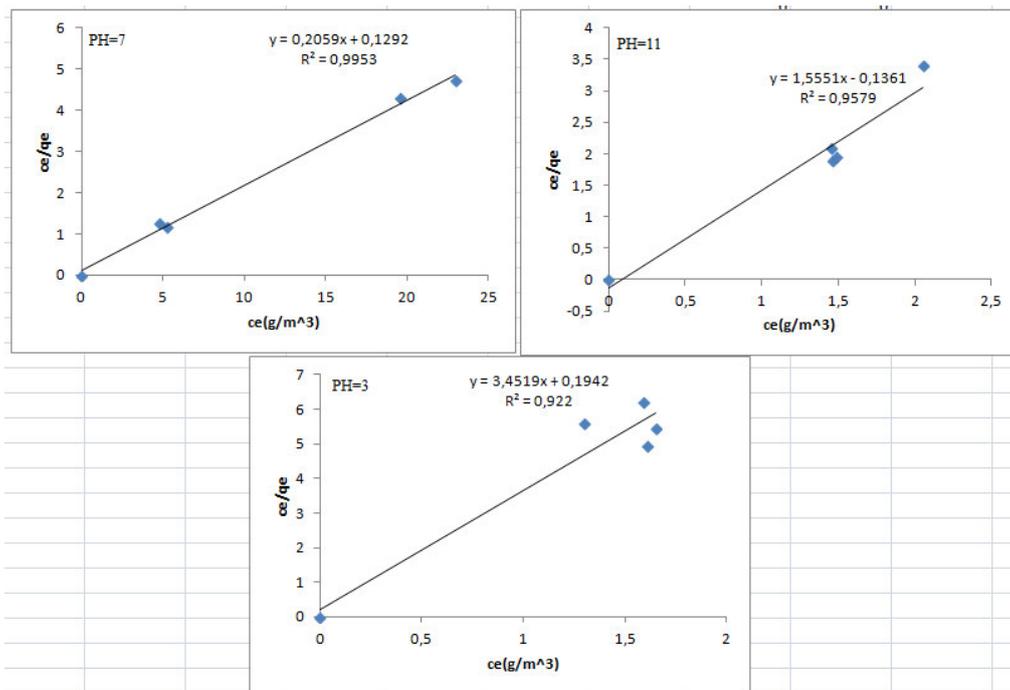


Figure.III.22 : L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol par le film amidon-g-bis-acrylamide

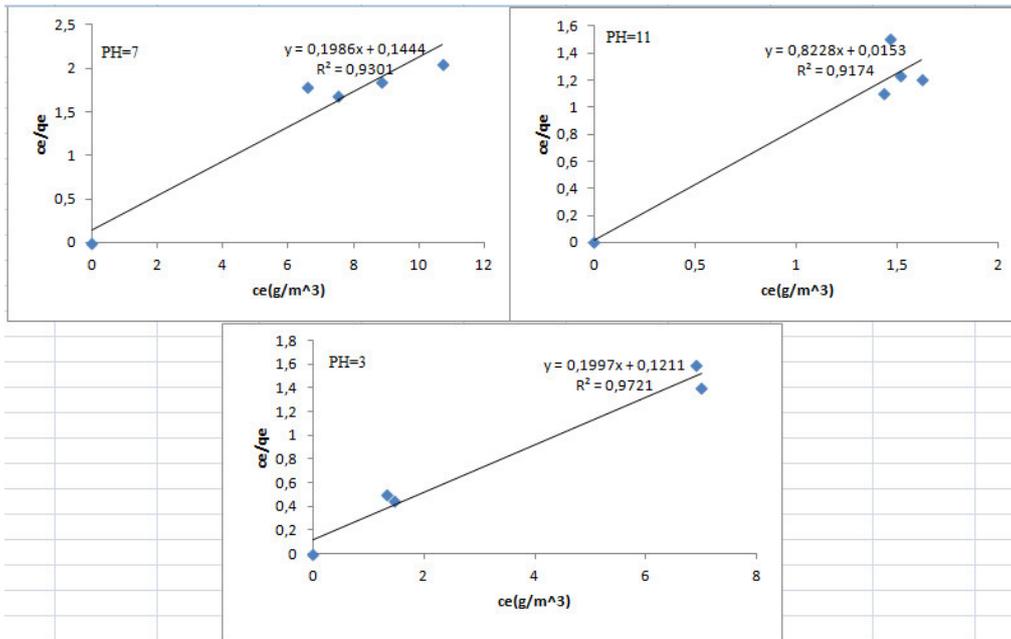


Figure III.23.L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol l'amidon natif

Le même comportement que celui des colorants a été observé, on obtient des isothermes de type L dans la classification de Giles. L'allure initiale des courbes montre que l'adsorption augmente en fonction de la concentration.

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le film et la poudre d'amidon sont indiqués dans les courbes III.20, III.21, III.22, III.23.

Cependant, l'examen des résultats à travers les régressions linéaires suggère que le modèle de Langmuir (avec un coefficient de corrélation $> 0,970$) semble mieux adapté que le modèle de Freundlich.

Conclusion

Les matériaux d'origine naturelle, ont de manière générale, des propriétés limitées comme le cas de l'amidon, et nécessitent d'être chimiquement modifiés, afin d'améliorer leur propriétés d'absorptions et d'adsorptions.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'obtenir un matériau à base d'amidon greffé et d'étudier son utilisation dans l'élimination des produits toxiques.

La caractérisation en spectroscopie FTIR a confirmé que la structure et les propriétés physiques de film ont été maintenues après le processus de greffage, les tests de gonflement et d'absorption ont été réalisés pour évaluer le pouvoir absorbant de film pour les liquides physiologique. L'absorption de l'amidon greffé a été accrue de plus de 200 % dans l'eau et dans NaCl.

Même à de faibles concentrations initiales le polymère greffé élimine effectivement ces molécules toxiques; à des concentrations plus élevées les isothermes atteignent une capacité maximum.

Références bibliographiques

- [1] H. Angellier-Coussy, J.L. Putaux, S.M. Boiseau, A. Dufresne, E. Bertoft, S. Perez, The molecular structure of waxy maize starch nanocrystals. *Carbohydrate Research* 344 : (2009)1558-1566.
- [2] S. A. Bahrani, C. Loisel, Z. Maache-Rezzoug, D.D.Valle, S. A. Rezzoug, *Chemical Engineering Process*. 64: (2013)10-16.
- [3] C. L. P. Shan, J. B. Soares, A. Penlidis, HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures—Part II: rheological properties. *Polymer*, 44(1):(2003)177-185.
- [6] Kinzy, S., R. Falcone, *Thermogravimetric Analysis of Polymers*, In: H. Lobo and J. V. Bonilla (Ed.), *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [7] Salade et al in *surface complexation molding: Gibbsite*, par K. Athanasios, Karamalidis, A. David Dzombak, *Handbook*, Hoboken, N.J. : Wiley, 2013.
- [8] Hizukuri et al., 1981, in part III : *Metabolism*. Yasunori Nakamura, *Métabolisme and structure*, *Handbook of starch*, Tokyo, Springer, 2015.
- [11] J. Araki, M. Wada, S. Kuga and T. Okano: Influence of surface charge on Viscosity anomaly of microcrystalline cellulose suspensions. *Hydrocolloids*, volume 1 : (2000)283-288.
- [12] M. Nayouf, *Étude rhéologique et structurale de la qualité texturale du système amidon/kappa-carraghénane en relation avec le traitement thermomécanique*. Thèse, Naute (2003) 198p.
- [13] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne: “Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.”, *Biomacromolecules*, 6(2): (2005)612-626.
- [14] A. Dufresne, J.Y. Cavallé, W. Helbert “New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic.” *Macromolecules*, 29(23): (1996) 7624-7626.
- [15] Q. Liu, *Understanding starches and their role in foods*. *Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications* (1st ed) (1992)309-357.
- [16] P. Xiao, M. Xiao, K. Gong “Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique.” *Polymer*, 42(11): (2001) 4813-4816.
- [17] M. Avella, M. E. Errico, E. Martuscelli “Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process.”, *Nano Lett.*, 1(4): (2001) 213-217.
- [18] L. Slade, H. Levine-Water relationships in starch transitions, *Carbohydrate Polymers* 21(1993) 105-131.

- [19] D. Cornuéjols. Cristaux biologiques : à l'interface entre physique, chimie et biologie. *Science in School-Article*. **11**(2009) 70-76.
- [20] A. Guilbot, C. Mercier, composition d'amidon Starch. in: Aspinall G.O. (ed.), *The Polysaccharides*, Academic Press, London/ New York, vol. 3, (1985)209-282.
- [21] D.Cooke and M.J.Gidley. Loss of crystalline and molecular order during starch Gelatinization - Origin of the Enthalpic Transition. *Carbohydrate Research*, 227: (1992)103-112.
- [22] F. W. Xie et al, A new study gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis, *carbohydrate polymer*,72(2):(2008)229-234. In Fabien Teyssandier, *These Formulation et morphologies des mélanges de polymers*
- [26] O.B. Wurzburg, modified starches. In A. M. Stephen. *Food polysaccharides and their applications*. New York: Makker Inc, (1995) 67-97.
- [27] N. J. Bemiller, Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides. *Hydrolysis of polysaccharides . Adv . Carbohydr. Chem* 5: (1967) 85-108.
- [28] J.-P. Robin, C. Mercier, R. Charbonniere, A. Guilbot, Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid of potato starch. *Cereal Chemistry*, (1974)389-406.
- [29] G.F. Fanta, E.B. Bagley, Starch, graft copolymers, in *Polymer Science and Technology*, suppl.2, H.F. Mark, N.M. Bikalis, , Interscience: New York Editor 1977.
- [30] V.D. Athawale, R.S.C., Graft Polymerization: Starch as a Model Substrate. *J.M.S. - Reviews in macromolecular chemistry and physics*, C39 (3): (1999) 445-480.
- [35] G.F. Fanta, and W.M. Doane, Grafted Starches, in *Modified Starches: Properties and Uses*, O.B. Wutzburg, CRC Press, Inc. Editor. (1987)149-160.
- [36] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [37] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [38] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150(2009) 122-130.
- [39] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.