

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



**DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

**THESE DE DOCTORAT**

**EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Présentée par  
**HASSIBA IRINISLIMANE**

**THEME**

***EXTRACTION ET CARACTERISATION DU BIOPOLYMERE AMIDON EN  
VUE DE SON UTILISATION COMME MATERIAU ADSORBANT***

Présentée et soutenue publiquement le 07/05/2019

Composition du Jury :

<b>Président :</b>	<b>Mr R. KERBACHI,</b>	Professeur, ENP
<b>Rapporteur :</b>	<b>M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA,</b>	Professeur, ENP
<b>Examineurs :</b>	<b>Mr R. YEDDOU</b>	Professeur, UMBB
	<b>M<sup>me</sup> N. BOUDRIES</b>	MCA, ENS (Kouba)
	<b>M<sup>me</sup> H. MOKRANE</b>	MCA, ENS (Kouba)
	<b>Mr A. NAMANE</b>	MCA, ENP (EL-Harrach)



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



**DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

**THESE DE DOCTORAT**

**EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Présentée par  
**HASSIBA IRINISLIMANE**

**THEME**

***EXTRACTION ET CARACTERISATION DU BIOPOLYMERE AMIDON EN  
VUE DE SON UTILISATION COMME MATERIAU ADSORBANT***

Présentée et soutenue publiquement le 07/05/2019

Composition du Jury :

<b>Président :</b>	<b>Mr R. KERBACHI,</b>	Professeur, ENP
<b>Rapporteur :</b>	<b>M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA,</b>	Professeur, ENP
<b>Examineurs :</b>	<b>Mr R. YEDDOU</b>	Professeur, UMBB
	<b>M<sup>me</sup> N. BOUDRIES</b>	MCA, ENS (Kouba)
	<b>M<sup>me</sup> H. MOKRANE</b>	MCA, ENS (Kouba)
	<b>Mr A. NAMANE</b>	MCA, ENP (EL-Harrach)

## ملخص :

تهدف هذه الدراسة الى تثمين النشاء المستخلص من عدة موارد متجددة و محلية (البلوط ، الذرة الرفيعة و البطاطس) كمادة لها خاصية الامتزاز. المرحلة الأولى تتضمن استخلاص النشاء بواسطة النقع في محلول مائي قاعدي و تحديد بنية المواد النشوية المستخلصة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية. وقد تم تعيين الخصائص الفيزيوكيميائية (نسبة الرطوبة، نسبة الرماد، درجة الحموضة، نسبة الأميلوز، القدرة على الانتفاخ والحلوية). من أجل تقييم فعالية المواد النشوية المستخلصة لغرض إزالة اللون، تم إجراء اختبارات الامتزاز في مفاعل غير مستمر على صيغتين مستعملتين في صناعة الغزل و النسيج، هما أحمر ماكسيلون GRL و أزرق ماكسيلون GRL. و تمت دراسة تأثير درجة الحموضة و القوة الأيونية على قدرة الإمتزاز. أما فيما يخص نموذج النتائج، تم رسم ايزوثرام الامتزاز وفقا لنماذج Langmuir و Freundlich و تم تحديد الثوابت الخاصة لكل نموذج. في الجزء الثاني تم إجراء تعديل كيميائي عن طريق التشابك الجزيئي بين النشاء المستخلص مع اليبيلكلوريدين من أجل تحسين خصائص الامتزاز. تم تأكيد هذا التعديل للنشاء من خلال نتائج تحليل طيفي للأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية و المجهر الإلكتروني الماسح. أظهرت النتائج قدرة امتزاز ملحوظة لكلتا الصبغتين.

**الكلمات الدالة:** النشاء، البلوط، الذرة الرفيعة، البطاطس، الامتزاز، تجربة بالدفع، التشابك الجزيئي، أحمر ماكسيلون GRL، أزرق ماكسيلون GRL

## Abstract:

The objective of the present study is the valorization of starch extracted from different renewable local sources (oak acorn, sorghum and potato) as adsorbent material. The first part consisted in extracting starch by the alkaline method and the structure of the extracted starches was identified by infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction. Their physicochemical properties (water content, ash content, pH, amylose content, swelling power and solubility in water) were determined. In order to estimate the quality and efficiency of the extracted starches in color removal, adsorption tests were carried out (using batch reactor), on two dyes from textile industry, Red Maxilon GRL and Blue Maxilon GRL. The effects of initial pH and ionic strength, on adsorption capacity, were considered. Concerning the results modeling, adsorption isotherms were plotted according to the Langmuir and Freundlich models, and the constant's characteristics were determined for each model.

The second part consisted on chemical modification of the extracted starches using epichlorhydrin, in order to improve adsorbent properties, by creating molecular crosslinks. The modified starches were analyzed using infrared, X-ray diffraction and electron microscopy analysis. The newest adsorbents revealed an appreciable adsorption capacity for both dyes.

**Key words:** Starch, Oak acorn, Sorghum, Potato, Adsorption, crosslinking, Batch Experiment, Red Maxilon GRL, Maxilon Blue GRL.

## Résumé :

L'objectif de cette étude est la valorisation de l'amidon extrait à partir de différentes ressources renouvelables locales (gland de chêne, sorgho et pomme de terre) comme matériau adsorbant. La première partie a consisté à extraire de l'amidon par la méthode dite alcaline et la structure des amidons extraits a été identifiée par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction des rayons X. Les propriétés physico-chimiques (teneur en eau, teneur en cendres, pH, teneur en amylose, pouvoir de gonflement et indice de solubilité dans l'eau) ont été déterminées.

Afin d'estimer la qualité des amidons extraits en vue de l'élimination de la couleur, des essais d'adsorption en réacteur discontinu ont été effectués sur deux colorants utilisés dans l'industrie textile, Rouge maxilon GRL et Bleu maxilon GRL. Les effets du pH initial et de la force ionique sur la capacité d'adsorption ont été considérés. En ce qui concerne la modélisation des résultats, les isothermes d'adsorption ont été tracées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich, et les constantes caractéristiques pour chaque modèle ont été déterminées.

Dans une deuxième partie une modification chimique par réticulation des amidons natifs, à l'épichlorohydrine, a été effectuée afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Les amidons modifiés ont été analysés par infrarouge, diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les adsorbants ont révélé une capacité d'adsorption appréciable pour les deux colorants.

**Mots clés :** Amidon, gland de chêne, sorgho, pomme de terre, adsorption, réticulation, expérience en batch, Rouge Maxilon GRL, Bleu Maxilon GRL.

*DEDICACES*

*A la mémoire de mon Père*

*A ma Mère ...*

*A mes frères et sœurs*

*A mes Beaux-frères  
& belles sœurs*

*Neveux et nièces*

*Mes louanges à ALLAH le tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce modeste travail*

## **REMERCIEMENTS**

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement et profondément, ma promotrice, Professeur **N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer ses précieux conseils. Elle, qui a gracieusement accepté de m'encadrer et me guider, de lire, d'amender et de corriger la présente thèse. Il est certain que je n'aurais pas pu mener ce travail sans sa précieuse contribution. Je lui suis fortement reconnaissante.

Je remercie vivement monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également monsieur **R. YEDDOU**, Professeur à l'UMBB, monsieur **A. NAMANE**, Maître de conférences à l'ENP, Madame **N. BOUDRIES**, Maître de Conférences à l'ENS (Kouba), ainsi que Madame **H. MOKRANE** Maître de Conférences à l'ENS (Kouba) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à Mme **R. IRINISLIMANE-CHERGUI**, Maître de Conférences à l'UMBB, pour son aide précieuse, ses conseils et sa présence à mes côtés.

Mes remerciements sont également à Madame **W. REMACHE** et monsieur **H. BENAÏSSA**, pour leurs aides dans la caractérisation de mes échantillons par spectroscopie FTIR.

Mes remerciements sont aussi adressés à monsieur Pr. **B. NEGJEMI** de l'ENS (Kouba).

Je remercie tout(e)s les enseignant(e)s du département de « Génie de l'environnement » pour leurs encouragements et conseils.

Je remercie toutes mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et Biotechnologie et plus particulièrement S. Touatou, pour sa présence à mes côtés. Je tiens à remercier aussi L. Daddi oubekka, H. Hamdi et L. Benssadallah.

Je remercie également, H. Bouam notre secrétaire du département environnement, ainsi que tous les laborantins le personnel de la bibliothèque et les agents de sécurité de l'école nationale polytechnique.

Mes vifs remerciements à tous mes amis, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## SOMMAIRE

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION .....	1
I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	3
I.1. AMIDON ET PROPRIÉTÉS.....	3
I.1.1. AMIDON .....	3
I.1.2. STRUCTURE CHIMIQUE DE L'AMIDON .....	3
I.1.2.1 La fraction glucidique .....	3
I.1.2.2. La fraction non glucidique.....	5
I.1.3. STRUCTURE GRANULAIRE D'AMIDON (DIFFERENTES FORMES D'AMIDON).....	5
I.1.4. STRUCTURE PHYSIQUE DE L'AMIDON .....	6
I.1.5. CLASSIFICATION DES AMIDONS NATIFS.....	7
I.1.6. PROPRIÉTÉS HYDROTHERMIQUES DES GRAINS D'AMIDONS .....	8
I.1.7. PROCÉDÉS D'EXTRACTION D'AMIDON .....	9
I.1.7.2. Procédé humide (Wet Milling).....	9
I.1.7.3. Travaux sur les méthodes d'extraction de l'amidon par voie humide .....	10
I.1.8. MODIFICATION DES AMIDONS.....	11
I.1.8.1. Modification physique.....	12
I.1.8.2. Modification enzymatique.....	13
I.1.8.3. Modification chimique.....	13
Réticulation de l'amidon.....	14
I.2. COLORANTS TEXTILES.....	15
I.2.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS .....	15
I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	17
I.2.3. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET DANGERS PRESENTES PAR LES COLORANTS .....	17
I.2.3.1. Les dangers évidents.....	18
I.2.3.2. Les dangers à long terme .....	18
I.2.4. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES COLORANTS .....	19
I.2.4.1. Traitements biologiques .....	20
I.2.4.2. Méthodes chimiques .....	20
I.2.4.3. Méthodes physiques.....	21
I.3. ADSORPTION.....	22
I.3.1. TYPES D'ADSORPTION.....	23
I.3.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	23
I.3.1.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	23
I.3.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'EQUILIBRE D'ADSORPTION.....	24
I.3.2.1 Nature de l'adsorbant .....	24
I.3.2.2 Nature et concentration d'adsorbat.....	24
I.3.2.3. Polarité.....	24
I.3.2.4. Surface spécifique.....	24





---

III.1.2. PROPRIETES PHYSIQUES DES AMIDONS EXTRAITS .....	45
III.1.3. ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	45
III.1.4. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	46
III.1.5. ANALYSE PAR RMN DU PROTON.....	48
III.1.6. POUVOIR DE GONFLEMENT ET FRACTION SOLUBLE (INDICE DE SOLUBILITE).....	50
III.1.7. TAUX D'AMYLOSE .....	52
III.1.8. DETERMINATION DES COURBES D'ETALONNAGE DU ROUGE MAXILON GRL ET DU BLEU MAXILON GRL.....	52
III.1.9. pH DE POINT DE CHARGE NULLE PZC.....	53
III.1.10. EFFET DU pH SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION.....	54
III.1.11. EFFET DE LA FORCE IONIQUE .....	55
III.1.12. EFFET DU TEMPS DE CONTACT A DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES.....	56
III.1.13. EFFET DE LA DOSE DE L'ADSORBANT.....	58
III.1.14. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES COLORANTS SUR L'AMIDON NATIF EXTRAIT .....	60
III.1.14.1. Classification des isothermes.....	60
III.1.14.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	62
III.2. ETUDES SUR LES AMIDONS RETICULES.....	65
III.2.1. CARACTERISATION DE L'AMIDON RETICULE.....	66
III.2.1.1. Pouvoir de gonflement et indice de solubilité.....	66
III.2.1.2. Caractérisation des extraits d'amidons réticulés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	68
III.2.1.3. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	72
III.2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DU RM GRL ET BM GRL SUR L'AMIDON RETICULE.....	73
III.2.2.1. Effet du pH sur la capacité d'adsorption .....	74
III.2.2.2. Effet du temps de contact .....	75
III.2.2.3. Effet de la quantité d'adsorbant .....	75
III.2.2.4. Classification des isothermes : .....	75
III.2.3. ESTIMATION DES ECARTS ET APPRECIATION DES MODELES.....	81
III.2.4. Exemples d'adsorbants utilisés pour éliminer les substances organiques présentes en solution .....	82
III.3. ÉTUDE DE REGENERATION .....	83
III.4. ANALYSE DES GRANULES D'AMIDONS NATIFS ET MODIFIES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	85
CONCLUSION .....	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....	90

## LISTE DES TABLEAUX

<b><u>Tableau I.1.</u></b> Caractéristiques principales des amidons et féculs .....	6
<b><u>Tableau I.2.</u></b> Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante .....	16
<b><u>Tableau I.3.</u></b> Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants ...	19
<b><u>Tableau I.4.</u></b> Avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour le traitement des rejets textiles	22
<b><u>Tableau II.1.</u></b> Caractéristiques des deux colorants utilisés .....	33
<b><u>Tableau II.2.</u></b> Optimisation de la réaction de réticulation de l'amidon de gland de chêne .....	42
<b><u>Tableau III.1.</u></b> Rendement d'extraction de l'amidon de pomme de terre .....	44
<b><u>Tableau III.2.</u></b> Propriétés physiques des amidons extraits .....	45
<b><u>Tableau III.3.</u></b> Principales attributions des résonnances concernant l'amidon de gland de chêne et l'amidon de sorgho.....	48
<b><u>Tableau III.4.</u></b> Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'amidon extrait selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. ....	65
<b><u>Tableau III.5.</u></b> Paramètres des isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur l'amidon extrait selon les modèles de Langmuir et Freundlich .....	65
<b><u>Tableau III.6.</u></b> Aires des bandes caractéristiques de l'amidon AG et AGR pour différentes concentration d'épichlorohydrine .....	69
<b><u>Tableau III.7.</u></b> Aires des bandes caractéristiques de l'amidon AS et ASR .....	70
<b><u>Tableau III.8.</u></b> Aires des bandes caractéristiques de l'amidon AP et APR.....	71
<b><u>Tableau III.9.</u></b> Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'amidon extrait réticulé selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. ....	80
<b><u>Tableau III.10.</u></b> Paramètres des isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur l'amidon extrait réticulé selon les modèles de Langmuir et Freundlich .....	80
<b><u>Tableau III.11.</u></b> Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les modèles utilisés pour RM .....	82
<b><u>Tableau III.12.</u></b> Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les modèles utilisés pour BM .....	82
<b><u>Tableau III.13.</u></b> Exemples d'adsorbants utilisées pour éliminer des substances organiques présentes en solution. ....	83

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Structure chimique de D-glucopyranose .....	3
<b>Figure I.2.</b> Structure de l'amylose .....	4
<b>Figure I.3.</b> Structure de l'amylopectine .....	5
<b>Figure I.4.</b> Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique A, B, C .....	7
<b>Figure I.5.</b> Diagramme de diffraction des rayons X des types cristallin .....	8
<b>Figure I.6.</b> Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements .....	12
<b>Figure I.7.</b> La réaction de réticulation de l'amidon .....	14
<b>Figure I.8.</b> Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire .....	23
<b>Figure I.9.</b> Les quatre principaux types d'adsorption d'après Giles et al .....	30
<b>Figure II.1.</b> Gland de chêne ( <i>Quercus Suber</i> L.) .....	34
<b>Figure II.2.</b> Sorgho ( <i>Sorghum Bicolor</i> L.) .....	34
<b>Figure II.3.</b> Pomme de terre (SPUNTA) .....	35
<b>Figure III.1.</b> Spectres FTIR des amidons: de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre .....	46
<b>Figure III.2.</b> Spectres de diffraction des RX des amidons: de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre .....	47
<b>Figure III.3.</b> Spectre PMN <sup>1</sup> H de l'amidon de gland de chêne .....	49
<b>Figure III.4.</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'amidon de sorgho .....	49
<b>Figure III.5.</b> Evolution du pouvoir de gonflement des amidons de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température. ....	50
<b>Figure III.6.</b> Evolution de l'indice de solubilité des amidons de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température .....	51
<b>Figure III.7.</b> Courbes d'étalonnage du rouge maxilon GRL(A) et bleu maxilon GRL (B).....	52
<b>Figure III.8.</b> Détermination du point de charge nulle pH <sub>PZC</sub> des amidons extraits .....	53
<b>Figure III.9.</b> Effet du pH initial sur l'adsorption du rouge maxilon GRL (A)et bleu maxilon GRL (B) sur les amidons extraits .....	54
<b>Figure III.10.</b> Effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B) sur les amidons extraits .....	55
<b>Figure III.11.</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RM GRL par les amidons extraits AG(A), AS(B) et AP(C) pour différentes concentrations initiales .....	56

---

<b>Figure III.12.</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du BM GRL par les amidons extraits AG(A), AS(B) et AP(C) pour différentes concentrations initiales .....	58
<b>Figure III.13.</b> Effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'adsorption du RM GRL (A) et du BM GRL (B) par les amidons extraits: AG, AS et AP .....	59
<b>Figure III.14.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur les amidons : AG, AS et AP à 22±2°C .....	61
<b>Figure III.15.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur les amidons : AG, AS et AP à 22±2°C .....	61
<b>Figure III.16A.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur les amidons : AG, AS et AP selon le modèle de Langmuir à 22±2°C .....	63
<b>Figure III.16B.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur les amidons : AG, AS et AP selon le modèle de Freundlich à 22±2°C .....	63
<b>Figure III.17A.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur les amidons: AG, AS et AP selon le modèle de Langmuir à 22±2°C .....	64
<b>Figure III.17B.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur les amidons : AG, AS et AP selon le modèle de Freundlich à 22±2°C .....	64
<b>Figure III.18.</b> Evolution du pouvoir de gonflement des amidons réticulés de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température .....	67
<b>Figure III.19.</b> Evolution de l'indice de solubilité des amidons réticulés de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température .....	67
<b>Figure III.20.</b> Evolution des spectres infrarouges de l'amidon de gland de chêne modifié avec différentes teneurs en épichlorohydrine .....	68
<b>Figure III.21.</b> Structures de l'amidon avant (a) et après greffage (b) .....	69
<b>Figure III.22.</b> Spectres FTIR: amidon de sorgho (AS), amidon de sorgho réticulé (ASR) .....	70
<b>Figure III.23.</b> Spectres FTIR: amidon de pomme de terre (AP), amidon de pomme de terre réticulé (APR) .....	71
<b>Figure III.24.</b> Spectres de diffraction des RX des amidons réticulés: de gland de chêne (AGR), de sorgho (ASR) et de pomme de terre (APR).....	72
<b>Figure III.25.</b> Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du rouge maxilon GRL (A) et le bleu maxilon GRL (B) sur les amidons réticulés .....	73
<b>Figure III.26.</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RM GRL (A) et BM GRL (B) sur l'amidon réticulé : AGR, ASR et APR .....	74

---

<b>Figure III.27.</b> Effet de la concentration des amidons réticulés (AGR, ASR et APR) sur le taux d'adsorption du RM GRL (A) et du BM GRL (B) .....	75
<b>Figure III.28.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur l'AGR (A), l'ASR (B) et l'APR (C) à 22±2°C .....	76
<b>Figure III.29.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur l'AGR (A), l'ASR (B) et l'APR (C) à 22±2°C .....	76
<b>Figure III.30A.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur l'AGR, l'ASR et l'APR selon le modèle de Langmuir à 22±2°C .....	77
<b>Figure III.30B.</b> Isothermes d'adsorption du RM GRL sur l'AGR, l'ASR et l'APR selon le modèle de Freundlich à 22±2°C .....	77
<b>Figure III.31A.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur l'AGR, l'ASR et l'APR selon le modèle de Langmuir à 22±2°C .....	78
<b>Figure III.31B.</b> Isothermes d'adsorption du BM GRL sur l'AGR, l'ASR et l'APR selon le modèle de Freundlich à 22±2°C .....	78
<b>Figure III.32.</b> Régénération de l'amidon adsorbé du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B) .....	84
<b>Figure III.33.</b> Régénération de l'amidon réticulé adsorbé du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B) .....	85
<b>Figure III.34.</b> Micrographies des amidons natifs et modifiés : pomme de terre (A,A'), Sorgho (B,B') et gland de chêne (C,C') .....	87

## LISTE DES ABREVIATIONS

AG:	Amidon de Gland de chêne
AGR:	Amidon de Gland de chêne Réticulé
AGT:	Amidon de Gland de chêne Traité par NaOH
AP:	Amidon de Pomme de terre
APR:	Amidon de Pomme de terre Réticulé
AS:	Amidon de Sorgho
ASR:	Amidon de Sorgho Réticulé
b:	Constante d'équilibre selon le modèle de Langmuir.
BM :	Bleu maxilon GRL
$C_0$ :	Concentration initiale des colorants.
$C_e$ :	Concentration des colorants à l'équilibre.
DRX :	Diffraction des Rayons X
FTIR:	Infrarouge à Transformée de Fourier.
$K_F$ :	Capacité d'adsorption selon le modèle de Freundlich
m :	Masse d'adsorbant.
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
1/n :	Affinité du soluté pour l'adsorbant selon le modèle de Freundlich.
$pH_{pzc}$ :	pH de charge nulle.
$q_e$ :	Quantité de colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
$q_{max}$ :	Capacité maximale de l'adsorption des colorants.
$r^2$ :	Coefficient de détermination
$R_L$ :	Constante de séparation sans dimension.
$Re$ :	Rendement d'élimination (%)
R :	Rendement d'extraction
RM :	Rouge maxilon GRL
$RMN^1H$ :	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (H)
SP :	Pouvoir de Gonflement
SI :	Indice de Solubilité
V :	Volume de la solution

# *INTRODUCTION*



## INTRODUCTION

L'industrie textile regroupe des activités gourmandes en eau et génère des effluents chargés d'une multitude de produits chimiques, dont des colorants fortement toxiques et dont l'empreinte environnementale est non négligeable. Comme ces colorants sont utilisés en excès pour améliorer la qualité de la teinture, elles représentent une forte coloration. Par conséquent, la toxicité de l'eau sera plus élevée, notamment en raison de leur faible biodégradabilité. Le traitement biologique est peu applicable, ce qui conduit à la dégradation de l'environnement. Afin d'éliminer ou de réduire ce type de pollution, un prétraitement des effluents est nécessaire avant que ces colorants soient jetés dans l'environnement.

Dans ce contexte, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination des colorants, tels que les techniques de précipitation et d'adsorption (1), la coagulation-floculation (2), l'oxydation chimique (3), les méthodes électrochimiques (4), les traitements biologiques (5), les membranes échangeuses de cations (6). Parmi ces méthodes, l'adsorption représente un traitement très efficace pour l'élimination des molécules dissoutes, le charbon actif est considéré comme l'un des matériaux les plus performants (7). Cependant, il présente l'inconvénient de nécessiter une régénération complexe et coûteuse.

De nombreux chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser des substances peu coûteuses telles que les déchets agricoles (8), les déchets solides industriels (9), le marc de café (10), la sciure de bois (11), les argiles naturelles (12), les boues activées (13), les hydrogels synthétiques (14), les zéolites (15), le biopolymère chitine (16), les cyclodextrines (17) comme adsorbants pour l'élimination des colorants dans les eaux usées.

Une grande attention a récemment été portée à l'amidon et aux matériaux à base d'amidon (18-20).

L'amidon est composé de deux polymères de D-glucose: l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est légèrement ramifiée en position  $\alpha$ -1,4, tandis que l'amylopectine est fortement ramifiée avec des unités anhydroglucose liées en  $\alpha$ -1,6. L'amidon a été obtenu à partir de nombreuses sources végétales; céréales, légumes, racines, fruits et tubercules. La forme et la taille des granules d'amidon dépendent de la source (21).

L'amidon, principale réserve de polysaccharides des plantes vertes, est considéré comme une ressource naturelle renouvelable et biodégradable. Il a des caractéristiques physiques et chimiques uniques et une qualité nutritionnelle qui le distingue de tous les autres carbohydrates. L'amidon est utilisé dans les applications alimentaires, mais a récemment suscité un intérêt pour son utilisation comme matière première renouvelable pour des applications industrielles, en particulier en raison de son abondance relative et de sa facilité d'isolement sous une forme très pure (22).



En outre, les amidons ont des propriétés intéressantes telles que la biodégradabilité, la réactivité chimique élevée et les capacités d'adsorption (23). Ces avantages en font d'excellents matériaux pour un usage industriel.

L'extraction alcaline a été étudiée par de nombreux chercheurs et a donné des extraits d'une pureté appréciable (24-26).

Le présent travail porte sur la valorisation de matériaux issus de ressources renouvelables locales. Notre choix s'est porté sur l'amidon naturel en tant que biopolymère biodégradable extrait à partir de trois ressources locales, à savoir, le gland de chêne, le sorgho et la pomme de terre.

L'étude est composée de deux parties :

La première porte sur l'extraction des amidons provenant de différentes sources: glands de chêne, de sorgho et de pomme de terre par la méthode alcaline et la caractérisation des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles par différentes méthodes suivie d'une étude d'adsorption de deux colorants cationiques : rouge maxilon GRL et bleu maxilon GRL (utilisés dans les industries textiles).

La deuxième partie porte sur la réticulation de l'amidon extrait en créant des ponts entre les chaînes polymères formant ainsi un réseau tridimensionnel qui a pour effet de modifier les propriétés de diffusion de ce dernier, la caractérisation des amidons réticulés ainsi que l'application à l'adsorption des mêmes colorants.

Le présent manuscrit est constitué de trois grands chapitres :

Le premier chapitre de notre étude comporte des rappels bibliographiques où sont successivement abordés : des généralités sur l'amidon, les méthodes d'extraction, et de modifications, des généralités sur les polluants des eaux textiles plus précisément les colorants, des notions sur les méthodes de traitement et l'adsorption

Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes utilisées lors de nos manipulations.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux ainsi qu'à leurs interprétations :

- Extraction de l'amidon natif ;
- Caractérisation et application pour le test de sorption ;
- Modification par réticulation de l'amidon extrait ;
- Optimisation des paramètres, caractérisation, et application pour les tests d'adsorption.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives pouvant être proposées à l'issue de ce travail.

**CHAPITRE I**

**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### I.1. AMIDON ET PROPRIÉTÉS

#### I.1.1. AMIDON

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il se présente dans les céréales, les légumineuses, tubercules et certains fruits sous forme de granules plus ou moins enchâssés dans la matrice protéique de la cellule. La moitié de la production industrielle de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine (27). C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve aussi des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile. Ces dernières années, il apparaît être un matériau d'intérêt dans la production de plastiques renouvelables et biodégradables (28,29) et se pose également comme candidat pour la fabrication des biocarburants (30).

#### I.1.2. STRUCTURE CHIMIQUE DE L'AMIDON

L'amidon est biosynthétisé sous forme de granules dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (Tableau I.1) (31). L'amidon est un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise la plus stable ( $C_1$ ), les groupements hydroxyles  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_6$  étant en position équatoriale (Figure I.1). Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de types  $\alpha$  : (1 $\rightarrow$ 4) (95-96%) et dans une moindre mesure par des liaisons de types  $\alpha$ : (1 $\rightarrow$ 6) (4-5%). Chaque molécule possède en son extrémité  $C_1$  une fonction pseudo aldéhydrique réductrice.

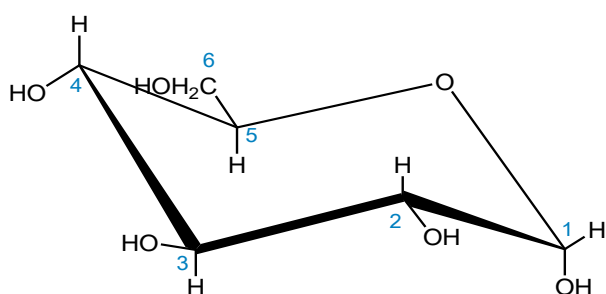


Figure I.1 : Structure chimique du D-glucopyranose

##### I.1.2.1 La fraction glucidique

La fraction glucidique est un mélange de deux polymères :

- L'amylose : molécule essentiellement linéaire.
- L'amylopectine : molécule ramifiée.

L'existence d'une structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine est évoquée par la suite.

### A) L'amylose

L'amylose (Figure I.2) représente 20 à 35 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité (~1%) de liaisons  $\alpha$ -(1-6). Sa masse molaire moyenne varie de  $10^5$  à  $10^6$  g/mol, avec des degrés de polymérisation allant de 500 à 6000 unités de glucose.

Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons  $\alpha$ -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des chaînes hydrocarbonées. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon.

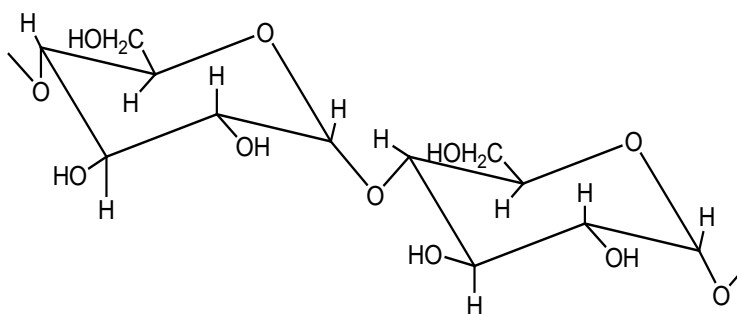


Figure I.2 : Structure de l'amylose (27)

### B) L'amylopectine

L'amylopectine (Figure I.3), constituant principal de l'amidon, représente 70 à 80% de la fraction glucidique. C'est une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre  $10^7$  et  $10^8$  g/mol (32) et dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est constituée de centaines de chaînes d'unités de glucose, reliées principalement par des liaisons  $\alpha$ -(1,4) et par presque 5 à 6% de liaisons  $\alpha$ -(1,6), responsables des ramifications. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L).

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 (27).

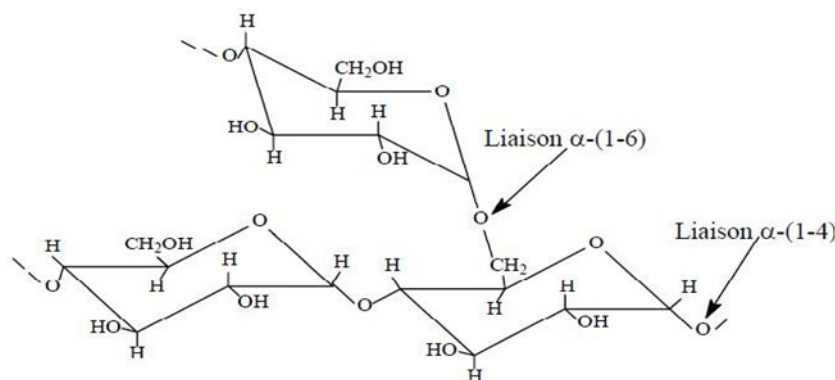


Figure I.3 : Structure de l'amylopectine (27).

Tous les amidons sont constitués par l'une de ces molécules ou les deux, et le rapport de l'une à l'autre varie avec l'origine de l'amidon (Tableau I.1).

### I.1.2.2. Fraction non glucidique

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons. Elle est constituée de lipides, de protéines et de matières minérales dont les teneurs varient avec l'origine botanique de l'amidon, des conditions de biosynthèse et la technologie d'extraction (séparation, séchage ...). La présence de lipides internes en quantité supérieure à 0,5 % est caractéristique des amidons de céréales (blé 0,8-1,2 %, maïs 0,6-0,8 %), mais leur nature diffère selon l'espèce botanique (31).

### I.1.3. STRUCTURE GRANULAIRE D'AMIDON (DIFFERENTES FORMES D'AMIDON)

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granules semi-cristallins, appelés sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. L'origine botanique détermine la taille, la morphologie (sphérique, lenticulaire..), et la composition (amylose/amylopectine) (33) (Tableau I.1).

Les amidons de tubercules sont généralement volumineux ellipsoïdaux, ceux de céréales sont polymorphes de forme lenticulaire (blé, seigle, orgue), polyédrique (maïs, riz) ou filamenteux, et les amidons de légumineuses sont le plus souvent réniformes avec hile central allongé ou étoilé.

**Tableau I.1** Caractéristiques principales des amidons et fécules (27,33-35).

Origine botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Forme	Diamètre $\mu\text{m}$	Type
Céréales					
Blé	24 à 26	76 à 74	lenticulaire	2-38	A
Maïs	24 à 28	76 à 72	Angulaire, polyédrique	5-25	A
Maïs cireux	<1	>99	Angulaire, polyédrique		A
Sorgho blanc	27.1	72.9	polygonale	6.33-39.5	A
Sorgho pigmenté	24.8	75.2	polygonale	7.1-44.7	A
Riz	17	73	polyédrique	8	A
Légumineuses					
Pois	35	65	réniforme	---	A
Tubercules					
Pomme de terre	23	77	ellipsoïdale	15-100	B
Tapioca	17	83	Rond, tronqué	3- 43	A

#### I.1.4. STRUCTURE PHYSIQUE DE L'AMIDON

L'amidon, après extraction à partir des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Les grains d'amidon ont une structure sphéroïdique. Cette structure des grains est formée de zones (couches) concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile » (Figure I.4).

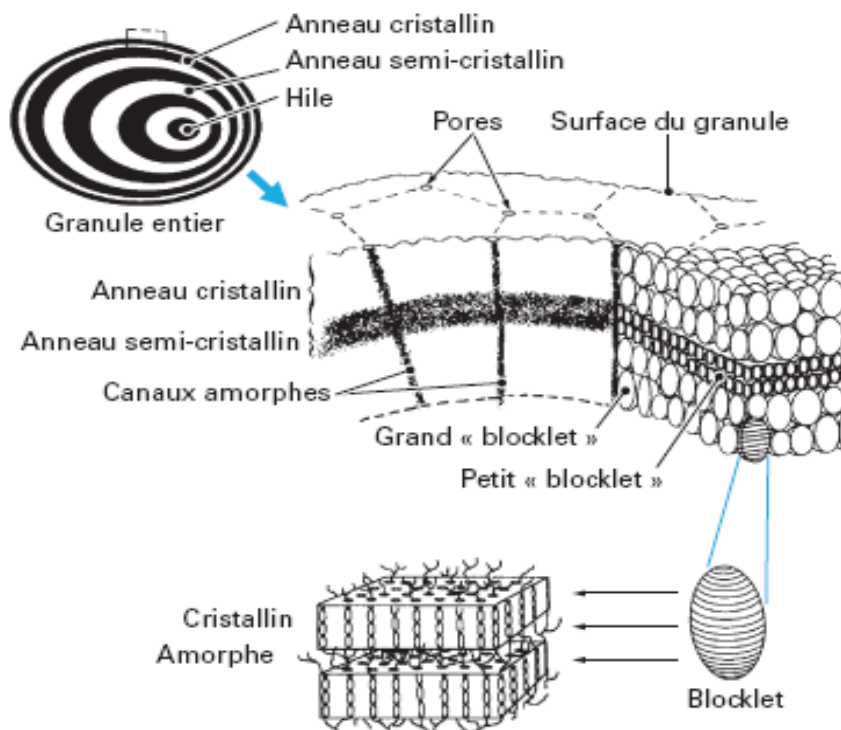
La grosseur, la forme et la structure des grains varient selon la plante d'où provient l'amidon (36).

En lumière polarisée, les granules d'amidon ont la forme d'une croix noire dite « croix de Malte ». Ce phénomène de biréfringence positive vient confirmer l'organisation semi-cristalline de ces granules. Les zones amorphes pourraient contenir des ensembles cristallins composés d'amylopectine de structure identique mais de taille réduite, de 50 à 70nm. Ces ensembles dispersés dans l'amylose constituent avec les complexes amylose-lipides les parties dites « amorphes » du granule.

L'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme en revanche à chaud ( $\approx 70^{\circ}\text{C}$ ) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.

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

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



**Figure I.4 :** Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique (36)

### I.1.5. CLASSIFICATION DES AMIDONS NATIFS

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin (37). Les amidons natifs peuvent être classés en quatre groupes (A, B, C et V) selon leur diffractogramme (figure I.5). Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B se retrouve principalement dans des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C correspond aux amidons des légumineuses. Il s'agit d'un mélange des deux types cristallins A et B.

Les diffractogrammes des amidons du type A sont caractérisés par de grands pics autour de  $15^{\circ}$ ,  $17^{\circ}$ ,  $18^{\circ}$  et  $23^{\circ}$  tandis que ceux du type B ont de grands pics autour de  $5^{\circ}$  et  $17^{\circ}$  et de petits pics autour de  $22^{\circ}$  et  $24^{\circ}$  (37-40).

Un quatrième type noté V, de l'allemand « Verkleisterung » signifiant gélification a été observé lors de la formation des complexes entre l'amylose et une molécule complexante (iode, alcools, cyclohexane, acides gras...) (41).

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation cristalline de l'amidon.

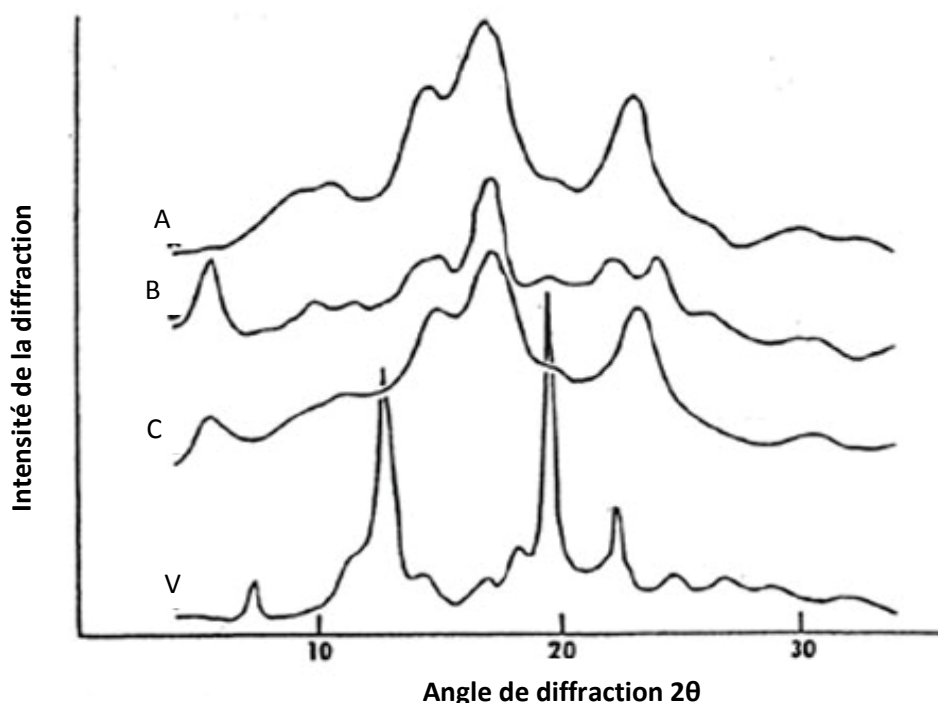


Figure I.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C (41).

### I.1.6. PROPRIÉTÉS HYDROTHERMIQUES DES GRAINS D'AMIDONS

#### Gélatinisation

La gélatinisation peut être définie comme la rupture des liaisons hydrogène au sein du granule d'amidon accompagnée de changements irréversibles de certaines caractéristiques telles que les capacités d'absorption d'eau, de gonflement des grains, de l'augmentation de la solubilité et de la viscosité (42). Elle correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Elle est également définie par la perte de la structure semi-cristalline de la granule d'amidon à la suite d'un traitement hydrothermique.

#### Rétrogradation

La rétrogradation désigne les réorganisations structurales qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de traitement



est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ces solutions d'amidon obtenues à la suite d'un traitement thermique aux environs de 100°C en présence d'un excès d'eau sont instables à la température ambiante. Au cours du refroidissement, les macromolécules se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation.

### **I.1.7. PROCÉDÉS D'EXTRACTION D'AMIDON**

Différents procédés de production permettent d'extraire l'amidon des plantes. Les amidons natifs sont issus essentiellement de deux procédés d'extraction, un procédé à sec et un procédé humide. Les amidons ne provenant pas de ces deux procédés sont dits modifiés.

Ces méthodes varient en fonction de la source de l'amidon, et dépendent de la séparation du réseau protéique des grains d'amidon pendant la phase de trempage (43) et de la séparation du contenu des matières premières des enveloppes, du son, des protéines et des embryons.

L'extraction de l'amidon est effectuée après le broyage. Les méthodes d'extraction sont appelées méthodes de broyage et se divisent en deux :

**I.1.7.1. Procédé à sec (Dry-Wet Milling):** Méthode d'extraction après broyage à sec et re-broyage après trempage. La méthode de broyage à sec est utilisée pour broyer les grains à sec en premier lieu, suivie d'un trempage. Ce trempage est aussi un broyage par voie humide, c'est-à-dire, faire tremper le 1<sup>er</sup> broyat dans de l'eau pour une longue période ou dans des solutions d'hydroxyde de sodium pendant une courte période.

La plupart des méthodes industrielles d'extraction de l'amidon à partir de diverses matières premières préfèrent la méthode de broyage par voie humide pour obtenir un extrait conservateur de l'amidon dans ses propriétés structurales. Dans le deuxième procédé, le broyage est grossier, il est difficile d'obtenir un amidon sans impuretés.

**I.1.7.2. Procédé humide (Wet Milling) :** méthode d'extraction après broyage humide.

Dans ce procédé, les tubercules, les grains et les autres parties des plantes riches en amidon, sont broyés puis séparés sur des tamis après arrosage (44) afin de faciliter la séparation des grains d'amidon des protéines. Le processus de trempage est effectué dans des solutions aqueuses basiques d'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou des solutions acides d'anhydride sulfureux, d'acide lactique ou de solutions alcooliques telles que le méthanol (43). Le procédé humide comporte plusieurs étapes: le nettoyage, le trempage, le broyage, la séparation des constituants, la centrifugation et le séchage.

L'amidon de sorgho est beaucoup plus difficile à extraire par rapport à ceux du blé et du maïs en raison de son faible rendement, car il est difficile d'extraire une quantité importante

trouvée dans les enveloppes de certaines cellules périphériques qui restent fermées pendant la période de trempage (45).

Ces dernières années, plusieurs études ont été développées pour extraire l'amidon des grains de sorgho en broyage humide (43, 44, 46).

La fécule de pomme de terre se distingue de l'amidon de maïs, blé, riz car elle se caractérise par une grande pureté.

En ce qui concerne l'extraction de l'amidon de gland de chêne, il existe peu d'informations sur les méthodes utilisées.

### **I.7.1.3. Travaux sur les méthodes d'extraction de l'amidon par voie humide :**

**Nettoyage:** Le grain est nettoyé et séché afin d'éliminer les matières libres telles que poussières, sables, débris et germes. Dans ce but, plusieurs tamis avec différents mailles sont utilisés pour faciliter la séparation des impuretés en fonction de leur taille, en plus du dépoussiérage par aspiration d'air. La pomme de terre et le gland de chêne sont nettoyés et débarrassés de leurs impuretés et lavés avec de l'eau avant le processus de trempage (43).

**Trempage:** Le processus de trempage est l'étape la plus importante de la méthode de broyage par voie humide dans différentes conditions expérimentales de température, de temps de trempage et de concentration de milieu de trempage (basique ou acide). Cette opération a pour but de réhydrater et de ramollir toute la matrice protéine-amidon et ainsi faciliter la séparation des granules d'amidon.

Les solutions alcalines ont un effet important dans la séparation. Elles peuvent empêcher la croissance de bactéries pendant la période de trempage, faciliter le pelage des grains et contribuer au blanchiment de l'amidon (47). Au niveau du laboratoire, l'hydroxyde de sodium est le plus utilisé. Un autre traitement est utilisé par ajout de l'hypochlorite de sodium à l'amidon avant l'isolement afin d'éliminer les composés phénoliques qui y sont liés, suivi par la dispersion de l'amidon extrait dans 95% d'éthanol, afin d'obtenir un amidon blanc doux et léger. Les concentrations d'hydroxyde de sodium utilisées ainsi que la durée et la température de trempage varient en fonction des matières premières.

En milieu acide, la dispersion des protéines est accélérée pour libérer l'amidon à l'aide du dioxyde de soufre utilisé dans l'eau de trempage qui se présente sous la forme d'un mélange équilibré dans des solutions aqueuses (43). L'effet du dioxyde de soufre est dû à ses propriétés réduites et non à ses propriétés acides. Il a également un effet stérilisant: il empêche la croissance des microorganismes lors des extractions (48) et inhibe l'action des enzymes responsables de l'oxydation et du changement de l'amidon lorsque les tubercules de pomme de terre sont trempés. Le bisulfite est l'agent actif dans le processus de trempage, ce qui affaiblit le tissu protéique entourant les grains d'amidon.

L'ajout de l'acide lactique à la solution de trempage a pour but de séparer l'amidon du réseau protéique et de ramollir les grains, tout en améliorant le rendement et la couleur de l'amidon extrait de sorgho et du maïs (49).

**Broyage:** les semences ou les tubercules sont soumis à un broyage léger pour dégager les granules d'amidon, les germes et le gluten. Les germes riches en huile sont récupérés en surface. Les fibres restantes sont séparées à leur tour de l'amidon et du gluten par filtration sur tamis. Ensuite le gluten, plus léger que l'amidon, est séparé de celui-ci par centrifugation. Après quoi l'amidon est séparé par une série de processus successifs de séparation, centrifugation ou sédimentation (50). Il existe certaines différences dans l'ordre des étapes.

**Séparation par tamisage, centrifugation ou sédimentation:** Une variété de tamis est utilisée pour séparer le contenu des grains : des enveloppes, des embryons, des fibres, des protéines et des lipides des suspensions d'amidon.

Il existe une différence dans le nombre de chaînes de tamis utilisées en termes de nombre et de diamètre de leurs pores, en raison de la différence de taille des grains d'amidon. Ainsi, dans le cas des grains de sorgho, le plus petit tamis utilisé se situe entre 53 $\mu$  et 75 $\mu$  (48,51).

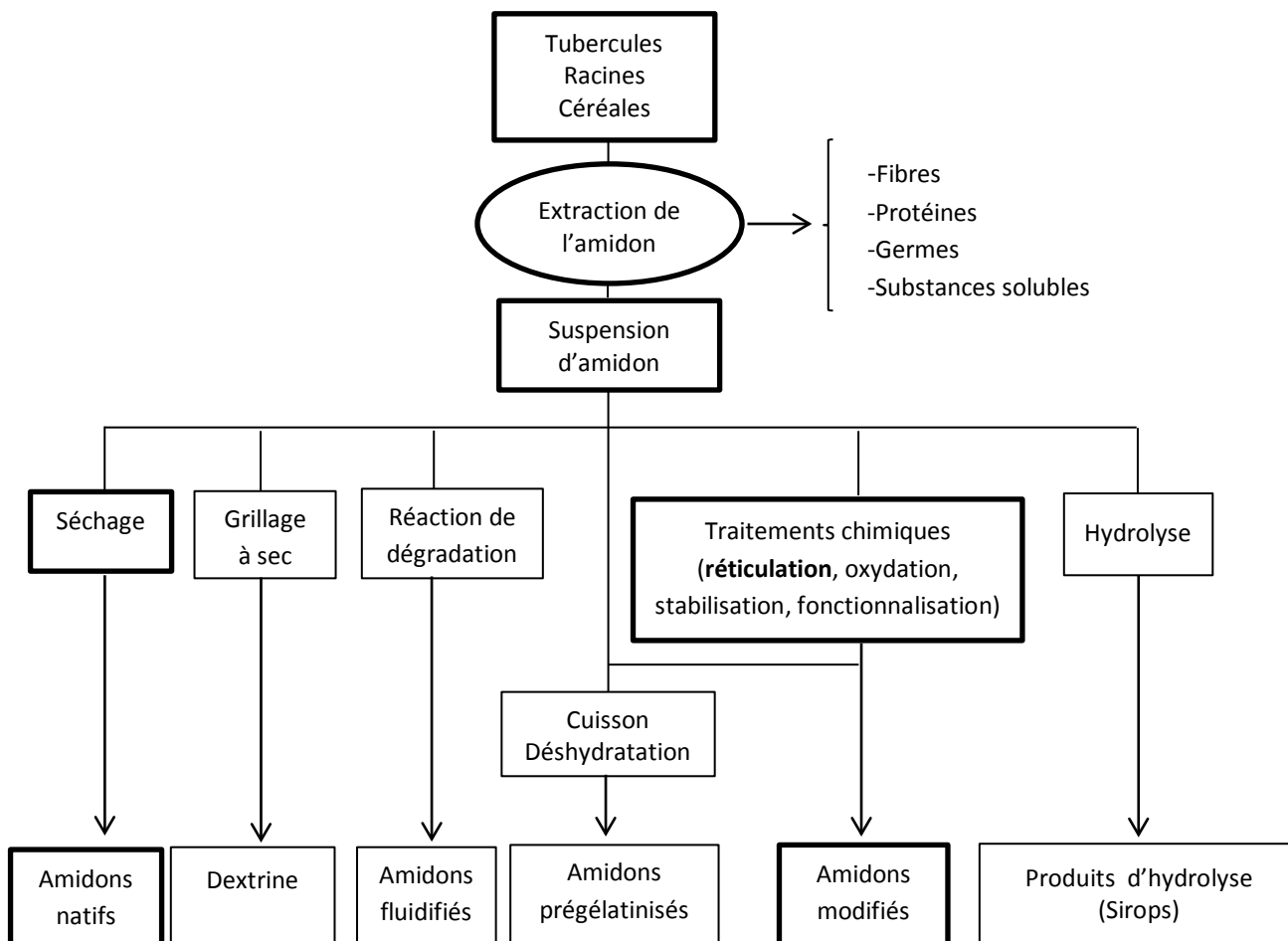
Le processus de centrifugation vise à séparer la quantité de protéines et de lipides en suspension des grains d'amidon en les déposants sur la couche d'amidon. Le processus se déroule à différentes vitesses en fonction du grain utilisé: plus la taille des grains d'amidon est petite, plus la vitesse est grande. Par exemple, pour le sorgho on peut aller jusqu'à 460 et 760 rpm pendant une période de 20 minutes lors du trempage dans le milieu de base (47).

Pour épurer le lait d'amidon (suspension) obtenu dans l'étape de broyage et pour éliminer les impuretés, la boue d'amidon est diluée puis concentrée à plusieurs reprises afin de libérer le maximum de grains avec un minimum d'impuretés. Enfin l'amidon est filtré. L'étape de filtration peut être précédée par la centrifugation lorsque la teneur en protéines est relativement élevée ou la séparation est complétée par la différence de densité.

**Séchage:** l'amidon obtenu est ensuite séché à une température de 40°C pendant 24 heures afin que les propriétés naturelles ne soient pas altérées (26,51).

### **I.1.8. MODIFICATION DES AMIDONS**

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidon (Figure I.6). Ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées (52).



**Figure I.6 :** Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements (52)

L'amidon est à la base de nombreux produits dérivés obtenus via des modifications physique, enzymatiques ou chimiques. Les réactions de transformation permettent de donner de nouvelles fonctionnalités à l'amidon.

**I.1.8.1. Modification physique**

Les traitements physiques permettent la formation de dextrans, d'amidons pré-gélatinisés, ou encore d'amidons extrudés. Les dextrans sont générées en appliquant un traitement thermique à des grains d'amidon à l'état sec. Les amidons pré-gélatinisés sont obtenus par cuisson sur cylindres chauffants. Ils gonflent dans l'eau froide, présentent un fort pouvoir épaississant et une haute digestibilité. Les amidons extrudés se différencient des amidons pré-gélatinisés par leur solubilité élevée (53).

### I.1.8.2. Modification enzymatique

Les traitements enzymatiques sont de plus en plus utilisés pour la transformation de l'amidon. Ce dernier est hydrolysé par différentes amylases. L'alpha amylase permet de préparer des maltodextrines et des sirops de glucose. La beta amylase est utilisée pour générer les sirops de maltose. Les glucose-isomérases convertissent le glucose en fructose (53). Selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques (36), les grains d'amidon peuvent être classés comme suit : facilement attaqués (manioc), résistants à l'attaque (maïs riches en amylose, pomme de terre) et moyennement résistants (orge, et tapioca).

Cette différence de résistance est due au degré de compression des chaînes de l'amidon qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif.

### I.1.8.3. Modification chimique

Trois types de modification chimique peuvent être réalisés : l'hydrolyse, le greffage de groupements fonctionnels et la réticulation.

- **L'hydrolyse de l'amylopectine et de l'amylose** de l'amidon en solution (30 à 40%) génère, en présence d'un acide minéral (HCl de 0,1 à 1%) et suivant les conditions, des maltodextrines (qui résultent d'une hydrolyse faible), des sirops de glucose, et du dextrose (glucose pur).

- **Le greffage de groupements chimiques** esters (succinate, acétate d'amidon) ou éthers (amidon hydropropylé) sur les fonctions hydroxyles des chaînes d'amylopectine et d'amylose permet de diminuer la température de gélatinisation de l'amidon, de diminuer les risques d'association des chaînes d'amylose et d'amylopectine et, par conséquent, de limiter la rétrogradation de l'amidon. Les conditions utilisées pour des réactions chimiques sont contrôlées de manière à assurer un gonflement suffisant des granules (accessibilité des groupements hydroxyles) tout en maintenant leur intégrité.

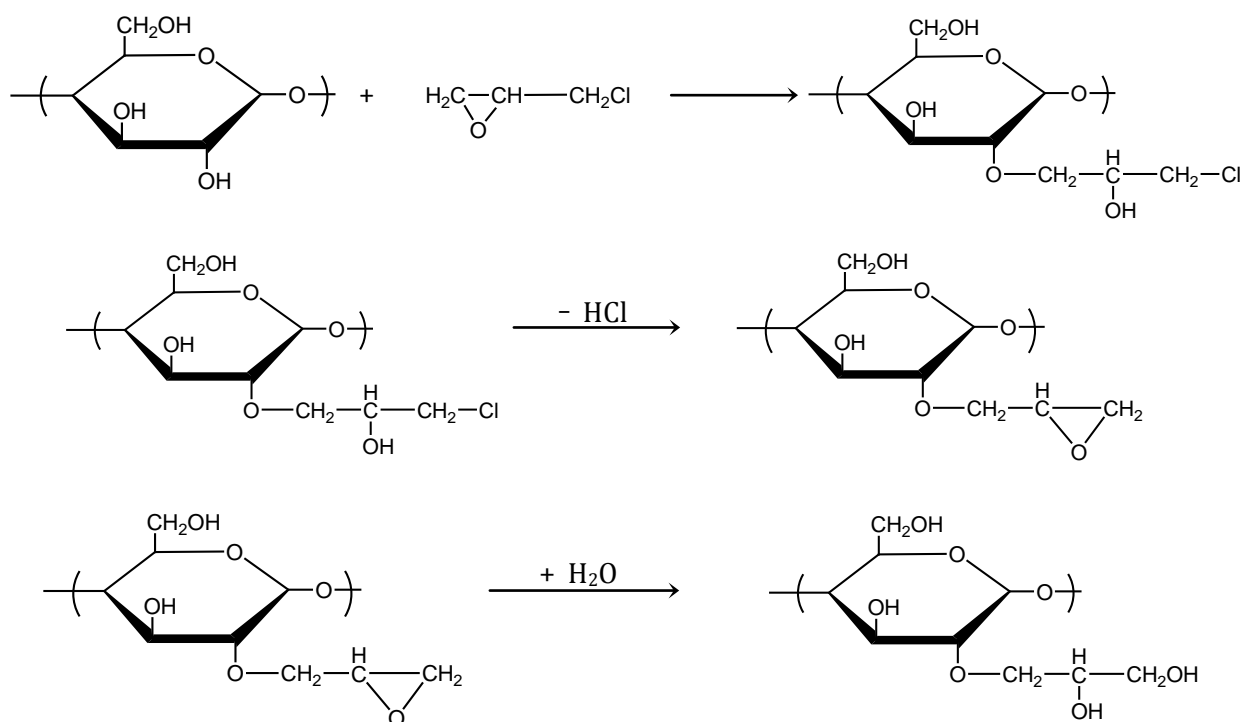
- **La réticulation chimique de l'amidon**

La réticulation consiste à créer des pontages inter ou intramoléculaires qui permettent de relier les chaînes d'amidon entre elles (création de liaisons covalentes) et de former ainsi un système macromoléculaire tridimensionnel plus ou moins réticulé. En règle générale, plus le degré de réticulation est grand, plus la diffusion sera lente. Ces amidons ainsi modifiés sont des hydrogels macromoléculaires. Les réseaux obtenus se présentent sous la forme de particules (poudres ou billes) dont les propriétés dépendent essentiellement de la densité de la réticulation. Ces systèmes sont alors utilisés comme matériaux solides insolubles capables d'interagir avec des polluants présents dans des solutions aqueuses (54).

Les réactions de réticulation sont réalisées par ajout des agents de réticulation à la suspension d'amidon maintenue à une température inférieure à la température de gélatinisation. L'évolution de la réaction est contrôlée et lorsque l'opération est terminée, l'amidon est essoré et lavé pour éliminer les traces de réactif avant séchage.

L'un des matériaux les plus étudiés est obtenu par réticulation de l'amidon par de l'épichlorohydrine (EPI) en milieu alcalin (Figure I.7). L'épichlorohydrine a le pouvoir de réagir avec les groupements hydroxyles de l'amylose afin de créer des liaisons covalentes entre les molécules. Un réseau tridimensionnel de molécules est ainsi formé. La stabilité de la structure est assurée par des liaisons esters glycérols en produisant un diamidon glycérique. Cette réaction inhibe la gélatinisation du granule d'amidon et empêche la lixiviation de l'amylose (55).

La réaction de l'amylose avec l'épichlorohydrine en milieu alcalin a été étudiée il y a plusieurs années (56). La réaction se passe en milieu basique afin de faciliter la gélatinisation et les substitutions nucléophiles des groupes OH<sup>-</sup>. À pH élevé, la structure de l'amylose subit des modifications physiques entraînant la perte d'ordre caractérisant la phase cristalline. L'encombrement des groupements réactifs des molécules d'amylose se retrouve donc diminué, facilitant la pénétration de l'épichlorohydrine. Cette réticulation de l'amylose, une fois terminée, engendre un changement important au niveau de sa conformation en passant de la forme double hélice B à la forme simple hélice V (55).



**Figure I.7 :** La réaction de réticulation de l'amidon.

## I.2. COLORANTS TEXTILES

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant. Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique (57).

Différentes industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile. Dans le procédé de teinture, l'industrie textile utilise environ 10 à 15m<sup>3</sup> d'eau pour le traitement d'une tonne de textile. L'utilisation intensive des colorants a engendré des problèmes aussi bien pour l'environnement que pour l'alimentation. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux effluents des industries textiles, et qu'en alimentation la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques (58).

Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants (59). La présence de ces espèces dans l'eau, même à de faibles quantités, est très visible et indésirable. Dans les milieux aquatiques, ces colorants réduisent la pénétration de la lumière et retardent ainsi l'activité photosynthétique. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux.

### I.2.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

Les colorants sont des composés, généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Ils sont caractérisés par leur capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (60). De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.)(Tableau I.2)

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (61).

**Tableau I.2:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (60).

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
Azo	(-N=N-)	Amino	(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso	(-NO ou -N-OH)	Méthylamino	(-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl	(=C=O)	Diméthylamino	(-N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl	(-C=C-)	Hydroxyl	(-OH)
Nitro	(-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy	(-OR)
Sulfure	(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons	

### I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Dans l'industrie textile, les colorants utilisés sont de différents types. Le choix du colorant est dicté par le procédé de coloration et par les nuances de coloration souhaitées.

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, antraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoides, etc.). Si cette classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (teinturier) préfère la classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales.

#### ❖ Colorants à mordant

Les colorants à mordant contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (62).

#### ❖ Colorants acides

Les colorants acides sont constitués d'un groupe chromophore responsable de la coloration et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée pour les nuances. Les colorants acides permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiées en bain légèrement acide.



#### ❖ Colorants directs

Les colorants directs sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est dû à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

#### ❖ Colorants cationiques

Les colorants cationiques ou basiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces colorants sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant, ils résistent mal à l'action de la lumière et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils permettent des nuances très vives et résistantes.

#### ❖ Colorants réactifs

Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

#### ❖ Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donnée cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. Ils existent généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques (62).

### **I.2.3. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET DANGERS PRESENTES PAR LES COLORANTS**

L'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain. Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est essentiellement visuelle (63).

Parmi ces industries, l'industrie textile est l'un des pollueurs majeurs du secteur industriel, leurs eaux usées sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ni).

Les colorants modernes entrants dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30% de la quantité de colorants utilisés sont rejetés dans les eaux usées qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et

nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

### I.2.3.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation**: sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (64,65).
- **Sous-oxygénation**: lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène (45).
- **Couleur, turbidité, odeur**: l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### I.2.3.2. Les dangers à long terme

- **Persistence**: les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique (66).
- **Bioaccumulation**: si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, pour éliminer une substance une fois qu'elle est absorbée, alors cette dernière s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Cancer**: si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

▪ **Sous-produits de chloration:** le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

### I.2.3.3. Mutagénicité/carcinogénicité

Une étude, effectuée sur le recouplement des  $DL_{50}$  avec les classes chimiques et tinctoriales des colorants, a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (67). Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies.

### I.2.4. TECHNIQUES D'ELIMINATIONS DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.3). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

**Tableau I.3:** Taux de fixation sur la fibre textiles pour les différentes classes tinctoriales de colorants (68)

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation(%)	Rejet(%)
Acide	Laine, nylon	80-93	7-20
Basique	Acrylique	97-98	2-30
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Directe	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	Cellulose	60-70	30-40

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physico- chimiques assurant une séparation solide-liquide. La deuxième étape consiste à utiliser des techniques de dépollution dans les industries textiles qui se

divisent en trois types : biologique, chimique et physique. Plusieurs méthodes ont été citées pour éliminer les polluants des effluents (Tableau I.4) (69). Toutes ont des avantages et des inconvénients. En raison des coûts élevés et des problèmes d'élimination, nombre de ces méthodes classiques de traitement des eaux usées de colorants n'ont pas été largement appliquées à grande échelle dans les industries du textile et du papier.

À l'heure actuelle, il n'existe pas de processus unique capable d'un traitement adéquat, principalement, en raison de la nature complexe des effluents (70). En pratique, une combinaison de différents processus est souvent utilisée pour obtenir la qualité d'eau souhaitée de la manière la plus économique.

#### **I.2.4.1. Traitements biologiques**

Le traitement biologique est souvent la solution la plus économique par rapport aux autres processus physiques et chimiques. Les méthodes de biodégradation telles que la décoloration fongique, la dégradation microbienne, l'adsorption par la biomasse microbienne (vivante ou morte) et les systèmes de bioremédiation sont couramment appliquées au traitement des effluents industriels car de nombreux microorganismes tels que les bactéries, les levures, les algues et les champignons peuvent s'accumuler et dégrader les polluants (71, 72). Cependant, leur application est souvent limitée en raison de contraintes techniques. Le traitement biologique nécessite une grande surface terrestre et est limité par la sensibilité aux variations diurnes ainsi que par la toxicité de certains produits chimiques et par une flexibilité moindre en matière de conception et de fonctionnement (73). Le traitement biologique ne permet pas d'obtenir une élimination satisfaisante de la couleur avec les procédés de biodégradation classiques actuels (74). De plus, bien que de nombreuses molécules organiques soient dégradées, beaucoup d'autres sont récalcitrantes en raison de leur structure chimique complexe et de leur origine organique synthétique. En particulier, en raison de leur nature xénobiotique, les colorants azoïques ne sont pas totalement dégradés.

#### **I.2.4.2. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques comprennent la coagulation ou la floculation combinée à la flottation et la filtration, la précipitation – floculation avec  $\text{Fe(II)}$  /  $\text{Ca(OH)}_2$ , l'électro-flottation, la coagulation électrocinétique, les méthodes classiques d'oxydation par oxydants (ozone), l'irradiation ou les procédés électrochimiques.

Ces techniques chimiques sont souvent coûteuses et, bien que les colorants soient éliminés, l'accumulation de boues concentrées pose un problème d'élimination. Il est également possible qu'un problème de pollution secondaire se pose du fait d'une utilisation excessive de produits chimiques. Récemment, d'autres techniques émergentes, connues sous le nom de procédés d'oxydation avancés, basées sur la génération d'agents oxydants très puissants

tels que les radicaux hydroxyles, ont été appliquées avec succès pour la dégradation des polluants. Bien que ces méthodes soient efficaces pour le traitement des eaux contaminées par des polluants, elles sont très coûteuses et peu attrayantes sur le plan commercial. La forte demande en énergie électrique et la consommation de réactifs chimiques sont des problèmes courants.

#### **I.2.4.3. Méthodes physiques**

Différentes méthodes physiques sont également largement utilisées, telles que les procédés de filtration sur membrane (nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse, ...) et les techniques d'adsorption.

L'inconvénient majeur des procédés à membrane est qu'ils ont une durée de vie limitée avant l'encrassement de la membrane et que le coût du remplacement périodique doit donc être inclus dans toute analyse de leur viabilité économique. Conformément à la littérature, l'adsorption en phase liquide est l'une des méthodes les plus répandues pour éliminer les polluants des eaux usées, car une conception appropriée du processus d'adsorption produira un effluent traité de haute qualité. Ce procédé offre une alternative attrayante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si le sorbant est bon marché et ne nécessite pas d'étape de prétraitement supplémentaire avant son application.

L'adsorption est un procédé de séparation à l'équilibre bien connu et une méthode efficace pour les applications de décontamination de l'eau (75). L'adsorption s'est avérée supérieure aux autres techniques de réutilisation de l'eau en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception, de facilité d'utilisation et d'insensibilité aux polluants toxiques. L'adsorption n'entraîne pas non plus la formation de substances nocives. Le tableau I.4 regroupe les principaux avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour le traitement des rejets textiles.

**Tableau I.4:** Avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour le traitement des rejets textiles (69)

<b>Technologie</b>	<b>Avantages</b>	<b>inconvénients</b>
<b>Adsorption sur charbon actif</b>	Excellente capacité de séparation vis-à-vis d'une large gamme de polluants. Excellente qualité de l'effluent traité.	Inefficace sur certains types de colorants. Investissement relativement élevé
<b>Coagulation-floculation</b>	Efficace pour les MES et particules colloïdales Décoloration rapide pour les colorants insoluble Coût très abordables, mise en œuvre relativement simple.	Formation de boues (gestion, traitement, coût). Nécessité des produits chimiques non réutilisables.
<b>Techniques membranaires</b>	Séparation ne nécessite pas de produit chimique Bonne capacité d'élimination des colorants. Meilleure qualité de l'eau.	Coût relativement élevé. Risque de colmatage.
<b>Méthodes biologiques</b>	Elimine efficacement la matière organique biodégradable. Bonne réduction de la couleur.	N'élimine pas les composés non biodégradables. Inefficace en présence de substances toxiques.

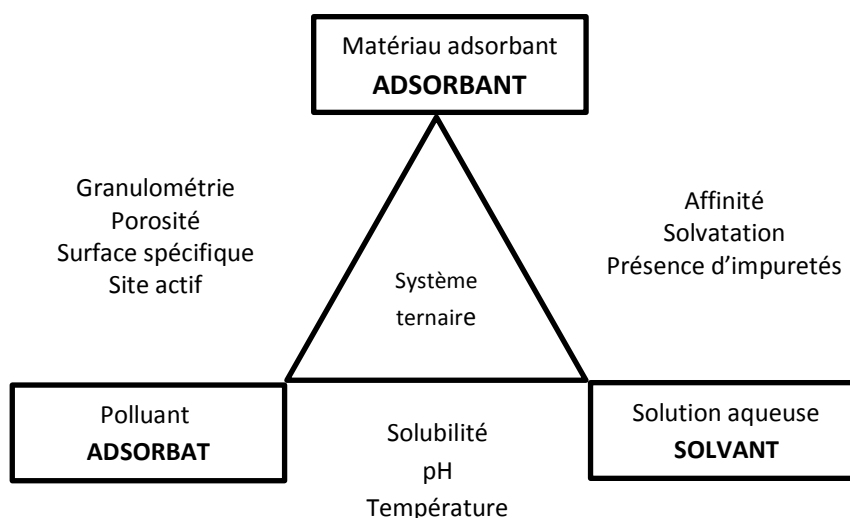
### I.3. ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme un processus de partage du polluant (adsorbat) entre la solution et la surface du matériau (adsorbant).

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Le terme désorption désigne le phénomène inverse de l'adsorption (76). On parle de biosorption quand il s'agit d'un matériau biologique.

La biosorption n'est pas basée uniquement sur un seul mécanisme, mais sur plusieurs et diffère selon la nature des polluants étudiés, l'origine du biosorbant et son traitement. L'élimination suit un mécanisme complexe, principalement l'échange ionique, la chélation, l'adsorption par les forces physiques.

La technique d'adsorption liquide–solide est aujourd'hui largement utilisée pour la récupération spécifique de certaines substances ou pour le traitement des effluents industriels en complément des traitements physico-chimiques (77). Elle met en jeu certaines molécules (les adsorbats) présentes dans les rejets (le solvant) qui viennent se fixer sur la surface externe et interne d'un solide (l'adsorbant). Même si l'adsorbant est au centre des performances d'adsorption, les interactions entre l'adsorbant, le solvant et l'adsorbat ne doivent pas être négligées (Figure I.8)



**Figure I.8 :** Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire. adsorbant/adsorbat/solvant. d'après Crini & Badot (83)

### I.3.1. TYPES D'ADSORPTION

Deux types d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent être distingués,

#### I.3.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (76).

#### I.3.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) à la surface du

solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques types dipôles, liaison d'hydrogène ou interactions de Van Der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

### **I.3.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'EQUILIBRE D'ADSORPTION**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

#### **I.3.2.1 Nature de l'adsorbant**

Tout solide est un adsorbant potentiel (78). L'adsorption dépend de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. Les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci par le biais de liaisons varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange ainsi que les propriétés de l'adsorbant utilisé.

#### **I.3.2.2 Nature et concentration d'adsorbat**

La nature de l'adsorbat est caractérisée par : sa polarité, son poids moléculaire (la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire) et sa structure moléculaire (79). Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée (78).

#### **I.3.2.3. Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (les hydrocarbures, les dérivés chlorés, le phénol et les autres dérivés benzéniques) peu solubles en milieu aqueux est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) (80).

#### **I.3.2.4.Surface spécifique**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, elle peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale (81).

#### **I.3.2.5. pH du milieu**

Le pH est un facteur important qui possède un effet non négligeable sur le rendement de l'adsorption (82). Le caractère ionique d'un adsorbant peut être analysé en connaissant le  $pH_{PCN}$ , pour lequel la charge nette de la surface est nulle. Si le pH de la solution est inférieur à  $pH_{PCN}$  alors la surface du matériau est globalement chargée positivement et vis-versa (83).



### **I.3.2.6. Température**

La capacité d'adsorption dépend aussi de la température. L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid (79).

### **I.3.2.7. Force ionique**

L'adsorption des matières organiques naturelles est favorisée par la force ionique.

## **I.3.3. MECANISME D'ADSORPTION**

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide (76). Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions ;
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons ;
- L'adsorption par polarisation des ponts hydrogène ;
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

La désorption est moins connue par rapport à l'adsorption, cependant différents modes de désorption sont envisagés (78) :

- Désorption par augmentation de la température ;
- Désorption par diminution de la pression ;
- Désorption par élution ;
- Désorption par déplacement.

## **I.3.4. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ADSORBANTS**

Lors du traitement par adsorption, le choix de l'adsorbant est primordial et dépend notamment des polluants à éliminer. Or, il existe sur le marché un nombre important d'adsorbants conventionnels et non conventionnels, possédant chacun des avantages et des inconvénients. Pour un industriel, le choix de l'adsorbant se fera selon un compromis entre l'efficacité et la viabilité économique, ainsi que l'adsorbant devra posséder le maximum des caractéristiques suivantes (84, 85) :

- Etre bon marché et facilement disponible ;
- Posséder de fortes capacités d'adsorption envers des substances variées ;
- Avoir une grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Avoir une sélectivité élevée ;
- Posséder des cinétiques d'adsorption rapides ;
- Etre efficace quelles que soient les conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température...)

- Etre facilement régénérable.

Il n'existe pas de matériau unique capable de réunir parfaitement tous ces critères (84).

#### **I.3.4.1. Charbon actif**

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux.

Les charbons actifs appartiennent à la catégorie des adsorbants d'origine naturelle, sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone; charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Ils se présentent sous formes poudre (CAP) ou en grain (CAG).

L'adsorption sur charbons actifs présente des 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, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux.

En raison de ces problèmes, la recherche de nouveaux matériaux adsorbants s'est intensifiée au cours de ces dernières années.

#### **I.3.4.2. Autres adsorbants conventionnels (ou adsorbants inorganiques)**

Outre les CA, il existe d'autres matériaux commerciaux considérés comme adsorbants conventionnels comme les zéolites, les alumines et les silices.

##### **1. Zéolites**

Les zéolites sont des alumino-silicates, poreux de formule globale ( $\text{AlO}_2\text{M}$ ,  $n\text{SiO}_2$ ) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

##### **2. Gels de silice**

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène et sont des adsorbants synthétiques utilisés, principalement, pour retenir des molécules polaires. Ces adsorbants sont généralement utilisés pour le séchage, la séparation de composés aromatiques et le traitement de gaz.

### 3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par calcination qui conduit à un produit de composition  $\text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Ces adsorbants sont amorphes, moyennement polaires et hydrophiles et couramment utilisés pour le séchage.

#### I.3.4.3. Bioadsorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bioadsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (83). Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes.

Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

Tout comme les autres adsorbants, le choix d'un bioadsorbant sera orienté par son coût et les caractéristiques liées à sa texture et à ses propriétés physico-chimiques, notamment le caractère ionique. En effet, la présence de groupes fonctionnels joue un rôle primordial dans les mécanismes d'adsorption. Ces derniers sont susceptibles de se protoner et se déprotoner en fonction du pH de la solution, faisant apparaître des charges qui peuvent modifier les phénomènes d'adsorption (83, 85).

Les ressources utilisées proviennent généralement des déchets agricoles, industriels ou agroalimentaires et sont extrêmement variées. Leur capacité à interagir avec certaines substances, par des mécanismes classiques (échange d'ions ou complexation), provient notamment des nombreux groupes fonctionnels (fonctions aldéhyde, carboxylique, phénol, éther, amine, hydroxyle...) associés aux polysaccharides qui les composent. De plus, tout comme les charbons actifs, l'affinité des bioadsorbants vis-à-vis de certaines substances peut être augmentée grâce à un traitement chimique (83). Cependant, une grande majorité n'est pas utilisable à l'échelle industrielle pour des raisons économiques, techniques, de reproductibilité, mais surtout pour leur efficacité moindre comparée aux CA.

Parmi les bioadsorbants les plus étudiés, on retrouve les polysaccharides. Ces biopolymères peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, alginate...), animale (chitine) ou bactérienne (xanthane, gellane, hyaluronane...). Ces biopolymères sont caractérisés par un enchaînement de motifs similaires appartenant aux hydrates de carbone, qui sont stables et hydrophiles (77). Ils sont produits de manière naturelle, ces ressources sont donc abondantes, renouvelables, biodégradables, non toxiques et présentent de nombreuses

propriétés physico-chimiques et biologiques, comme la complexation, ce qui en fait de parfaits candidats pour la bioadsorption.

#### **A. Chitine et chitosane**

Le chitosane, obtenu à partir de la désacétylation de la chitine, est un aminopolysaccharide possédant une structure rigide et cristalline caractérisée par un pourcentage d'azote élevé (53). Le biopolymère chitosane fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, en raison notamment de sa grande capacité à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux, allant des matières en suspension aux ions métalliques, en passant par des molécules organiques, ou encore des microorganismes (77). En effet, leurs propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes font de ces biopolymères de très bons candidats pour des applications environnementales dans le traitement des eaux usées. Le chitosane peut être utilisé à l'état solide qu'en solution. La solubilité du chitosane en milieu aqueux ouvre la porte, en traitement des eaux à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation-floculation, de la chélation, de l'adsorption (77).

#### **B. Alginates**

L'alginate est un polysaccharide sous la forme d'acide alginique, il constitue une part importante de la structure membranaire des cellules d'algues. L'alginate est produit dans toutes les algues brunes. L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination dont la fixation de métaux sur des billes d'alginate (54).

#### **C. Cyclodextrines**

Les cyclodextrines (CDs) ou cycloamyloses sont une famille d'oligosaccharides issue de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose, d'où le nom de cycloamylose.

Les cyclodextrines peuvent se comporter comme des molécules « refuges » capables d'inviter dans leur cavité hydrophobe, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des complexes d'inclusion. Ces complexes d'inclusion sont de véritables associations hôte-invité, plus ou moins stables: on parle également d'encapsulation moléculaire.

#### **D. Amidon**

Actuellement, l'amidon peut être utilisé sous différentes formes : natif, modifié ou dégradé. Une autre caractéristique importante de l'amidon est sa bonne réactivité chimique, due à la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels réactifs (une fonction alcool primaire sur le C-6, deux fonctions alcool secondaire sur les C-3 et C-4, et une fonction pseudo-

aldéhydrique en C-1 (Figure I.1). En effet, les chaînes macromoléculaires d'amidon peuvent être facilement modifiées par voie physique, chimique ou enzymatique.

Les modifications chimiques les plus fréquentes sont l'oxydation, l'hydrolyse, l'estérification, l'éthérisation et la réticulation (84, 86). Ces transformations aboutissent à la création de nouveaux composés possédant des propriétés intéressantes de complexation et de chélation et pouvant être classés en trois familles :

- Les polymères modifiés : amidons cationiques, dérivés hydroxyalkyléthers, esters organiques, amidons réticulés... ;
- Les produits dérivés : cyclodextrines et dérivés amylicés (maltodextrines) ;
- Les matériaux composites : mélange amidon-polymères de synthèse, amidon thermoplastiques, amidon-fibres...

Ces modifications apportent notamment aux nouveaux matériaux une réduction de la rétrogradation et de la gélification, une augmentation du caractère hydrophile, l'introduction de substituants ioniques ou l'apparition d'un caractère hydrophobe (83).

### I.3.5. ISOTHERME D'ADSORPTION

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre deux phases. Cet état d'équilibre est décrit par une isotherme d'adsorption qui représente la capacité d'adsorption de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre.

#### I.3.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

En 1960, Giles et al. (87). ont classé les isothermes en quatre catégories (Figure I.9).

**Isotherme S (sigmoïdale) :** ce type d'isotherme décrit la plupart du temps une adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat que celle entre adsorbant et adsorbat. Lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable, c'est une adsorption verticale (87).

**Isotherme L (Langmuir) :** cette forme est la plus fréquente ; le rapport entre la concentration résiduelle en solution diminue quand la concentration initiale du soluté augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive de l'adsorbant. Ce phénomène est observé lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles et dans le cas où le solvant est faiblement adsorbé (88).

**Isotherme H (haute affinité) :** c'est un cas particulier de type-L où la pente à l'origine est très élevée. Ce type d'isothermes est constaté dans le cas d'une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, il y a chimisorption du soluté.

**Isotherme C (partition constante)**: elle décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour l'adsorbant et la courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est constante, et ce, quelle que soit la concentration initiale. Ce rapport est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » :  $K_d$  ou  $K_p$  ( $L.Kg^{-1}$ ).

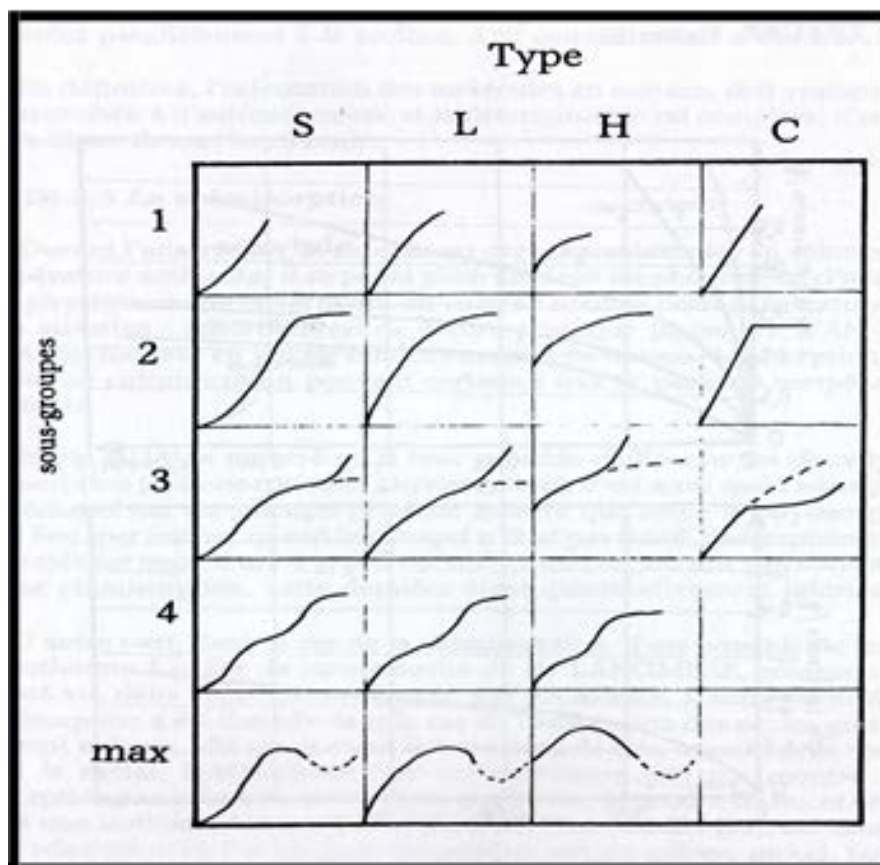


Figure I.9: Les quatre principaux types d'adsorption d'après Giles et *al.* (87)

### I.3.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches,..), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluants adsorbée, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption.

Un processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui est une courbe obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire à une température

constante. La relation entre la quantité de soluté ( $q_e$ ) retenue par la surface de l'adsorbant à l'équilibre et sa concentration dans la phase liquide est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_e - C_0) \frac{V}{m} \quad (I.1)$$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale du soluté (mg.L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : concentration à l'équilibre du soluté (mg.L<sup>-1</sup>)

$V$  : volume de la solution (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (mg)

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ . Les isothermes les plus utilisés sont celle de Langmuir et celle de Freundlich.

### A. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), est le plus utilisé dans l'étude de l'adsorption des surfaces homogènes (89). Il est représenté par l'équation (I.2)

$$q_e = q_{\max} \frac{a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (I.2)$$

Avec:

$q_e$  : la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

$q_{\max}$  : la capacité maximale de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

$a_L$  : la constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant (L<sup>-1</sup>.mg).

$C_e$  : la concentration de colorant en solution à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

Quand la concentration initiale du colorant augmente, la capacité d'adsorption augmente tant que les sites ne sont pas saturés. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir par passage aux inverses est représentée par l'équation (I.3). Elle permet le calcul de la capacité d'adsorption ultime maximale ( $q_{\max}$ ) et de la constante de Langmuir ( $a_L$ ).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{a_L q_{\max} C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (I.3)$$

L'équation ainsi obtenue est une droite, où  $q_{\max}$  et  $a_L$  sont respectivement déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Un autre paramètre important à déterminer qui caractérise cette isotherme est le facteur de séparation sans dimension  $R_L$  (90) représenté par l'équation (I.4):

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (I.4)$$

Où  $a_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption et  $C_0$  la concentration initiale de colorant. On note que la valeur  $R_L$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable,

Lorsque  $R_L > 1$  l'adsorption est défavorable, une valeur de  $R_L$  égale à 0 indique une adsorption irréversible ; l'adsorption est dite linéaire lorsque  $R_L = 1$ .

D'après Weber et al.(90), Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface d'adsorbant ;
- Les molécules adsorbées s'organisent en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les composants adsorbés.

### B. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (1926) est appliquée pour l'adsorption sur les surfaces hétérogènes (88) ou surfaces comportant des sites d'affinités différentes. Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante (I.5) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de colorant adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration du colorant en solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$K_F$  : capacité d'adsorption, caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$n$  : intensité d'adsorption.

$K_F$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich et qu'il faut évaluer pour chaque solution.

L'équation de Freundlich linéarisée sous sa forme logarithmique est représentée à l'aide de l'équation (I.6):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.6)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite de pente  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .



## *CHAPITRE II*

# *METHODOLOGIE* *EXPERIMENTALE*



## II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

### II.1. PRODUITS UTILISES

#### II.1.1. COLORANTS

Ce travail a porté sur deux colorants cationiques : Le rouge maxilon GRL de formule chimique  $C_{18}H_{34}N_6ZnCl_3$  et le bleu maxilon GRL de formule  $C_{19}H_{26}N_3O_4S_2$ . Leurs structures sont représentées sur le tableau II.1

**Tableau II.1:** Caractéristiques des deux colorants utilisés.

	BM	RM
<b>Nom commercial</b>	Bleu Maxilon GRL Perles (300 %)	Rouge Maxilon GRL-01 Perles (150 %)
<b>Classe chimique</b>	Cationique (ou basique)	Cationique (ou basique)
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	424	505,75
<b>Longueur d'onde <math>\lambda_{max}(nm)</math></b>	530	608
<b>Structures chimique</b>		

Ces colorants sont particulièrement utilisés pour teindre des fibres acryliques car ils offrent une large gamme de couleur pour ce type de fibres. Les formes perlées ne produisent pas de poussières et les formes poudreuses en produisent peu. Enfin, ils présentent une grande solidité et un pouvoir de migration, ce qui les rend difficiles à traiter. Ils sont produits par Ciba Specialty Chemicals (Suisse), et sont utilisés par l'entreprise algérienne Filature Tissage Algérien, SPA (FITAL).

#### II.1.2. SOURCES D'AMIDON

Trois différentes ressources naturelles ont été utilisées comme sources d'amidon.

**Le gland de chêne** (*Quercus suber* L.) est une source alternative pour l'obtention de l'amidon. Il contient une quantité considérable d'amidon, en particulier parce que sa teneur en humidité est inférieure à celle de la plupart des fruits. Jusqu'à présent, il représente une

source d'amidon qui a été très peu étudiée concernant ses caractéristiques structurales et fonctionnelles, il a été obtenu des arbres de la région de EL-Kala , Nord-est de l'agerie.



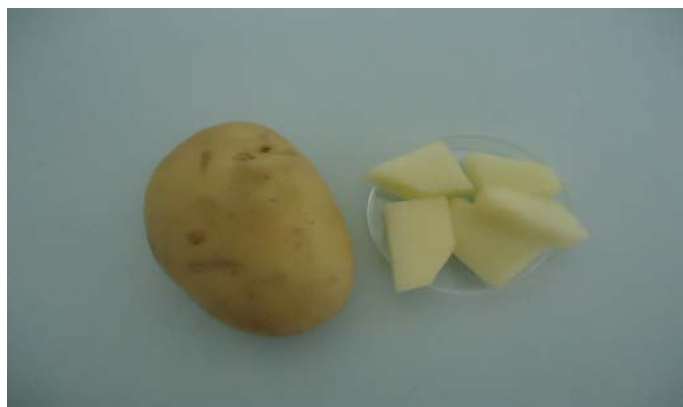
**Figure II.1** : Gland de chêne (*Quercus Suber* L.)

**Le sorgho** pousse dans des environnements difficiles où d'autres cultures sont mauvaises, dans les régions tropicales semi-arides d'Asie et d'Afrique. Le sorgho est la cinquième céréale la plus importante au monde en termes de volume de production ou de superficie (91). Les régions d'Ahaggar et de Tidikelt du sud de l'Algérie se caractérisent par la présence d'espèces locales telles que le sorgho blanc (Tafsout) qui appartient à l'espèce *Sorghum bicolor* (L.). Ce sont des céréales alimentaires importantes fournissant de l'énergie et des antioxydants puissants. La région de Tidikelt, située au cœur du désert algérien et dominée par la nature sableuse, est caractérisée par un climat aride avec des températures autour de 50°C.



**Figure II.2** : Sorgho (*Sorghum bicolor* L.)

**La pomme de terre** de variété SPUNTA cultivée dans la région d'El Oued dans le sud-est de l'Algérie, la région la plus ancienne dans le domaine de la culture de la pomme de terre qui vient en quatrième position quant à sa capacité de production. La région possède un climat désertique saharien et se caractérise par de très grandes variations de température.



**Figure II.3 :** Pomme de terre (SPUNTA).

## **II.2. EXTRACTION DE L'AMIDON ET CARACTERISATION**

### **II.2.1. EXTRACTION**

L'isolation de l'amidon a été effectuée par la méthode humide se basant sur le trempage dans une solution de NaOH.

L'extraction de l'amidon a été effectuée en utilisant une méthode alcaline basée sur l'immersion de l'échantillon dans une solution basique diluée et un broyage humide. Les étapes suivies sont le trempage, le broyage, le tamisage, la centrifugation, la purification, et enfin le séchage.

La pomme de terre et le gland de chêne ont d'abord été épluchés et coupés en petits morceaux, et les grains de sorgho ont été utilisés tels quels. Une masse de 100 g de chaque échantillon a été immergée dans une solution de NaOH à 0,25% à 5°C pendant 24 h, lavée trois fois avec de l'eau distillée, broyée dans un broyeur (Waring laboratory Blender) pendant 4 min avec 300 ml d'eau pour séparer facilement l'amidon des autres composés. La suspension a ensuite été filtrée à travers des tamis et séparée du résidu. Le résidu est ensuite broyé à nouveau avec la même proportion d'eau et filtré. Le second filtrat a été ajouté au premier, centrifugé à 4100 tr/ min pendant 10 min, et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que l'on obtienne une eau de lavage claire. Après chaque centrifugation, la couche jaune de protéine a été enlevée. Les opérations de centrifugation et de séparation ont été répétées jusqu'à obtention d'un extrait d'amidon blanc. Ce dernier est séché à 40°C pendant 24 h.

Le rendement de l'amidon extrait est donné par l'équation (II.1).

$$R(\%) = (W_s/W) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

R : rendement d'extraction en (%).

$W_s$  : masse d'amidon obtenu (g).

W : masse de la matière première (g).

## II.2.2. CARACTERISATION

La caractérisation de l'amidon extrait a nécessité la détermination de plusieurs paramètres.

### II.2.2.1 Détermination du taux d'humidité

La détermination de la teneur en eau des amidons isolés a été effectuée selon la méthode standard ISO 1666 (1996) (92). Une masse de 5 g d'échantillon est pesée dans un creuset préalablement séché et taré. Le creuset est introduit dans une étuve Memmert UL-40 à 130°C pendant une durée de 1h30. La teneur de la matière sèche (% MS) et celle de l'humidité sont déterminées par les relations (II.2) et (II.3).

$$\% \text{ MS} = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

$$\% \text{ H} = 100 - \% \text{ MS} \quad (\text{II.3})$$

Ou ;

% MS : teneur en matière sèche.

% H : teneur en humidité.

M<sub>0</sub> : masse du creuset séché et refroidi dans un dessiccateur, en g.

M<sub>1</sub> : masse de la prise d'essai et la masse du creuset avant séchage en g.

M<sub>2</sub> : masse du creuset et la prise d'essai après séchage en g.

### II.2.2.2 Détermination du taux de cendres

La détermination de la teneur en cendres a été faite selon la norme ISO 3593 (1981) (93). Les cendres sont le résidu minéral qui reste après combustion dans des conditions bien déterminées. Une quantité de 5 g d'échantillon a été pesée, puis incinérée pendant 2h à 900 ± 25 °C dans un four à moufle de marque CARBOLITE AAF 1100. Les capsules en porcelaine sont refroidies dans un dessiccateur puis pesées.

Le poids des cendres est d'abord calculé en pourcentage de matière humide, puis rapporté à la matière sèche. Le taux de cendres correspond à la proportion de cendres fournie par cent (100) parties de matière sèche. Il est calculé selon l'équation (II.4).

$$\text{TC} = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

**P1** : poids de la capsule vide

**P2** : poids de la capsule vide + 5 grammes de produit.

**P3** : poids de la capsule + cendre.

### II.2.2.3 Détermination du pH

Le pH a été mesuré selon Larsson (94). Pour cela, une suspension aqueuse à 2% (m/v) d'amidon est agitée à température ambiante (20°C) pendant 30 min, puis centrifugée à 4100 tr/min pendant 15 min. Dans le surnageant, le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de pH Modèle PHS-3E.

### II.2.2.4 Détermination du taux d'amylose

Le principe est basé sur la détermination colorimétrique de l'amylose selon la couleur du complexe polyiodide. Le mode opératoire comporte deux étapes: la solubilisation de l'amidon et le dosage de l'amylose.

Une quantité d'amidon est pesée puis placée dans un tube à centrifuger à laquelle est ajoutée une quantité de la solution d'urée- diméthyle sulfoxyde (DMSO) dans un rapport volumique de 1: 9. Le mélange est homogénéisé et placé dans un bain-marie à 95°C pendant 60 min, avec agitation régulière. La solution est refroidie à température ambiante.

Un prélèvement de 100 µl de l'amidon solubilisé est ajouté à 9,7 ml d'eau distillée et 200 µl d'une solution d'iode I<sub>2</sub>/KI (0,5g d'iodure de potassium KI et 0,05g d'iode I<sub>2</sub> dans 25 ml d'eau distillée). Les réactifs sont immédiatement mélangés et placés dans l'obscurité pendant 20 minutes. L'absorbance du complexe bleu formé est ensuite mesurée à 635 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Shimadzu UV-Mini 1240. Deux essais sont menés, avec deux répétitions pour chacun d'eux, afin d'évaluer le plus précisément possible le taux de l'amylose. La teneur en amylose (en %) est calculée à partir de l'équation standard de FORTINI donnée par la formule (II.5).

$$Y = 28.414 * L - 6.218 \quad (\text{II.5})$$

Y = Teneur en amylose (%)

L = Densité optique à la longueur d'onde 635 nm

### II.2.2.5 Détermination de la capacité de gonflement et de l'indice de solubilité

La capacité de gonflement et l'indice de solubilité sont déterminés par la méthode de Li et Yeh (95). Une suspension d'amidon est préparée par dispersion de l'amidon dans l'eau distillée dans des tubes. Ces tubes sont ensuite chauffés à différentes températures de 30 à 80°C dans un bain marie thermostaté. Après 30 minutes de chauffage, l'échantillon est refroidi à température ambiante, centrifugé à 3000 tr/min pendant 15 min, puis décanté.

La capacité de gonflement désignée par SP (Swelling power) est donnée par la formule (II.6).

$$SP = W_s / (W_0 - W_1) \quad (\text{II. 6})$$

$W_s$  : Masse du gel formé.

$W_0$  : Masse d'échantillon.

$W_1$  : Masse du liquide surnageant après séchage.

Le liquide surnageant est séché à 110°C puis pesé par la suite, il représente la quantité d'amidon solubilisé dans l'eau, la fraction soluble désignée par WSI (Water solubility index) est donnée par la formule (II.7).

$$WSI = \left( \frac{W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (\text{II. 7})$$

#### **II.2.2.6 Caractérisation des extraits par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque BRUKER ALPHAT. La préparation des échantillons consiste à mélanger l'amidon sec et finement broyé avec du bromure de potassium (KBr) pur séché à 105°C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi des pastilles solides prêtes pour l'analyse qui est effectuée dans le domaine du moyen infrarouge ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ), le nombre de scans est de 32 avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### **II.2.2.7 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque Bruker D8 ADVANCE muni d'un tube de rayon X avec anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel (radiation  $\lambda_{\text{CuK}} = 1.541\text{Å}$ ). La tension appliquée est de 40 kV et l'intensité de 20 mA. La plage d'acquisition se situe entre  $3^\circ 2^\theta$  et  $50^\circ 2^\theta$ .

#### **II.2.2.8 Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN<sup>1</sup>H)**

L'analyse de résonance magnétique nucléaire a été réalisée par un appareil de RMN Multi-noyaux de marque WP 80 SY BRUKER à transformée de Fourier avec Station Satellite WIN-NMR. Le solvant utilisé pour les échantillons analysés est le DMSO.

### **II.3. APPLICATION A L'ADSORPTION DES COLORANTS CATIONIQUES EN REACTEUR DISCONTINU**

Cette étude en batch est constituée par les étapes suivantes :

*Préparation des échantillons* : L'étude en batch est réalisée dans des béchers de 100 ml dans lesquels on place des volumes de 50 ml de colorant de concentrations connues, et une quantité d'adsorbant connue, sous agitation continue.

*Agitation magnétique* : a été faite à l'aide d'un agitateur multipostes.

*Centrifugation* : Pour analyser les concentrations résiduelles en colorant, on procède à une centrifugation pour séparer l'adsorbant de la solution. Des tubes à centrifuger ont été remplis par le mélange (solution colorant et adsorbant) et on place ces derniers à centrifuger pendant 10 minutes à une vitesse de 4100 tours/min.

*Dosage par spectrophotométrie UV-visible*: après centrifugation, on mesure l'absorbance du surnageant par spectrophotométrie.

Au cours des différentes manipulations, les récipients sont systématiquement fermés à l'aide de papier aluminium ou de microfilm, et ce, afin de limiter l'évaporation ou la contamination des échantillons.

La relation entre la quantité de soluté ( $q_e$ ) retenue par la surface de l'adsorbant à l'équilibre et sa concentration dans la phase liquide est donnée par la relation (II. 8).

$$q_e = (C_e - C_0) \frac{V}{m} \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

$C_0$  : concentration initiale du soluté (mg.L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (finale) (mg.L<sup>-1</sup>)

$V$  : volume de la solution (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (mg)

Le rendement de l'adsorption est calculé à l'aide de l'équation (II.9).

$$R \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$

### II.3.1. DÉTERMINATION DU pH DE POINT DE CHARGE NULLE (pH<sub>PZC</sub>)

Selon Bolger (96), le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle PZC (Point of Zero Charge). Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si à la fois l'adsorbant et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou, au contraire, défavorisée (97).

Si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  alors la charge nette est positive

Si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  alors la charge nette est négative



Par définition  $pH_{pzc}$  est la valeur pour laquelle le pH initial est égal au pH final de la solution. Lorsqu'on trace la courbe  $pH_{final}=f(pH_{initial})$ , le  $pH_{pzc}$  sera indiqué par le point où la bissectrice coupe la courbe.

Pour déterminer cette valeur ( $pH_{pzc}$ ), la méthode de dérive du pH (98) qui consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et à ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M) est utilisée. On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de poudre à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $pH_{final}$  en fonction du  $pH_{initial}$  intercepte la ligne  $pH_{final} = pH_{initial}$ .

### II.3.2. EFFET DU pH INITIAL

Il est nécessaire de déterminer l'influence du pH sur l'adsorption des colorants étudiés par l'amidon. Ce test consiste à faire des essais d'adsorption pour des pH allant de 2 à 11.

### II.3.3. EFFET DE LA FORCE IONIQUE

La force ionique de la solution est déterminée en ajoutant du NaCl. La concentration molaire de ce dernier varie entre 0 et 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

### III.3.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU COLORANT ET DU TEMPS DE CONTACT

Le temps de contact et la concentration initiale en colorant sont des facteurs qui influencent le rendement de rétention du polluant par l'adsorbant.

Pour déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale, 500 mg d'amidon sont mélangés avec 50 ml de solution colorée, à température ambiante sous agitation continue à une vitesse constante. L'expérience est répétée pour des concentrations en colorant de 15 ; 30 et 50 mg/L. Les solutions sont, par la suite, centrifugées et analysées par spectrophotométrie UV-visible pour la mesure des concentrations résiduelles.

### III.3.5. INFLUENCE DE LA DOSE DE L'ADSORBANT

L'influence de la dose de l'adsorbant consiste à faire varier la concentration de l'adsorbant de 2 à 30 g.L<sup>-1</sup> pour les colorants. Ce test d'adsorption permet de déterminer la dose de l'adsorbant qui donne le maximum d'adsorption du polluant.

### II.3.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les équilibres d'adsorption sont effectués en réacteur discontinu dans des flacons où sont introduites des masses (m) d'adsorbant, allant de 0,1 à 2 g pour l'amidon. Un volume de 50

ml de BM GRL et de RM GRL de concentration  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  est alors ajouté. Une agitation magnétique est fixée à  $270 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant un temps de contact correspondant à celui de l'équilibre entre les différentes phases et déterminé lors des cinétiques d'adsorption. Une fois l'équilibre est atteint, les échantillons sont analysés.

#### II.4. MODIFICATION CHIMIQUE PAR RETICULATION DE L'AMIDON EXTRAIT

Une quantité d'amidon a d'abord été dispersée dans de l'eau distillée à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois l'amylose complètement dispersé, l'agitation magnétique a été remplacée par une agitation mécanique et une température de  $35^\circ\text{C}$  a été maintenue.

Une solution de l'hydroxyde de sodium a été préparée (Tableau II.2) puis rajoutée goutte à goutte à la suspension d'amidon tout en maintenant l'agitation dans le réacteur, et ce, pendant 20 minutes à  $35^\circ\text{C}$ . Les granules d'amidon gonflent dans la solution d'hydroxyde de sodium et donnent une pâte épaisse.

L'épichlorohydrine a été ajouté au mélange réactionnel en goutte à goutte, également, sur une période de 15 mn. La vitesse d'agitation du mélange réactionnel étant maintenue à  $700 \text{ tr/min}$ . Le tableau II.2 présente les différentes quantités d'épichlorohydrine utilisées. La réaction a été maintenue sous agitation continue à  $35^\circ\text{C}$ , et ce, pendant 4 heures.

Le mélange a été séché à une température de  $40^\circ\text{C}$  pendant 72 heures puis broyé dans un broyeur.

Une série de lavages à l'eau distillée a été effectuée afin de se débarrasser de l'amidon finement dispersé et de l'hydroxyde de sodium.

Après chaque lavage, le mélange a été soumis à une centrifugation puis à la fin une filtration sous vide.

Le filtrat récupéré a été étendu sur un lit en téflon puis séché à la température de  $50^\circ\text{C}$  pendant 72 heures. Un broyage et un tamisage du filtrat ont été effectués pour récupérer de la poudre. Les particules ayant un diamètre inférieur à  $100 \mu\text{m}$ . Un échantillon témoin a été préparé en suivant les mêmes étapes décrites précédemment, mais sans ajout de l'épichlorohydrine.

Dans l'étape d'optimisation des paramètres opératoires, l'amidon de gland de chêne a été utilisé comme substrat, (Tableau II.2). Par la suite, les quantités de réactifs ayant donné les meilleurs résultats ont été appliquées pour l'amidon de sorgho et celui de la pomme de terre.

**Tableau II.2** : Optimisation de la réaction de réticulation de l'amidon de gland de chêne

	Témoin	1	2	3
Amidon (g)	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O (ml)	200	200	200	200
NaOH (mol/L)	1,88	1,88	1,88	3,79
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO (ml)	/	0,5	1,25	2,5

#### II.4.1. CARACTERISATION DE L'AMIDON RETICULE

Après réalisation de la réaction de réticulation, les différents amidons réticulés ont été caractérisés en termes de : détermination de la capacité de gonflement, l'indice de solubilité, caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et analyse par diffraction des rayons X afin de détecter les changements qui ont suivi cette modification.

#### II.5. ESSAI D'ADSORPTION DU RM GRL ET BM GRL SUR L'AMIDON RETICULE

##### II.5.1 EFFET DU PH SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des polluants, des essais d'adsorption ont été effectués sur les amidons réticulés à des pH variant de 3 à 11. Notons que le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH concentrés.

##### II.5.2 ETUDE DE L'ADSORPTION ET CLASSIFICATION DES ISOTHERMES

L'objectif principal de l'étude d'une adsorption d'un polluant sur un adsorbant est d'établir son isotherme d'adsorption. Les quantités d'adsorptions à l'équilibre  $q_e$  calculées pour des concentrations à l'équilibre  $C_e$  nous permettent de tracer l'isotherme d'adsorption  $q_e = f(C_e)$  caractéristique du phénomène étudié et de déduire le type d'isotherme par une simple comparaison avec celles établies par la classification de Giles et al (87).

#### II.6. REGENERATION

L'étude de la capacité de régénération de l'adsorbant est importante en vue d'une application ultérieure de l'adsorbant régénéré. Un excellent adsorbant doit posséder non seulement une capacité d'adsorption élevée, mais également une grande capacité de désorption, afin de réduire considérablement le coût global de l'adsorbant. Des expériences de désorption-adsorption ont été effectuées dans une solution d'éthanol, et ce, pour les amidons natifs et ceux réticulés. Cinq cycles de désorption-adsorption ont été réalisés.

## **II.7. ANALYSE DES AMIDONS EXTRAITS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour analyser la morphologie et texture des granules d'amidons. Les amidons extraits, natifs et modifiés ont été analysés par MEB à l'aide d'un instrument de marque JEOL JSM-6360LV. Les échantillons ont subi une métallisation par dépôt d'une fine couche d'or.

**CHAPITRE III**

**RESULTATS**  
**& DISCUSSIONS**



### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.1. ETUDES SUR LES AMIDONS EXTRAITS

##### III.1.1. RENDEMENTS D'EXTRACTION

Le tableau III.1 résume les variations du rendement en fonction de la température et du temps de trempage de la pomme de terre dans les solutions de NaOH à différentes concentrations.

**Tableau III.1** : Rendement d'extraction de l'amidon de pomme de terre

	Temps /Température [NaOH]	24h		48h	
		5°C	25°C	5°C	25°C
R(%)	0,1%	20,6	22	23,0	22,5
R(%)	0,25%	23,5	24	25,3	24,4
R(%)	0,5%	24,0	25	25,6	26,2

L'analyse des résultats obtenus lors de l'extraction de la pomme de terre après trempage dans une solution alcaline montre une relation proportionnelle entre le rendement d'extraction et le temps. En effet, le rendement d'extraction augmente avec un  $\Delta R$  compris entre 0,7 et 2%, et ce, entre 24 et 48 heures. Ces résultats montrent que l'effet du temps de trempage n'est pas très significatif. Par conséquent, il peut être réduit de 48 à 24 heures sans affecter le rendement d'extraction.

En ce qui concerne la variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration du NaOH pour différents temps de trempage, on observe que le rendement augmente avec l'ajout de NaOH aux températures de 5 et 25°C. Cependant, cette augmentation n'est pas importante et plus particulièrement à partir de 0,25% de NaOH. La même remarque est enregistrée lors de la variation de la température de trempage de 5 à 25 °C.

La température n'a pas d'effet sur le rendement d'extraction, (pour les températures choisies). Effectivement, la température entraîne le phénomène de gonflement, ce qui provoque l'augmentation de la viscosité du milieu et rend la récupération et la filtration des grains plus difficiles.

Donc, les conditions choisies pour la suite de l'extraction sont : un trempage des glands de chêne, sorgho et pomme de terre dans une solution de NaOH 0,25% à une température de 5°C pendant 24H.

La couleur des amidons extraits de grains de sorgho et de pomme de terre est d'un blanc éclatant. Celle du gland de chêne est d'un jaune pâle.

Le rendement d'extraction des grains d'amidon est inférieur à 25%. Des amidons purifiés ont été obtenus. Cependant, les rendements d'extraction étaient faibles (25% pour la pomme de terre, 24% pour le sorgho et 21% pour le gland de chêne) en raison des difficultés rencontrées lors de l'extraction et de la purification de l'amidon, en particulier, lors de l'extraction des protéines et d'autres composants des grains, ainsi que l'utilisation de grandes quantités d'eau dans l'isolement des granules d'amidon.

### III.1.2. PROPRIETES PHYSIQUES DES AMIDONS EXTRAITS

Les valeurs d'humidité, de cendres et de pH des amidons extraits sont regroupées dans le tableau III.2.

La teneur en humidité est relativement faible pour le gland de chêne (7,22 %) comparée à celle du sorgho (11,22%) et de la pomme de terre (13%).

La cendre est la fraction minérale. Le taux de cendres varie entre 0,13 et 0,33% pour les trois extraits d'amidon. Les mesures de pH ont donné approximativement les mêmes variations. Il s'agit d'un pH neutre.

**Tableau III.2:** Propriétés physiques des amidons extraits

Echantillon	Humidité (%)	Cendres(%)	pH
Amidon de gland de chêne	7,22±0.04	0,13±0,06	6,41 – 6,6
Amidon de sorgho	11,22±0,38	0,25±0,09	6,52 – 6,72
Amidon de pomme de terre	13,00±0,46	0,33±0,12	6,4 – 6,62

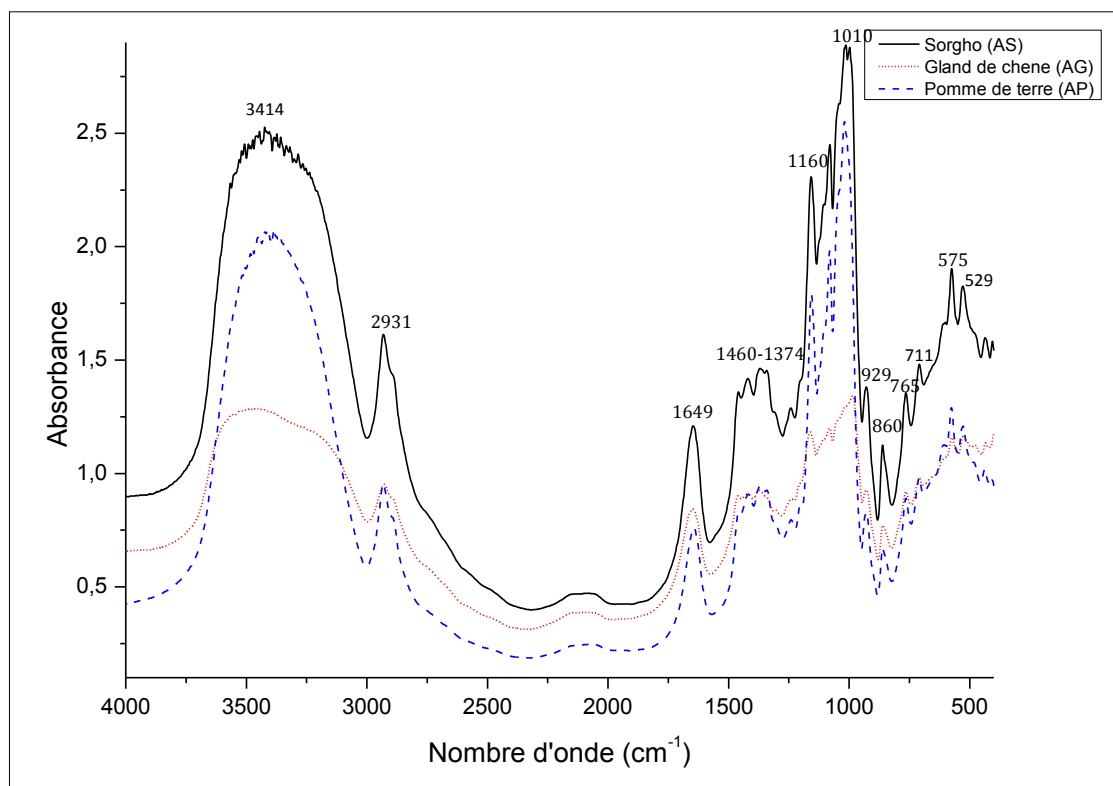
### III.1.3. ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La figure III.1 montre les spectres FTIR des amidons extraits des glands de chêne, de sorgho et de pomme de terre. Tous les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de l'amidon.

Les résultats obtenus sont traités qualitativement par identification des bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractéristiques. La région spectrale de 2800 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  peut être divisée en deux parties dont l'une correspond aux élongations de la liaison –OH avec une bande d'absorption à 3414 $\text{cm}^{-1}$ , tandis que la bande à 2931  $\text{cm}^{-1}$  est due aux élongations de la liaison C-H. La vibration d'élongation de la liaison C-H est observée à 1649  $\text{cm}^{-1}$  (bande caractéristique de l'amidon). Les bandes d'absorption à 1460, 1419 et 1374  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation symétrique de HCH et  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Les vibrations

dues aux élongations des liaisons C-O et C-C absorbent entre  $986$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $926\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation de la liaison C-H et celle à  $860\text{ cm}^{-1}$  à la déformation asymétrique du groupe C-O- C.

Des vibrations du méthylène sont observées à  $765$ - $708\text{ cm}^{-1}$  et celles du squelette carboné (C-C-C et C-C-O) se situent à  $573$ - $525\text{ cm}^{-1}$  (99-102).



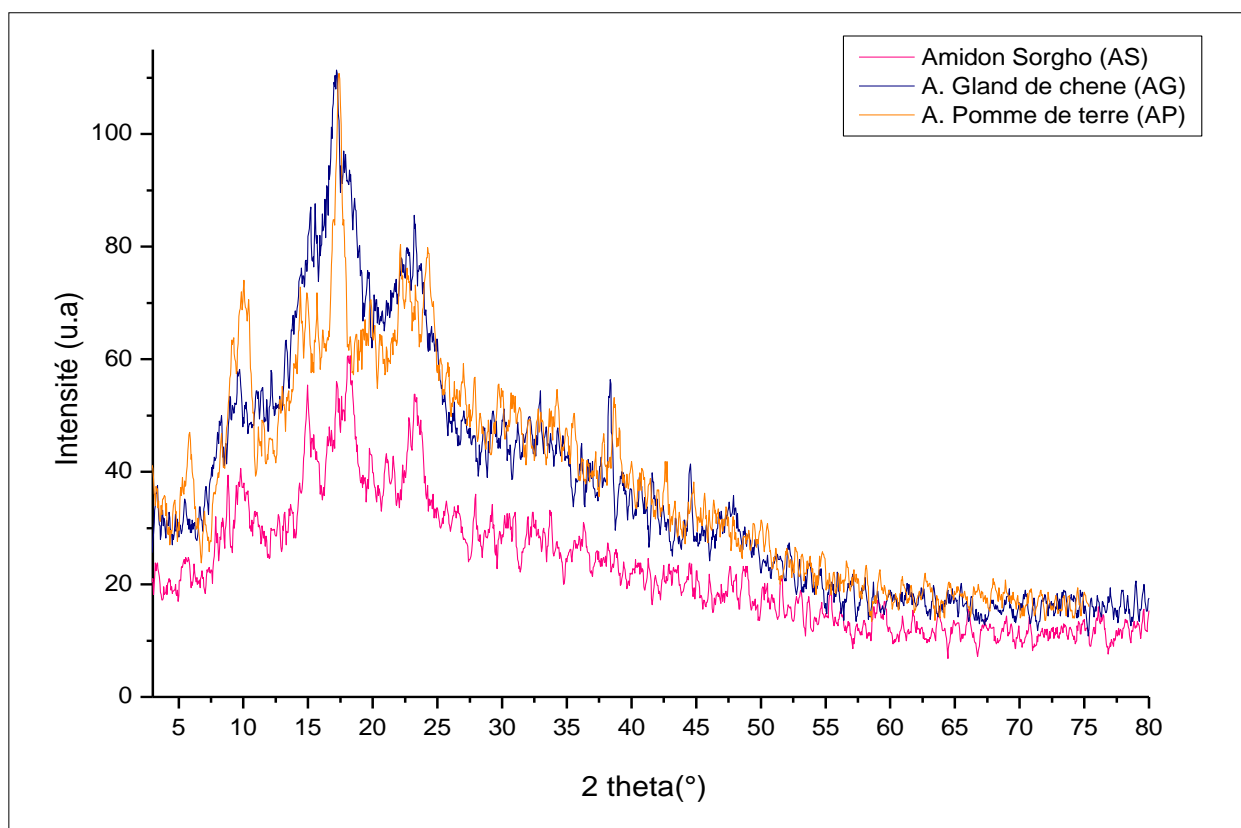
**Figure III.1** : Spectres FTIR des amidons: de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre.

#### III.1.4. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La structure des amidons extraits a été analysée par diffraction des rayons X (figure III.2), et les diagrammes de diffraction des rayons X ont été comparés aux diagrammes de diffraction standards rapportés de différents types cristallins (40).

La diffraction montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin. Le profil cristallin des amidons dépend de la température ambiante, de la teneur en humidité et des conditions expérimentales pour les mesures de diffraction des rayons X (103, 104). L'amidon natif peut être classé en trois groupes, selon leur diagramme de diffraction, de type: A, B et C.





**Figure III.2:** Spectres de diffraction des RX des amidons: de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre.

Le type A est caractéristique des amidons de céréales, l'amidon de type B est caractéristique des tubercules, des céréales riches en amylose et des fruits (40). Enfin le type C est caractéristique des légumineuses, il correspond à un mélange de deux types cristallins A et B.

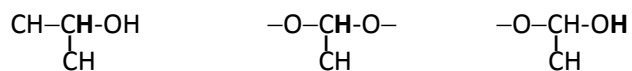
L'amidon de glands de chêne (figure III.2) a un motif de type A avec des pics apparaissant à 15,22 °; 17,13 °; 18 °; 23,38 ° ( $2\theta$ ) (105). L'amidon de sorgho est de type A caractéristique des amidons de céréales; les pics sont apparus à 10°, 15,03°; 17,24°; 18,19°, 21,03°; 23,25° ( $2\theta$ ). Boudries et al. (34) ont trouvé les mêmes pics à l'exception du pic à 10°.

L'amidon de pomme de terre présente un pic supplémentaire à environ 5° ( $2\theta$ ) avec un espacement  $d$  de 5,6 qui est une caractéristique du type B. Les autres pics sont apparus à ( $2\theta$ ) 10°; 15,01°; 17,28°; 20°; 22,28°; et 24° conformément à la littérature (38).

### III.1.5. ANALYSE PAR RMN DU PROTON

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'amidon de gland de chêne et de l'amidon de sorgho sont représentés dans les figures III.3 et III.4, respectivement.

On note la présence des pics caractéristiques de l'amidon entre 2,46 et 2,55 ppm correspondant à la résonance de l'hydrogène de  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}$  et entre 3,387 et 3,42 ppm qui correspondent aux hydrogènes des groupements suivants :



Le tableau III.3 résume les différentes résonances concernant les figures III.3 et III.4.

**Tableau III.3 :** Principales attributions des résonances concernant l'amidon de gland de chêne et l'amidon de sorgho (99, 102).

$\delta$ (PPM)	Attribution
2,46-2,55	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}$
3,38-3,42	$\begin{array}{ccc} \text{CH}-\text{CH}-\text{OH} & -\text{O}-\text{CH}-\text{O}- & -\text{O}-\text{CH}-\text{OH} \\   &   &   \\ \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} \end{array}$

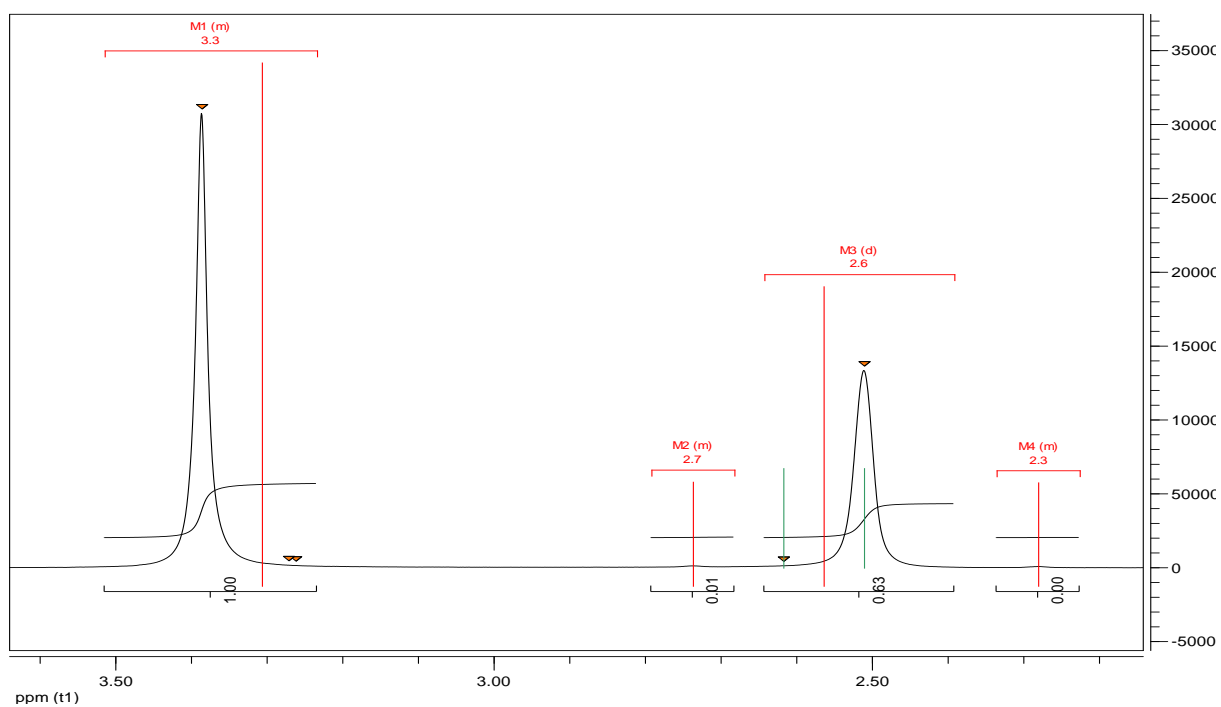


Figure III.3: Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amidon de glands de chêne

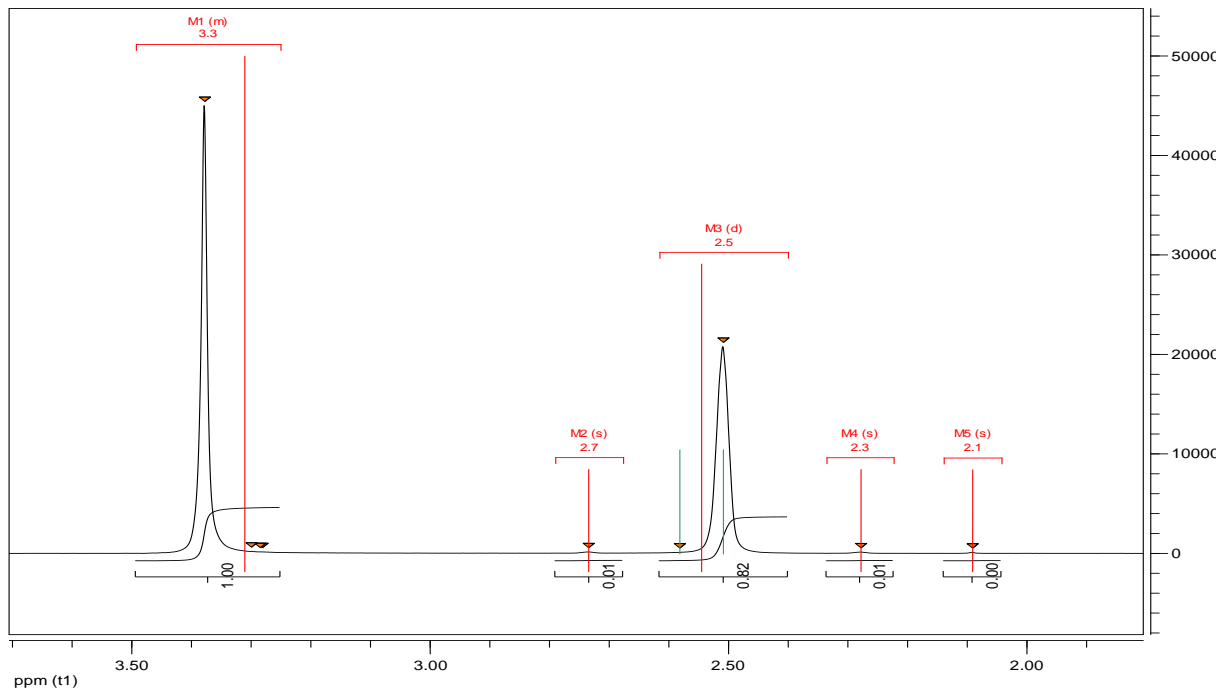
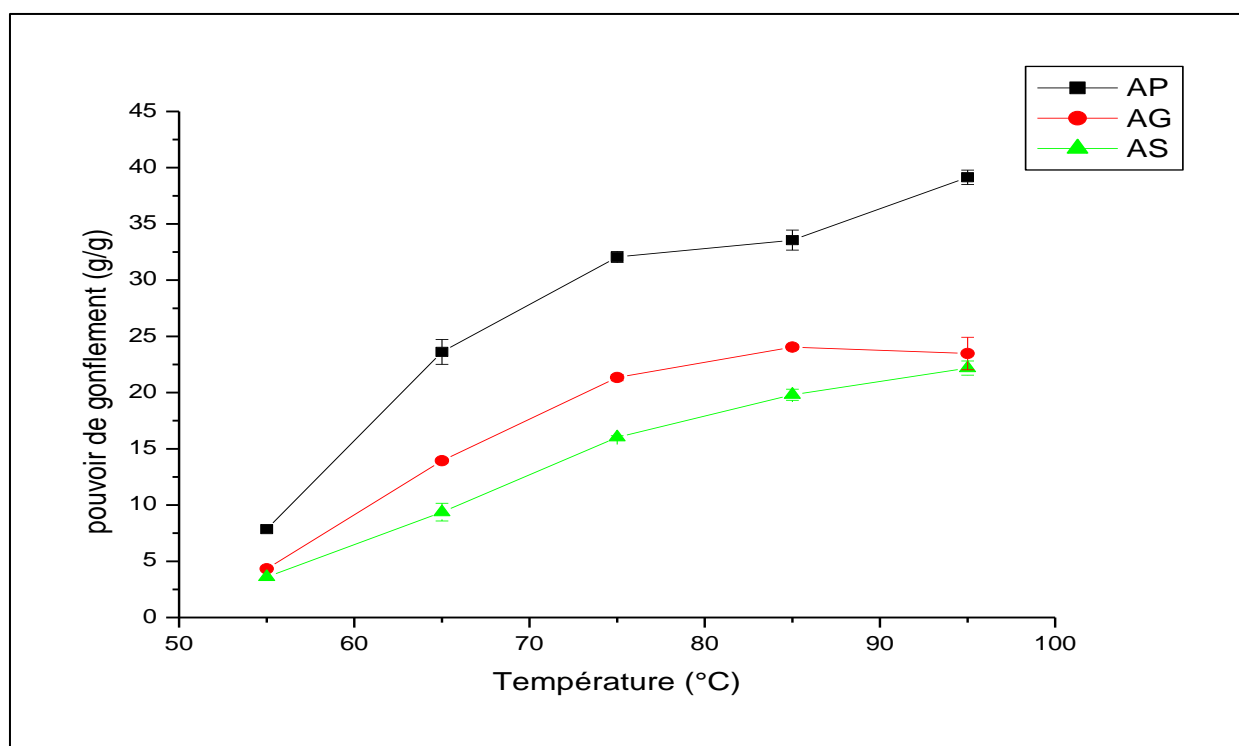


Figure III.4: Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amidon de sorgho

### III.1.6. POUVOIR DE GONFLEMENT ET FRACTION SOLUBLE (INDICE DE SOLUBILITE)

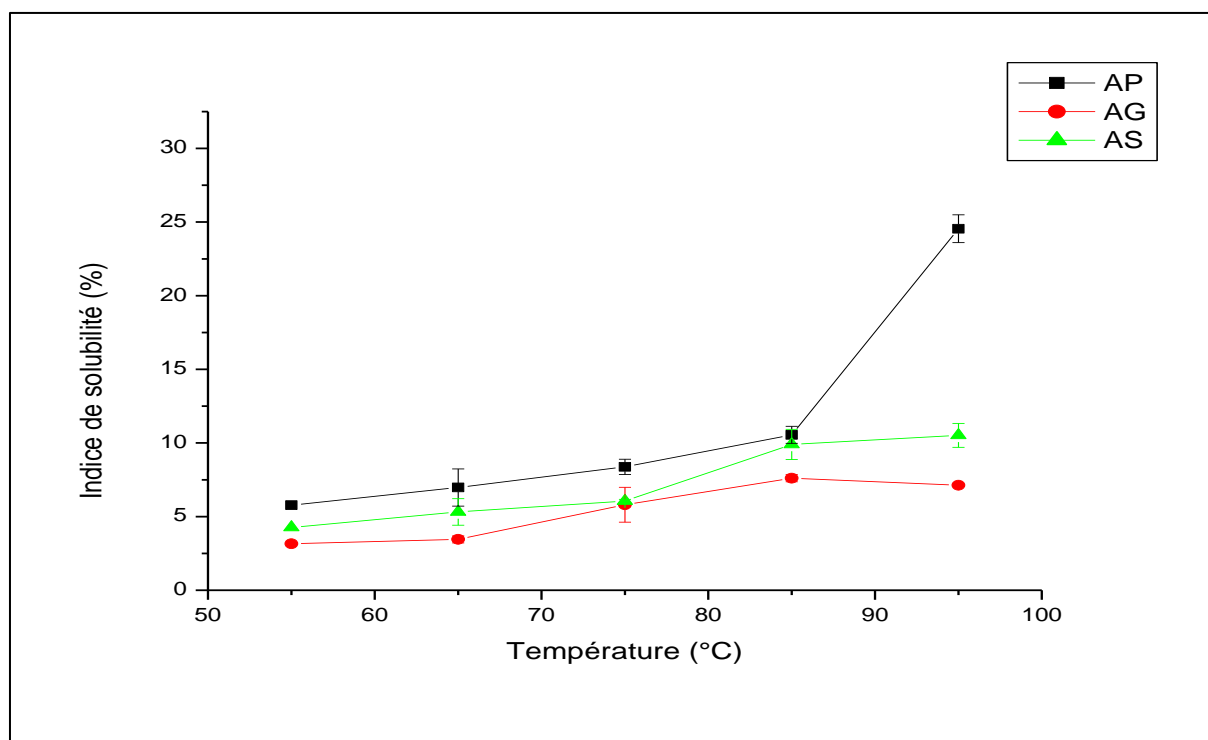
Les valeurs de puissance de gonflement et d'indice de solubilité dans l'eau de différents amidons extraits à différentes températures sont, respectivement, représentées sur les figures III.5 et III.6.



**Figure III.5:** Evolution du pouvoir de gonflement des amidons de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température.

Le pouvoir de gonflement augmente avec la température comme le montre la figure III.5. L'amidon de pomme de terre montre la plus forte capacité de gonflement, suivi de l'amidon de gland de chêne, et la plus faible valeur a été trouvée dans le cas de l'amidon de sorgho.

Ces résultats sont en accord avec la littérature (106, 107). Le pouvoir de gonflement dépend de nombreux facteurs tels que l'origine de l'amidon, la procédure d'isolement, la concentration et la teneur en amylose et en amylopectine.



**Figure III.6:** Evolution de l'indice de solubilité des amidons de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre.

De même que le pouvoir de gonflement, l'indice de solubilité des amidons augmente avec la température (Figure III.6). La solubilité pourrait influencer la quantité d'amylose lessivée par les granules d'amidon lors du gonflement (108). En chauffant, les granules absorbent l'eau qui solubilise les petites chaînes de polysaccharides et autres composés.

Les amidons de pomme de terre chauffés à 55, 65, 75, 85 et 95°C présentent les valeurs de solubilité les plus élevées, respectivement, 5,7; 7,19; 8,62; 10,69; 24,54. L'indice de solubilité du sorgho a été trouvé plus élevé que celui du gland de chêne, ce qui est probablement dû à d'autres composants hydrosolubles tels que les protéines, les minéraux et les fibres solubles.

Les valeurs élevées du pouvoir gonflant et de la solubilité pourraient s'expliquer par la taille des granules et la teneur en amylose.

L'amidon de pomme de terre a présenté le pouvoir de gonflement et la solubilité les plus élevés; son indice de solubilité dans l'eau était d'environ 25% à 95°C.

Des résultats similaires ont été trouvés par Radosta et al.(109) et Singh et al.(110).

### III.1.7. TAUX D'AMYLOSE

Les teneurs en amylose, déterminées par réaction colorimétrique de l'iode avec l'amidon, varient en fonction des variétés; ces teneurs sont de  $(24,44 \pm 0,72)$ ,  $(21,1 \pm 0,22)$  et  $(27,62 \pm 0,39)$  %, respectivement, pour les amidons extraits de glands de chêne, de pomme de terre et de sorgho. Ces valeurs sont similaires à celles des graines *Quercus glandulifera* Bl ( $25,39$  % (105)), de la pomme de terre (de  $19,1$  à  $23,8$  % (103) et du sorgho ( $27,1$  % (34),  $27,18$  % (108)).

La teneur en amylose pourrait jouer un rôle majeur dans les propriétés de gonflement et de collage (111). Ce résultat montre que l'amidon à haute teneur en amylose tend à avoir un pouvoir de gonflement plus faible que celui à faible teneur en amylose.

### III.1.8. DETERMINATION DES COURBES D'ETALONNAGE DU ROUGE MAXILON GRL ET DU BLEU MAXILON GRL

Pour pouvoir déterminer la longueur d'onde à laquelle il faut doser les résidus des colorants, une étude de leurs spectres UV visible entre 200 et 700 nm a permis de déterminer les longueurs d'ondes qui correspondent aux maximum d'absorption. Pour le rouge maxilon  $\lambda_{\max}=530$  nm et pour le bleu maxilon  $\lambda_{\max}=608$  nm.

Des courbes d'étalonnage ont été préparées et tracées (Figure III.7). Pour cela, une série de solutions étalons a été préparée : après avoir choisi la plage de travail 1 à 30 mg/L, des solutions filles de différentes concentration ont été préparées par dilutions successives. Une lecture de densité optique a été effectuée par spectrophotomètre UV à la longueur d'onde d'absorption maximale déterminée auparavant.

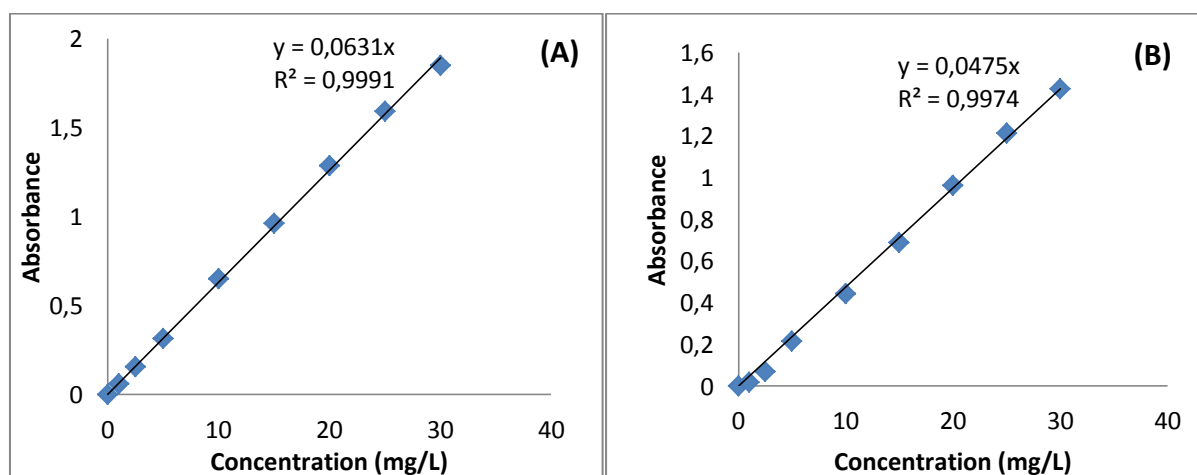
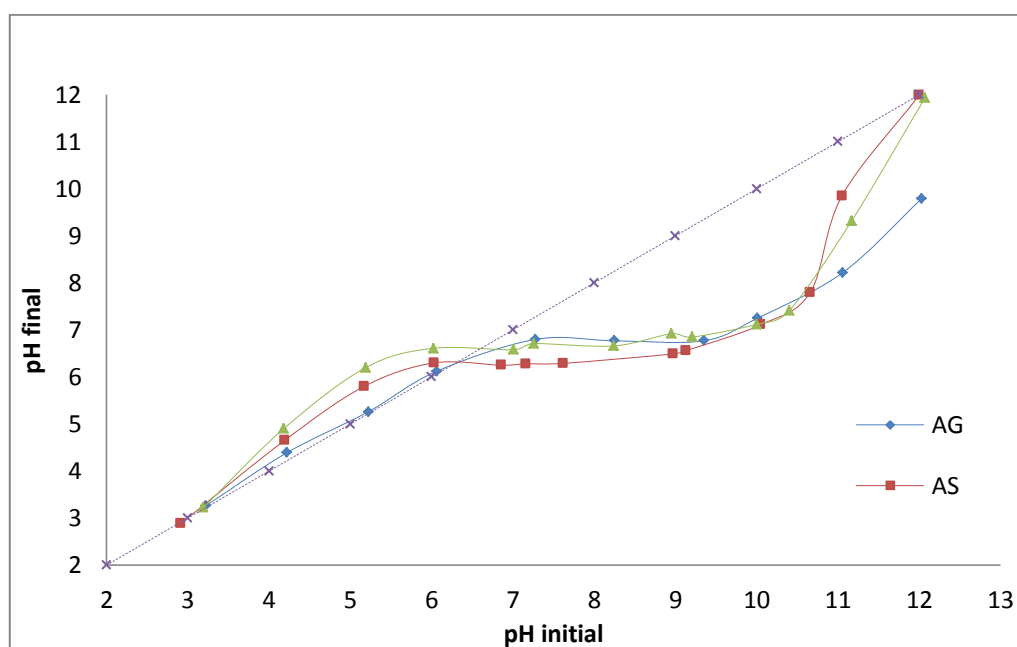


Figure III.7: Courbes d'étalonnage du rouge maxilon GRL (A) et du Bleu maxilon GRL

### III.1.9. POINT DE CHARGE NULLE (PZC )

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est un paramètre important à déterminer. Les fonctions acides ou basiques ne contribuent pas au pH de la solution lorsque  $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Donc lorsque  $\text{pH}\geq\text{pH}_{\text{pzc}}$  la surface est chargée négativement, par conséquent l'adsorption des colorants va être favorable.

Pour étudier la nature électrostatique de la surface des poudres d'amidons extraits, nous avons tracé l'évolution du pHf en fonction du pH initial ajusté (Figure III.8). Par définition  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est la valeur pour laquelle le pH initial est égal au pH final de la solution, lorsqu'on trace la courbe  $\text{pH}_{\text{final}}=f(\text{pH}_{\text{initial}})$ .



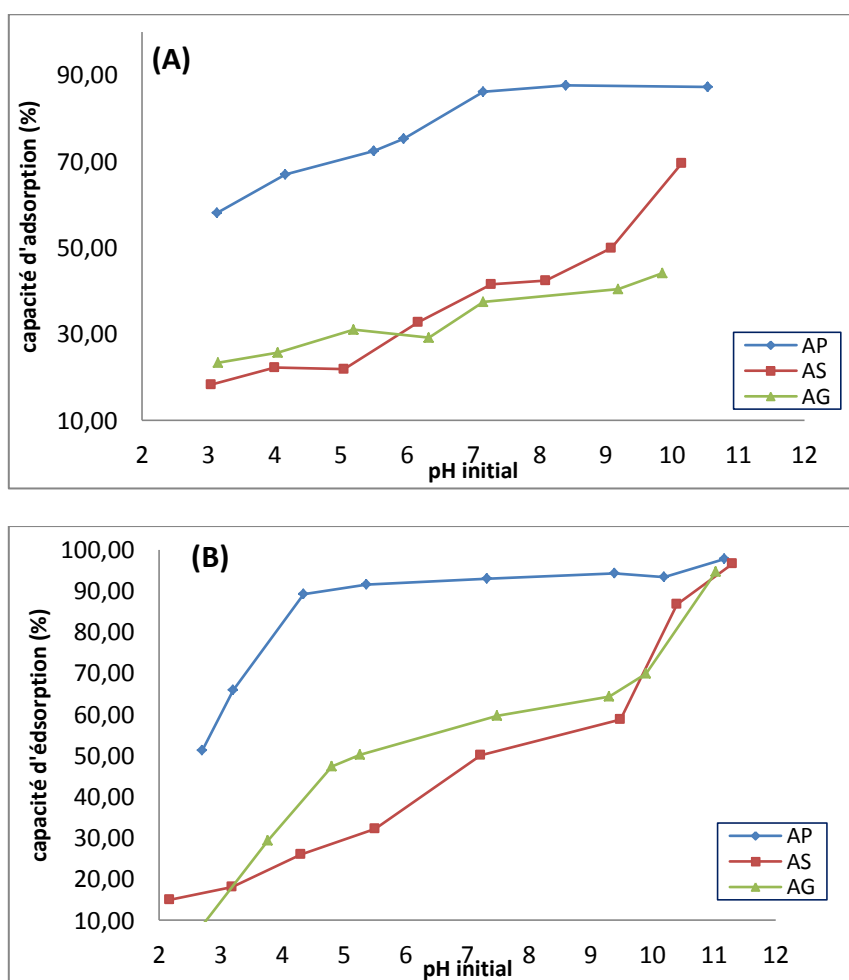
**Figure III.8:** Détermination du point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des amidons extraits.

Les valeurs obtenues sont 6,8 pour AG, 6,5 pour AS et 6,6 pour AP. La surface est chargée positivement aux pH inférieurs à  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , alors qu'à des pH supérieurs à cette valeur, la surface est anionique. Ces résultats révèlent que les biosorbants possèdent une structure légèrement à caractère basique. Aux valeurs du pH initial de la solution inférieures à celle du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la charge extérieure des adsorbants est positive.

### III.1.10. EFFET DU pH SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION

Les mêmes observations sont notées pour les deux colorants RM GRL et BM GRL, à savoir une augmentation des capacités d'adsorption des différents amidons pour ces deux colorants avec le pH lorsque ce dernier a augmenté de 2 à 11 (Figure III.9).

Une remarque importante est qu'à partir d'un  $\text{pH} = 10,5$ , la couleur des solutions change dès qu'on ajoute la base pour ajuster le pH. L'effet du pH sur l'adsorption des colorants observé dans cette étude a été expliqué par l'interaction électrostatique entre l'amidon et la molécule de colorant. L'augmentation de la capacité d'adsorption des deux colorants en fonction du pH peut être expliquée par rapport à la valeur de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , car pour des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  la surface de l'amidon est chargée négativement. Lorsque le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue, ce qui peut être attribué à l'attraction électrostatique. En outre, une plus faible adsorption de colorant cationique à pH acide est due à la présence de la compétition des protons avec la molécule du RM GRL et BM GRL pour les sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés (112, 113).

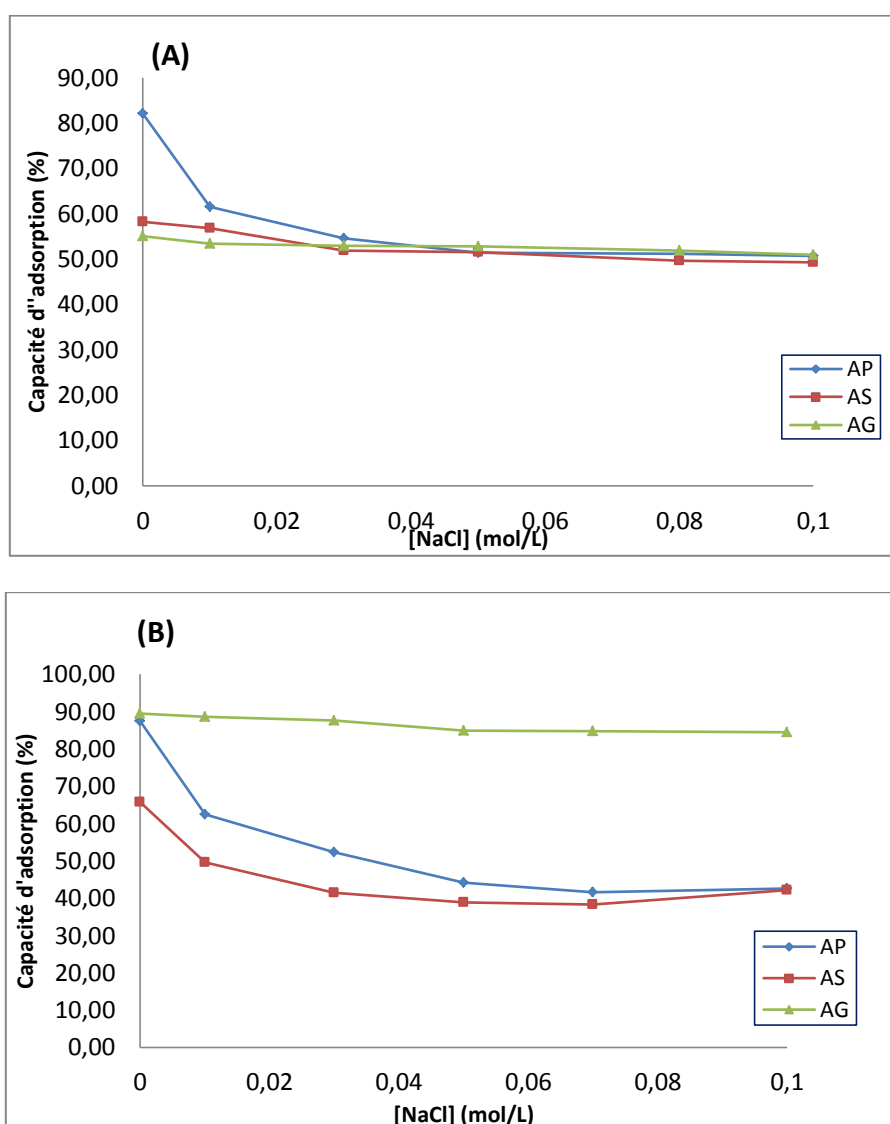


**Figure III.9:** Effet du pH initial sur l'adsorption du rouge maxilon GRL (A) et bleu maxilon GRL (B) sur les amidons extraits.



### III.1.11. EFFET DE LA FORCE IONIQUE

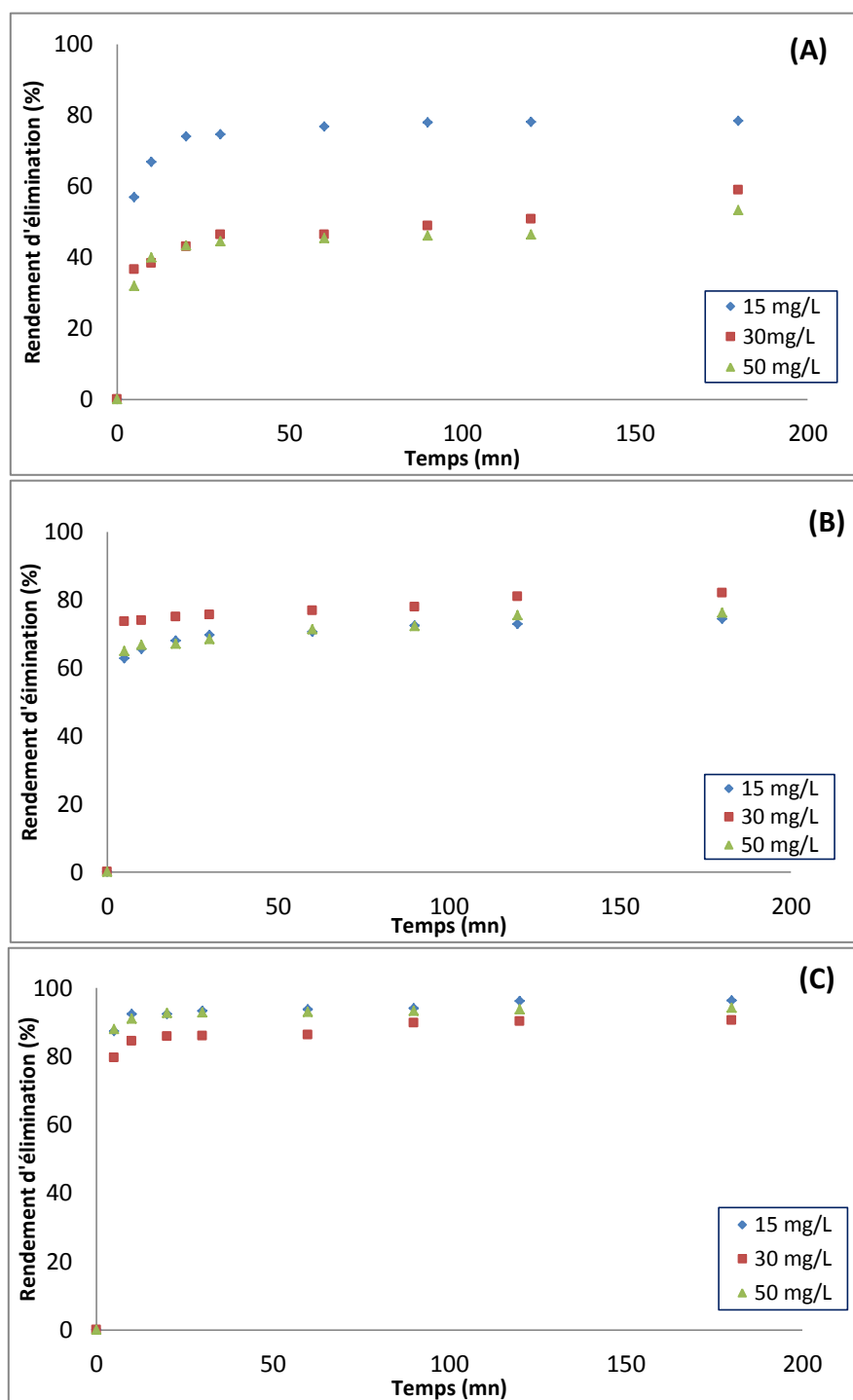
L'effet de la force ionique sur l'adsorption du colorant a été étudié à pH naturel. Comme le montre la figure III.10, l'adsorption du colorant RM GRL et BM GRL sur l'amidon diminue avec l'addition de petites quantités de sel. Cependant, cette diminution devient presque constante à une concentration de sel de 0,03 M pour le colorant RM GRL alors que pour le BM GRL la capacité d'adsorption est nettement différente pour les trois amidons et y est meilleure pour l'amidon du gland de chêne. On conclut que la présence de NaCl abaisse la quantité de colorant adsorbé sur l'amidon. Théoriquement, l'augmentation de la force ionique diminue la capacité d'adsorption lorsqu'il existe une attraction électrostatique entre la surface de l'adsorbant et les ions adsorbés (114).



**Figure III.10:** Effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B) sur les amidons extraits.

### III.1.12. EFFET DU TEMPS DE CONTACT A DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.



**Figure III.11:** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RM GRL par les amidons extraits: AG(A), AS(B) et AP(C) pour différentes concentrations initiales.

L'effet du temps de contact a été étudié sur un intervalle de temps de 0 à 200mn pour différentes concentrations initiales en colorant (15, 30 et 50mg/L) dans les conditions:  $T=22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$  et une masse de 500mg d'amidon.

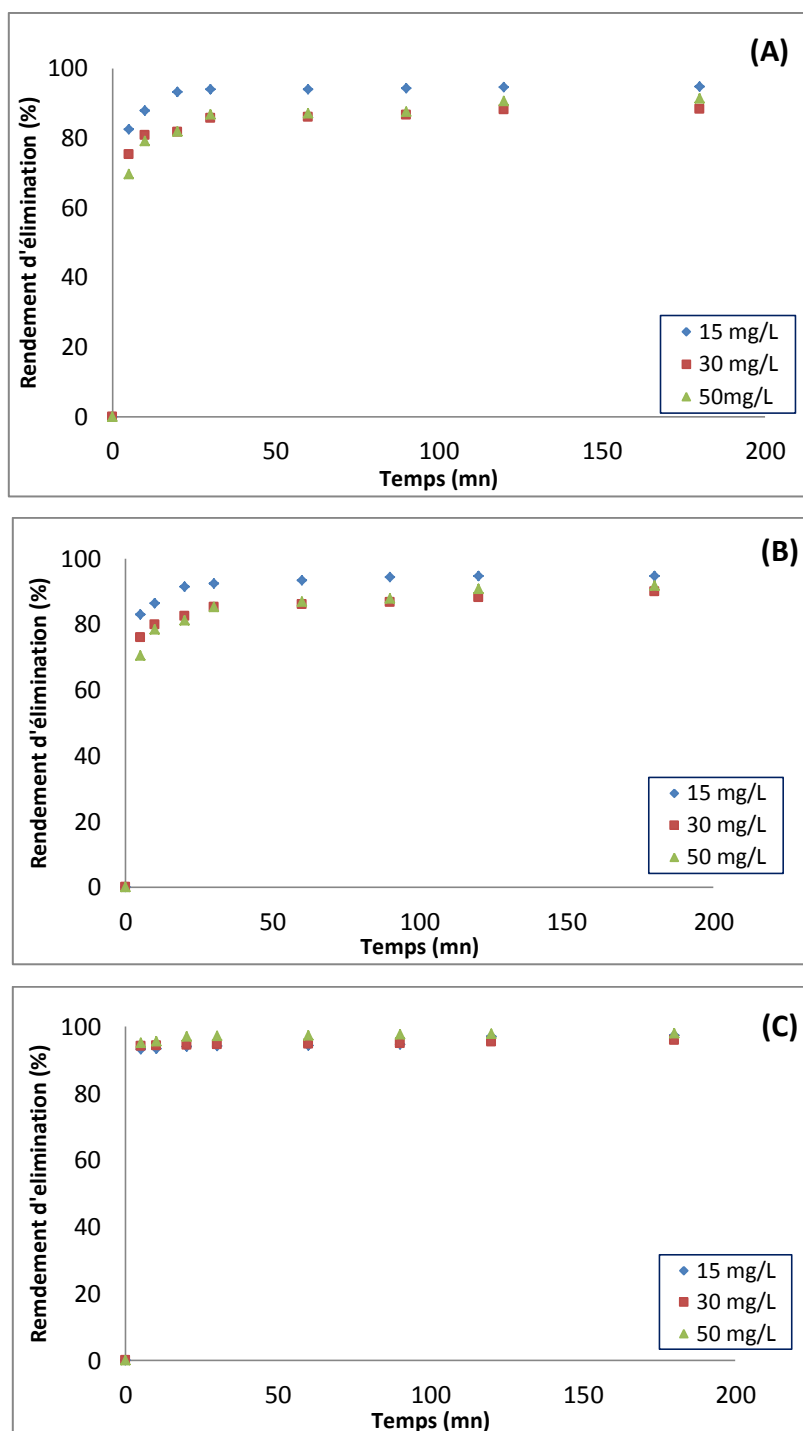
Le temps d'équilibre peut être estimé à 90mn, le processus d'adsorption est accéléré au début de la réaction.

Les résultats présentés par la figure III.11 indiquent que le rendement d'élimination du RM GRL augmente en fonction du temps de contact et diminue avec la concentration initiale en colorant. Un taux d'élimination de 78% est enregistré pour AG à  $C_0=15\text{mg/L}$ , et de 46% à  $C_0=50\text{mg/L}$ . Le meilleur taux d'élimination est de 93 % et est observé pour AP.

La figure III.12 illustre l'effet de la concentration initiale du colorant BM GRL sur le taux d'élimination en fonction du temps de contact.

Les courbes présentent la même tendance ; une adsorption rapide puis un étalement avec une saturation. D'abord on observe une augmentation rapide du taux d'élimination du BM GRL pendant la première demi-heure. Ensuite, elle augmente graduellement en fonction du temps ce qui correspond à l'établissement de l'équilibre.

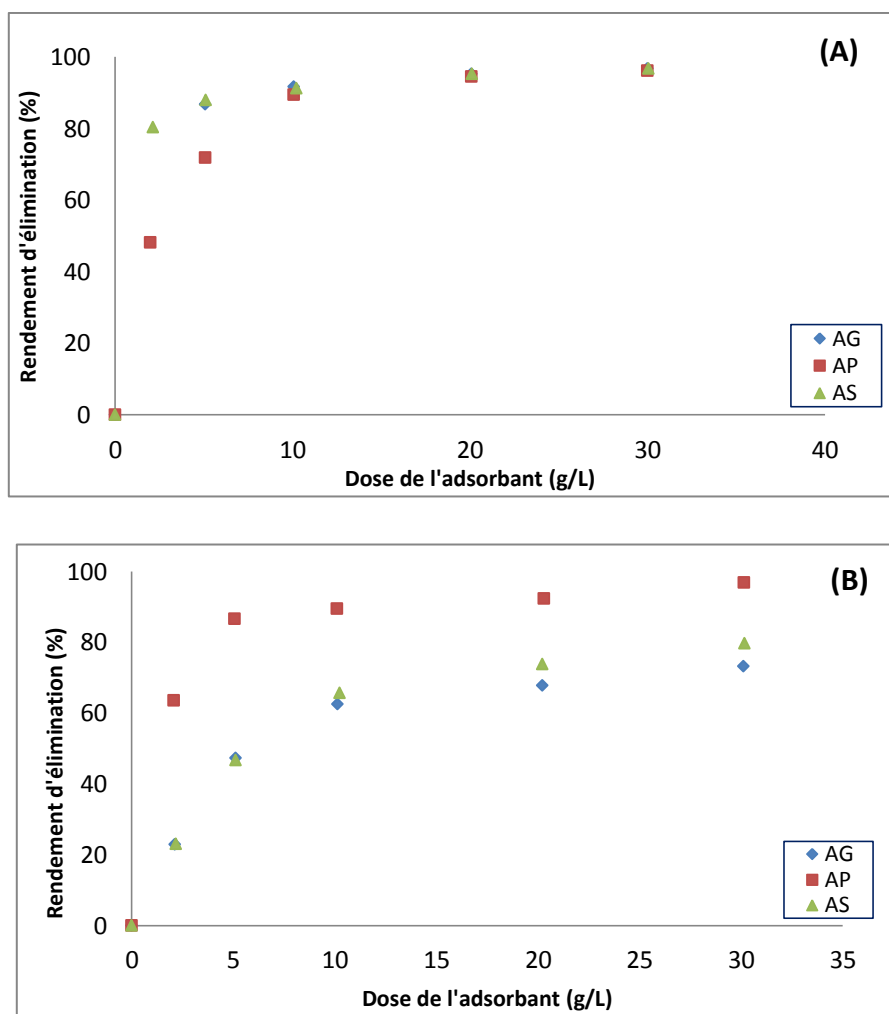
Le taux d'élimination du BM GRL pour les trois amidons est meilleur que celui du RM GRL, il atteint les 93%.



**Figure III.12:** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du BM GRL par les amidons extraits: AG(A), AS(B) et AP(C) pour différentes concentrations initiales.

### III.1.13. EFFET DE LA DOSE DE L'ADSORBANT

La variation du rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la dose est illustrée par la figure III.13



**Figure III.13:** Effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'adsorption du RM GRL(A) et BM GRL(B) par les amidons extraits: AG, AS et AP.

L'effet de la dose d'adsorbant sur le processus d'élimination des colorants est également considéré comme l'un des paramètres les plus importants qui doivent être optimisés.

D'après la figure III.13, on remarque que l'élimination de la couleur varie dans le même sens que la dose d'adsorbant, et ce, pour les trois types d'amidon pour des dose allant d'adsorbant allant de 2 à 30g/L. Le maximum d'adsorption du RM GRL est observé pour un taux de 91% pour une quantité de 10g/L pour AG, AS et AP, concernant pour le colorant BM GRL ce taux varie entre les trois adsorbants est le meilleur est pour AP 90% à 10 g/L ce qui signifie une masse d'amidon de 500mg.

### III.1.14. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES COLORANTS SUR L'AMIDON NATIF EXTRAIT

#### III.1.14.1. Classification des isothermes

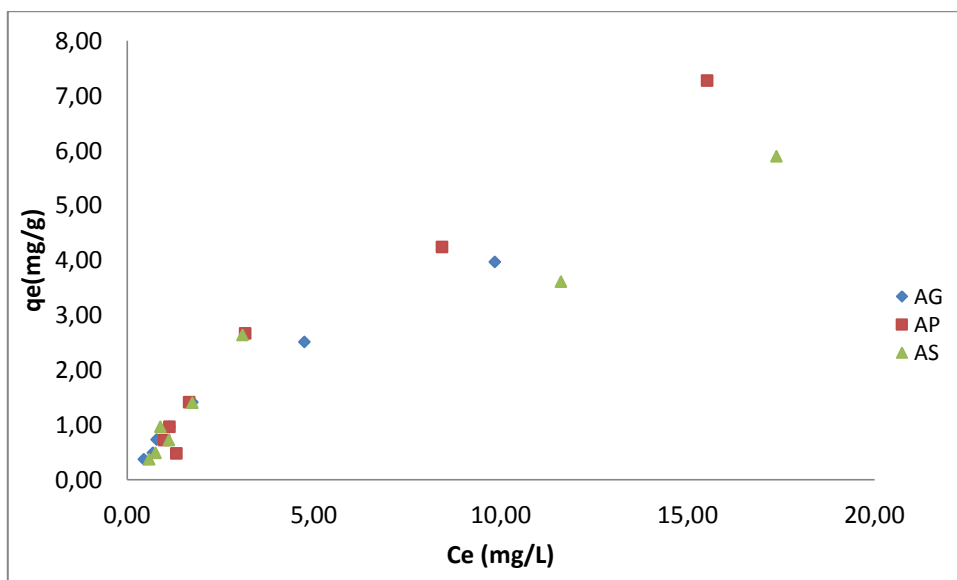
Les courbes  $q_e$  en fonction de  $C_e$  ont été tracées (Figures III.14 et III.15) afin de pouvoir classer les isothermes selon la classification des isothermes d'adsorption de Giles et al. (87).

Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité de colorant adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre et la concentration de colorant dissous dans le liquide à l'équilibre.

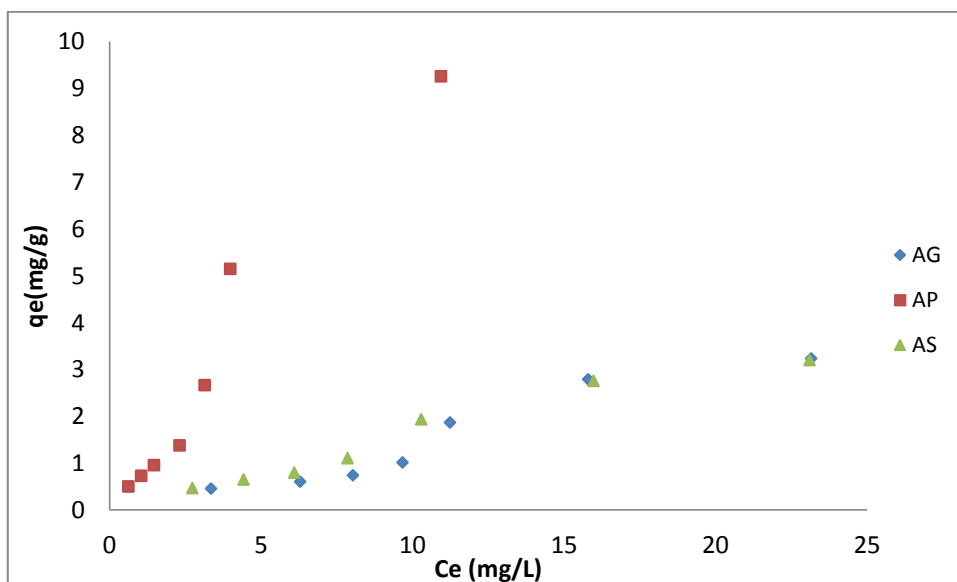
Le profil de l'isotherme renseigne sur le type d'interactions existant entre le colorant et la surface de l'amidon. Quatre groupes principaux d'isothermes sont distingués selon Giles et al. (87) : L, S, H et C.

Les isothermes d'adsorption du RM GRL et BM GRL sur les trois amidons sont de type S (Figures III.14 et III.15) et se divisent en deux étapes : la première caractérisée par adsorption faible due aux forces électrostatiques et la deuxième caractérisée par une grande variation d'adsorption montre que l'affinité de l'adsorbant envers les deux colorants devient de plus en plus importante..

Les résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption indiquent bien que le processus d'adsorption est relativement lent. Une durée de 3 heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur ces amidons extraits.



**Figure III.14:** Isothermes d'adsorption du RM GRL sur les amidons extraits: AG, AS et AP à 22±2°C.



**Figure III.15:** Isothermes d'adsorption du BM GRL sur les amidons extraits : AG, AS et AP à 22±2°C.

### III.1.14.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats obtenus précédemment ont permis de tracer les modèles de Langmuir et de Freundlich linéarisés,

Les valeurs des constantes et les coefficients de détermination ( $r^2$ ) calculés d'après les isothermes de Langmuir et Freundlich à partir des figures III.16 et III.17 sont résumées dans le tableau III.4 pour le rouge maxilon GRL et le tableau III.5 pour le bleu maxilon GRL.

Les figures III.16A, III.16B, III.17A et III.17B montrent que les modèles de Langmuir et Freundlich peuvent décrire les données expérimentales. Les coefficients déterminés ( $r^2$ ) du modèle de Langmuir se sont révélés peu élevés que ceux de Freundlich.

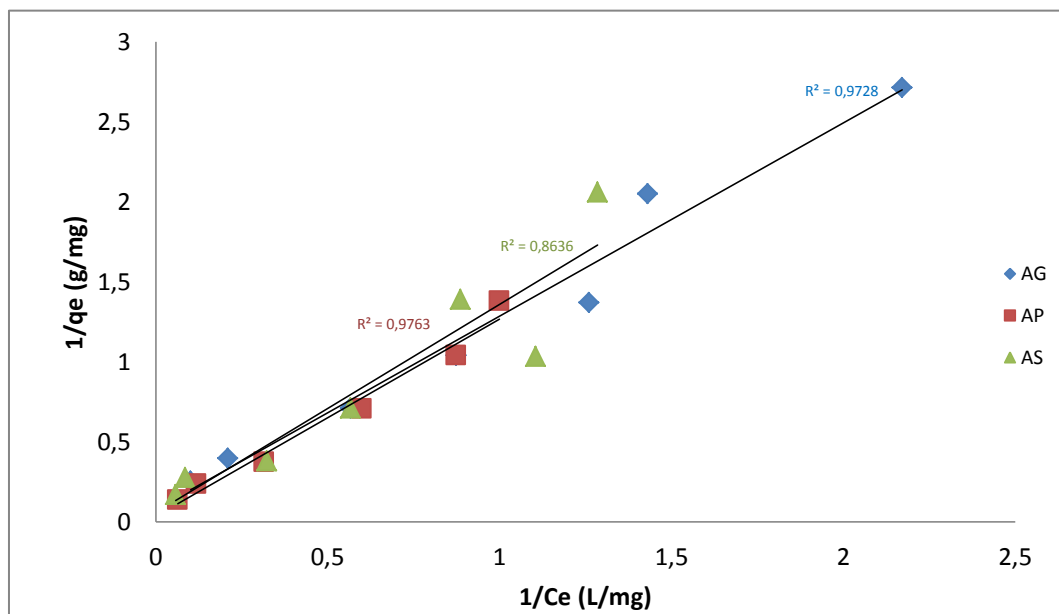
La capacité des trois matériaux testés selon la constante de Langmuir ( $q_{max}$ ) peut être notée ainsi que le facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ) du modèle de Freundlich est presque égale à l'unité pour les trois matériaux.

Le modèle de Langmuir donne la capacité d'adsorption maximale la plus élevée  $q_{max}$  de 28,57 mg/ g pour RM avec un coefficient de corrélation ( $r^2$ ) de 0,98 et une constante  $a_L$  de 0,028 dans le cas de l'amidon de pomme de terre, alors que l'amidon de sorgho donne  $q_{max}$  16,75 mg/g avec un coefficient de corrélation de 0,86 et une constante  $a_L$  de 0,046 et l'amidon de gland de chêne donne  $q_{max}$  12,67 mg/g avec un coefficient de corrélation de 0,973 et une constante  $a_L$  de 0,065. Il a été observé que la valeur de  $R_L$  est comprise entre 0,338 et 0,540, ce qui indique une adsorption favorable pour les trois adsorbants utilisés pour le colorant RM GRL. El-Sayed et al. (115) ont étudié l'adsorption de RM GRL sur la poudre des tiges de canne à sucre naturelle et ont trouvé une quantité maximale adsorbante du RM GRL égal à 20,96 mg/g, Koyuncu et al. (116) ont étudié aussi l'élimination du RM GRL par adsorption cette fois-ci sur la silice et ont trouvé une valeur de 3,03 mg/g avec un coefficient de corrélation de 0,92. De même, pour le modèle de Freundlich, les constantes  $K_f$  et  $n$  ont été calculées, et les valeurs étaient favorables pour les conditions d'adsorption. Le paramètre ( $n$ ) était supérieur à l'unité (entre 1,111 et 1,438). Les valeurs de la constante  $n$  entre 1 et 10 représentent une adsorption appropriée, selon Kadirvelu et Namasivayam (117). Les résultats montrent que les isothermes de Langmuir et de Freundlich conviennent à l'adsorption du RM GRL sur l'amidon.

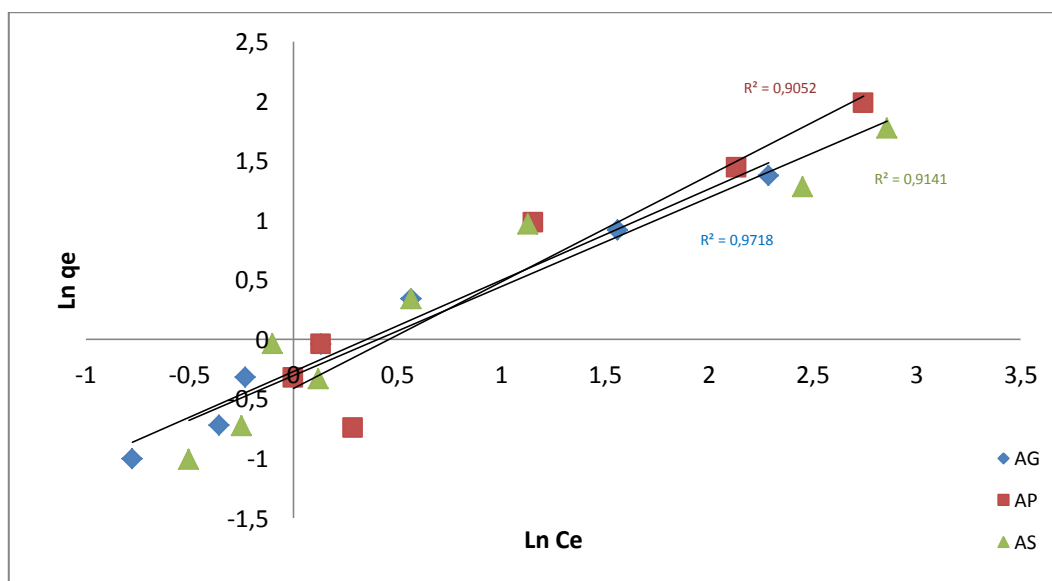
Les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) trouvés pour le BM GRL sont aux alentours de 0,97, et ce, pour les deux modèles qui ajuste bien les résultats expérimentaux. Il en va de même pour les valeurs du facteur de séparation ( $R_L$ ) qui varient entre 0 et 1, d'où le procédé d'adsorption du BM GRL sur l'amidon de pomme de terre et de sorgho est considéré favorable. Les capacités maximales d'adsorption ( $q_{max}$ ) calculées sont comprises entre 16,89 et 65,23 mg/g.



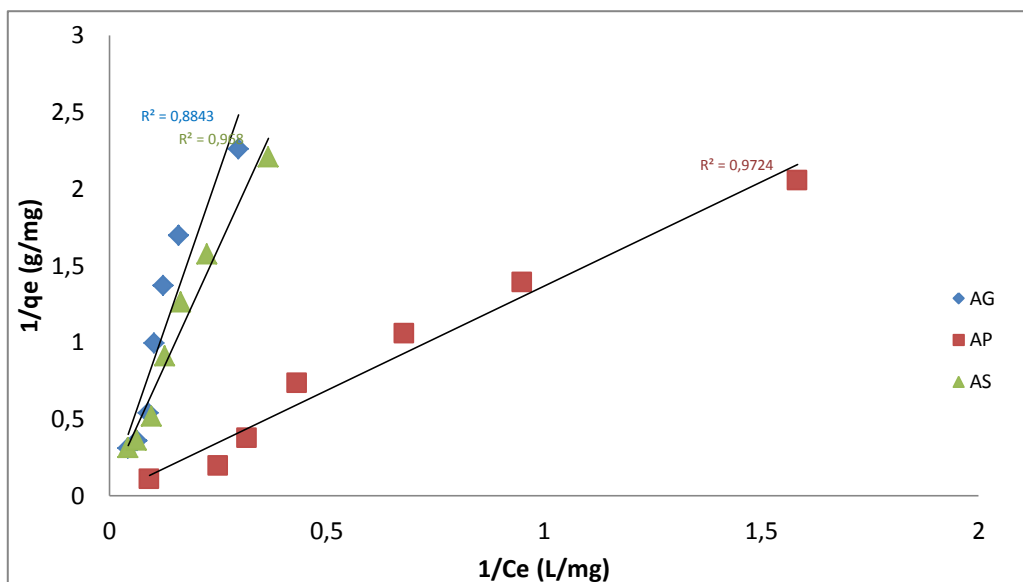
Les valeurs de  $(1/n)$  présentés dans le tableau III.5 sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du BM GRL sur les trois matériaux est favorable.



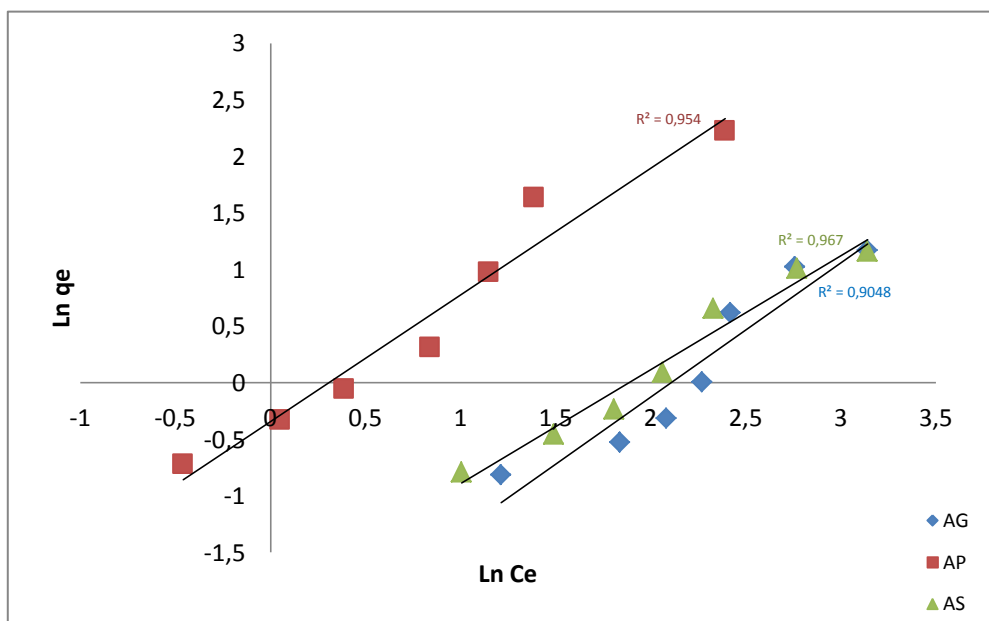
**Figure III.16 A:** Isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur les amidons extraits: AG, AS et AP selon le modèle de Langmuir à  $22\pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figure III.16 B:** Isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur les amidons extraits: AG, AS et AP selon le modèle de Freundlich à  $22\pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figure III.17 A:** Isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur les amidons extraits: AG, AS et AP selon le modèle de Langmuir à 22±2°C.



**Figure III.17 B:** Isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur les amidons extraits: AG, AS et AP selon le modèle de Freundlich à 22±2°C

**Tableau III.4** : Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'amidon extrait selon les modèles de Langmuir et de Freundlich

	Constante	Amidon gland de chêne	Amidon sorgho	Amidon pomme de terre
Isothermes de Langmuir	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	12,67	16,75	28,57
	$a_L(L.mg^{-1})$	0,065	0,0459	0,028
	$r^2$	0,97	0,86	0,98
	$R_L$	0,338	0,4206	0,54
Isothermes de Freundlich	$K_f(mg.g^{-1})$	0,766	0,815	0,663
	$1/n$	0,765	0,695	0,894
	$r^2$	0,97	0,91	0,91

**Tableau III.5** : Paramètres des isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur l'amidon extrait selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

	Constante	Amidon gland de chêne	Amidon sorgho	Amidon pomme de terre
Isothermes de Langmuir	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	21,69	16 ;89	65,23
	$a_L(L.mg^{-1})$	0,006	0,01	0,008
	$r^2$	0,88	0,97	0,97
	$R_L$	0,856	0,778	0,812
Isothermes de Freundlich	$K_f(mg.g^{-1})$	0,082	0,149	0,711
	$1/n$	0,841	0,767	0,862
	$r^2$	0,90	0,97	0,95

### III.2. ETUDES SUR LES AMIDONS RETICULES

Le rendement massique obtenu pour les amidons modifiés est donné par le rapport de la masse de l'amidon finale sur la masse de l'amidon initiale. Les résultats obtenus sont de:

75% pour l'amidon de gland de chêne, 81,55 et 77,9 % pour l'amidon de sorgho et l'amidon de pomme de terre, respectivement.

### III.2.1. CARACTERISATION DE L'AMIDON RETICULE

#### III.2.1.1. Pouvoir de gonflement et indice de solubilité

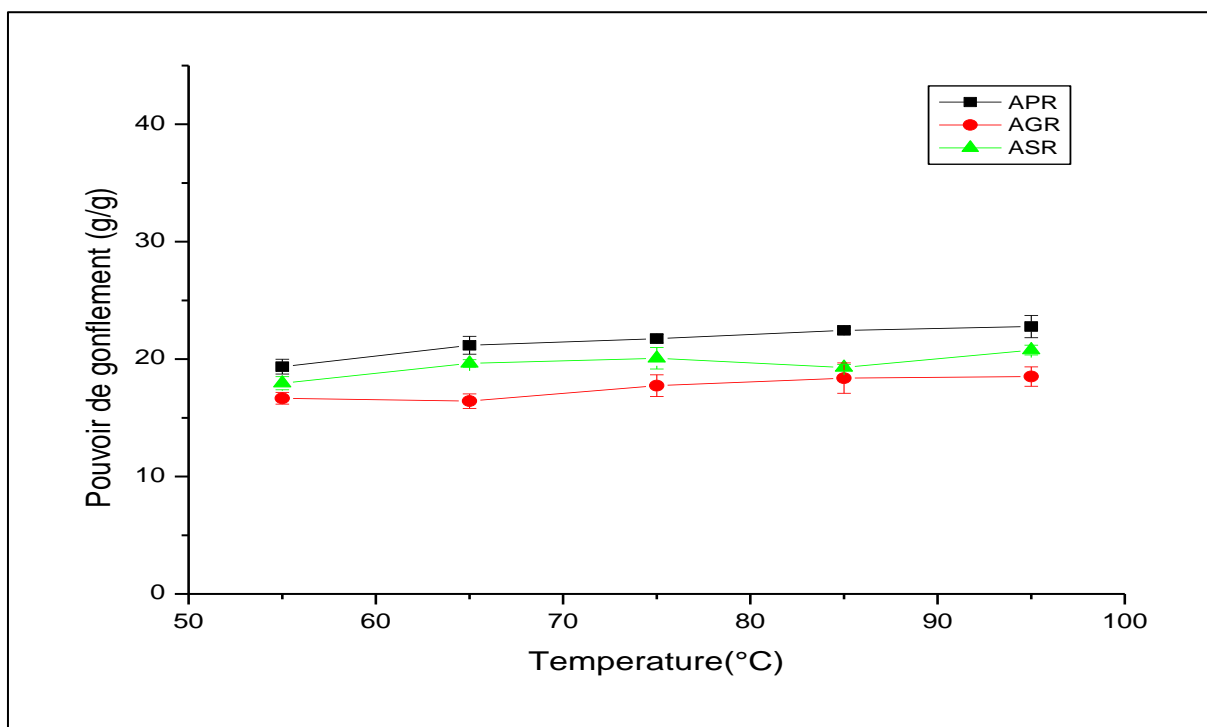
De même que pour l'amidon natif, le pouvoir de gonflement (PG) ainsi que l'indice de solubilité (SI) des amidons modifiés ont été tracés en fonction de la température (figures III.18 et III.19).

On enregistre une augmentation du pouvoir de gonflement avec l'augmentation de la température, et ce, pour les différents amidons modifiés (Figure. III.18). L'amidon de pomme de terre réticulé (APR) a enregistré la plus grande capacité de gonflement, suivi par l'amidon de sorgho (ASR) puis par l'amidon de gland de chêne (AGR). En comparant ces résultats avec ceux des amidons natifs, on remarque qu'à partir de 75 °C, les PG des amidons réticulés sont inférieurs à ceux des amidons natifs (Figure. III.5).

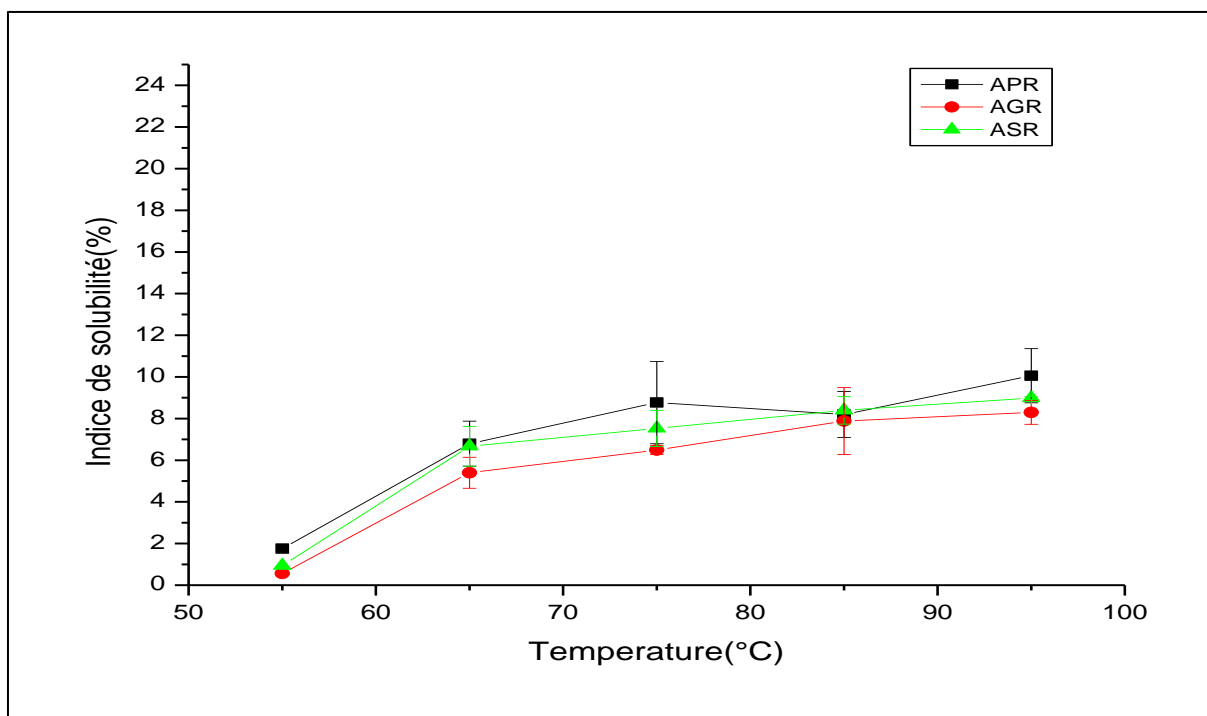
Dubois et al. (118) ont observé une diminution du pouvoir gonflant de l'amidon de pomme de terre réticulé avec de l'EPI et une diminution des PG et des SI de l'amidon du riz réticulé. Des résultats similaires ont été obtenus par Akar et al (119) pour les amidons de blé modifiés à l'EPI. Liu et al. ont, également, noté une diminution considérable du pouvoir gonflant de l'amidon de riz cireux réticulé (120). Ceci est dû aux forces intermoléculaires issues de la réticulation. En effet, les granules d'amidon fortement associés, à structure micellaire étendue et fortement liée, devraient présenter une résistance au gonflement relativement plus grande (25). Selon Kartha et Srivastava (121), lorsque le degré de réticulation augmente, la structure granulaire de l'amidon devient plus compacte et le gonflement et la solubilité sont réduits.

En ce qui concerne les indices de solubilité des amidons réticulés (Fig. III.19), ils augmentent également avec l'augmentation de la température. Il est à noter, aussi, qu'à partir de 85°C les IS des amidons réticulés sont inférieurs à ceux des amidons natifs (Fig. III.6). Ceci est en accord avec la littérature, Liu et al. (120) ont observé une diminution de la solubilité des amidons de riz cireux réticulés. En effet, les amidons réticulés présentent une solubilité inférieure à celle de l'amidon natif.

Lors de la réticulation, les liaisons primaires se produisent entre molécules d'amidon aussi bien que des liaisons secondaires (ponts hydrogènes, Van Der Waals, dipolaires) ce qui augmente l'énergie attractive entre molécules. C'est cette énergie qui fait en sorte que l'amidon sera de moins en moins solubilisé(122). Donc, la réticulation limite le gonflement des granules et diminue la solubilité.



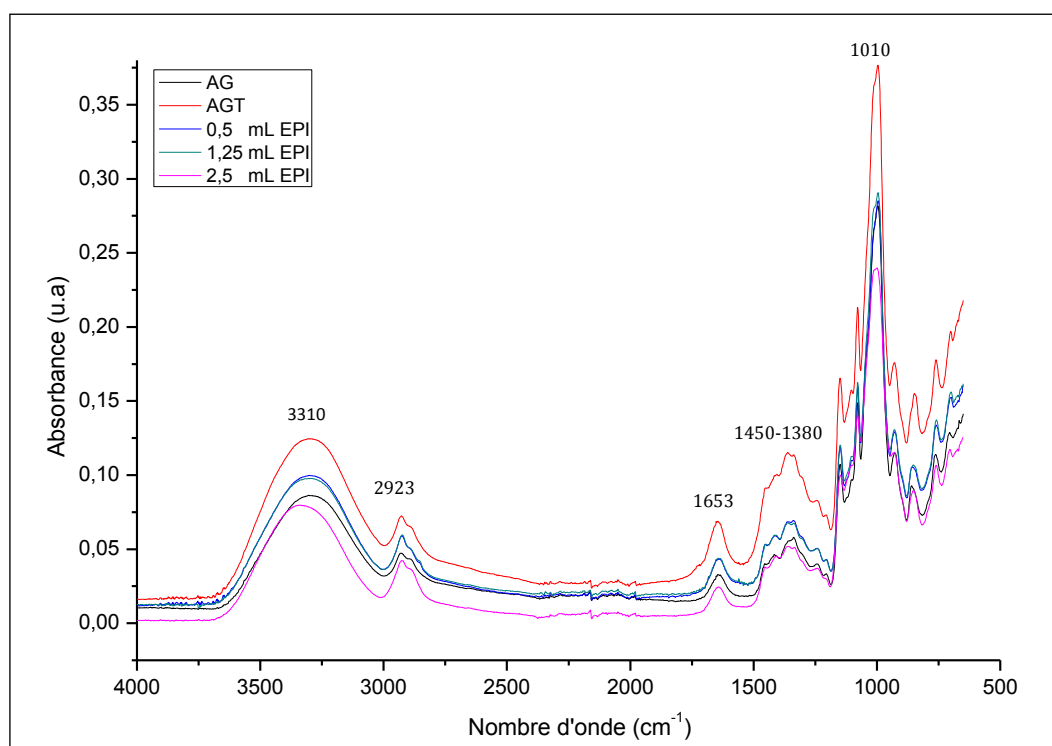
**Figure III.18:** Evolution du pouvoir de gonflement des amidons réticulés de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température.



**Figure III.19:** Evolution de l'indice de solubilité des amidons réticulés de gland de chêne, de sorgho et de pomme de terre en fonction de la température.

### III.2.1.2. Caractérisation des extraits d'amidons réticulés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges des différents échantillons de gland de chêne (Figure III.20) présentent l'absorption des vibrations de valence O–H d'un alcool associé, sous forme d'une bande large et intense à  $3306\text{ cm}^{-1}$ , en même temps que la fréquence d'absorption C–O à  $1050\text{ cm}^{-1}$ . On enregistre, aussi, l'absorption des vibrations des liaisons C–H à  $2930\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celle des vibrations des méthyles entre  $1380 - 1450\text{ cm}^{-1}$ . Les domaines d'absorbance des bandes sont identiques car il s'agit des mêmes groupements, c'est la raison pour laquelle nous avons procédé à une analyse quantitative pour évaluer les aires des différents groupements caractéristiques. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

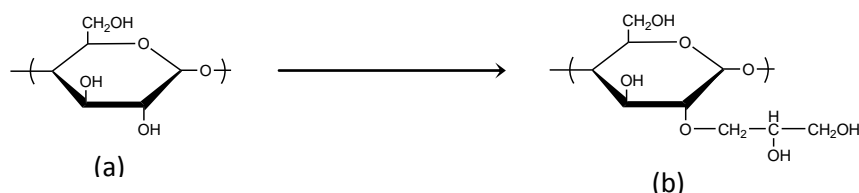


**Figure III.20:** Evolution des spectres infrarouges de l'amidon de gland de chêne modifié avec différentes teneurs en épichlorohydrine.

**Tableau III.6:** Aires des bandes caractéristiques de AG et AGR pour différences concentrations d'EPI.

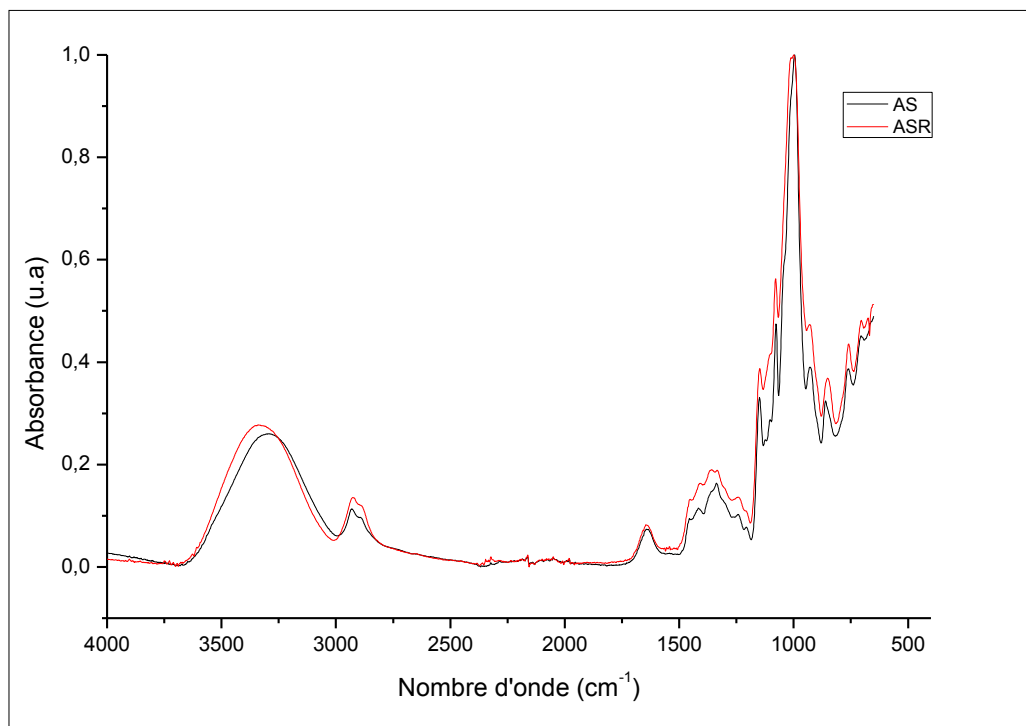
	3660-3018 $\text{cm}^{-1}$ (-OH élongation)	2990-2808 $\text{cm}^{-1}$ (C-H)	1380- 1450 $\text{cm}^{-1}$ (-CH <sub>2</sub> -)	1050 $\text{cm}^{-1}$ (C - O)
Gland de chêne natif (AG)	81,86	5,22	20,51	93,95
AGT	86,36	5,5	21,32	91,22
AGR 0,5 ml EPI	91,11	5,84	24,37	93,53
AGR 1,25 ml EPI	96,57	7,42	24,27	98,28
AGR 2,5 ml EPI	100,65	9,54	<b>25,005</b>	107,25

Nous pouvons noter une augmentation dans les pics caractéristiques des OH : vibrations d'élongations des O-H à  $3303 \text{ cm}^{-1}$  et celles des C-O à  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ; et ce, pour les différents échantillons de gland de chêne modifiés avec un maximum de 100,65 enregistré pour l'échantillon AGR 2,5ml EPI. La même remarque est valable concernant les aires des pics caractéristiques des élongations C-H et celles des méthylènes absorbant à  $2930 \text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation correspond au greffage effectué comme le montre la figure III.21 qui illustre la structure de l'amidon avant greffage et celle de l'amidon modifié.



**Figure III.21:** Structures de l'amidon avant (a) et après greffage (b)

Les figures III.22 et III.23 illustrent les spectres infrarouges des amidons de sorgho et de pomme de terre avant et après modification chimique par l'épichlorohydrine à 2,5ml d'EPI. Les tableaux III.7, III.8 regroupent les bandes caractéristiques correspondantes.



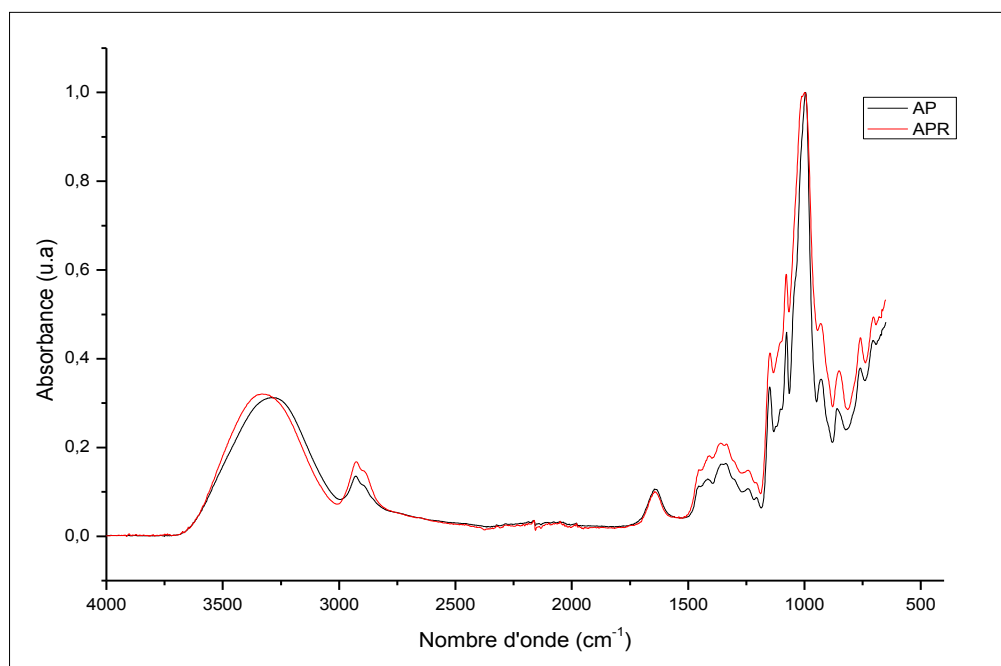
**Figure III.22:** Spectres FTIR : amidon de sorgho (AS), amidon de sorgho réticulé (ASR).

**Tableau III.7 :** Aires des bandes caractéristiques de l'AS et l'ASR

	3660-3018 $\text{cm}^{-1}$ (-OH élongation)	2990-2808 $\text{cm}^{-1}$ (C-H)	1380-1450 $\text{cm}^{-1}$ (-CH <sub>2</sub> -)	1050 $\text{cm}^{-1}$ (C - O)
Amidon de sorgho natif (AS)	78,41	4,51	19,22	87,78
ASR 2,5 ml EPI	85,059	7,91	23,37	103,47

Les figures III.22 et III.23 montrent les mêmes domaines d'absorbance avant et après modification. En effet la modification à l'épichlorohydrine ne rajoute pas de nouveaux groupements (figure III. 17), il s'agit de mêmes groupes que l'amidon possède : -OH ; C-H ; -CH<sub>2</sub>- ; et C-O. Donc, on s'est référé à l'infrarouge quantitatif. Le calcul des aires des bandes caractéristiques pour les deux amidons avant et après modification a montré le bon déroulement de la réaction de modification. Pour chacun des deux amidons modifiés, APR et ASR, les aires des bandes caractéristiques ont augmenté par rapport à ceux des échantillons vierges, AP et AS, tableaux III. 7 et III.8.



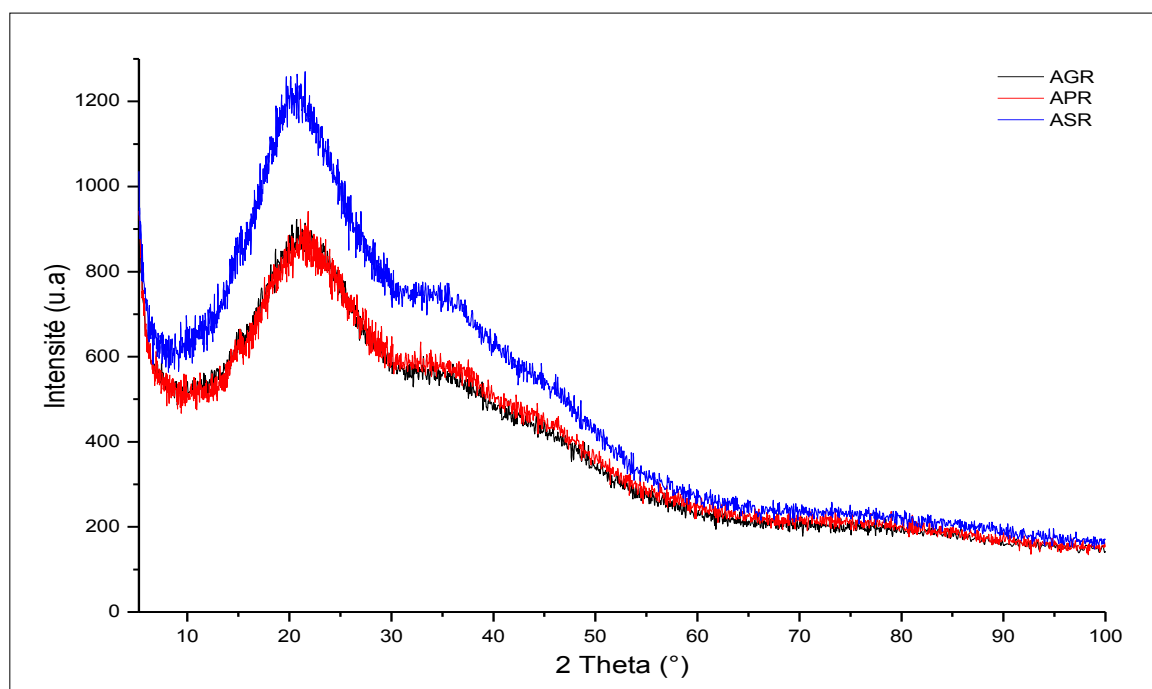


**Figure III.23:** Spectres FTIR : amidon de pomme de terre (AP), amidon de pomme de terre réticulé (APR).

**Tableau III.8 :** Aires des bandes caractéristiques de AP et APR

	3660-3018 $\text{cm}^{-1}$ (-OH élongation)	2990-2808 $\text{cm}^{-1}$ (C-H)	1380-1450 $\text{cm}^{-1}$ (-CH <sub>2</sub> -)	1050 $\text{cm}^{-1}$ (C - O)
Amidon de pomme de terre natif (AP)	96,50	4,77	18,38	86,24
APR 2,5 ml EPI	99,80	8,91	26,16	106,88

### III.2.1.3. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)



**Figure III.24:** Spectres de diffraction des RX des amidons réticulés: de gland de chêne (AGR), de sorgho (ASR) et de pomme de terre (APR).

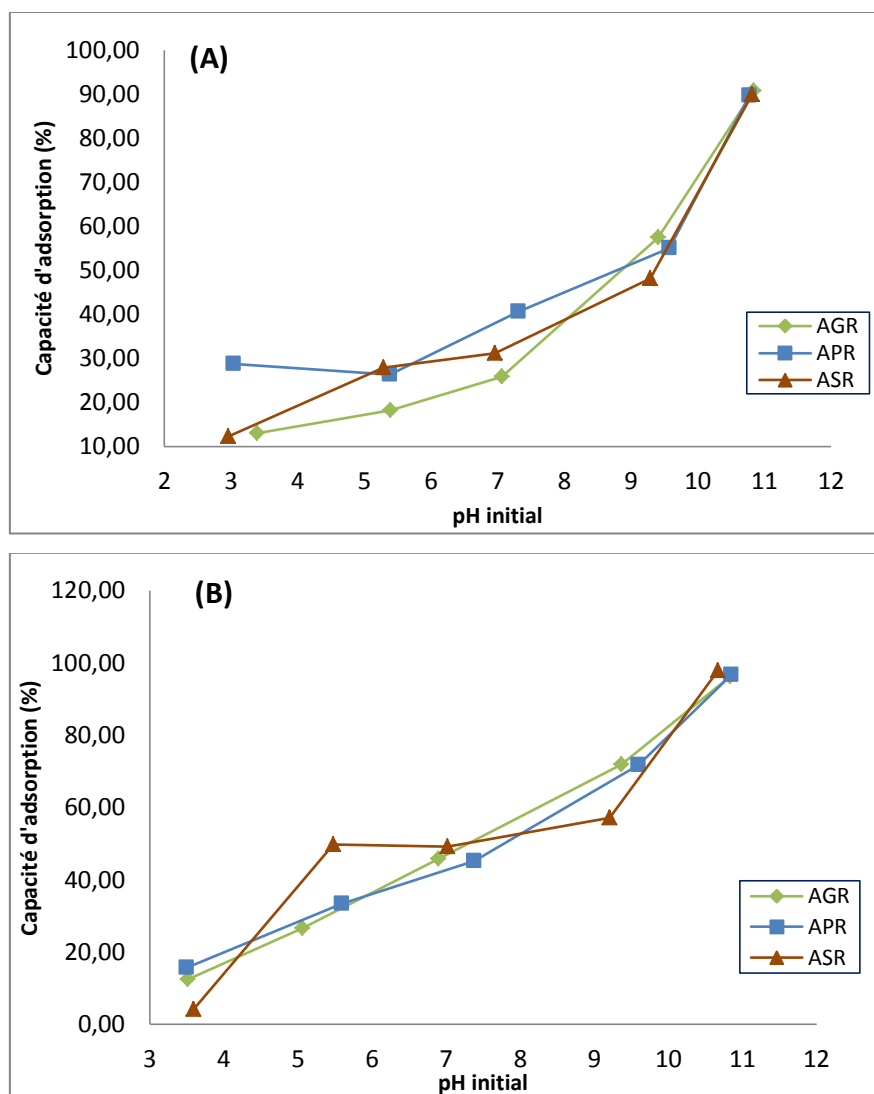
Les diagrammes de diffraction aux rayons-X des granulets AGR, ASR et APR sont présentés dans la figure III.25. Ils montrent que ces matériaux ont une structure amorphe.

L'allure de cette figure indique que la méthode de traitement utilisée pour la production des poudres d'amidon réticulé a influencé leur structure cristalline d'amidon natif représentée dans la figure.III.2. On note la disparition de la structure A pour AGR et ASR et la structure B pour APR. Les diagrammes montrent qu'il n'existe pratiquement aucune différence entre les spectres d'amidon réticulé pour l'AGR, ASR et APR. Cette figure montre aussi la présence d'un pic large et diffus entre les valeurs  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $35^\circ$ , prédominant, caractéristique du caractère amorphes des matériaux dont la hauteur et la forme pour l'APR et l'ARG est la même par contre celle de l'ASR est plus haute.

### III.2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DU RM GRL ET BM GRL SUR L'AMIDON RETICULE

#### II.2.2.1. Effet du pH sur la capacité d'adsorption

La figure III.25 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH



**Figure III.25:** Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du rouge maxilon GRL (A) et le bleu maxilon GRL (B) sur les amidons réticulés.

L'effet du pH sur le rendement d'élimination des deux colorants par les trois amidons réticulés a été aussi étudié dans l'intervalle de pH allant de 3 à 11 et dans les conditions expérimentales suivantes :  $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $T=22 \pm 3^\circ\text{C}$  ;  $t= 24\text{h}$  et un rapport colorant/amidon réticulé  $10\text{g/L}$ .

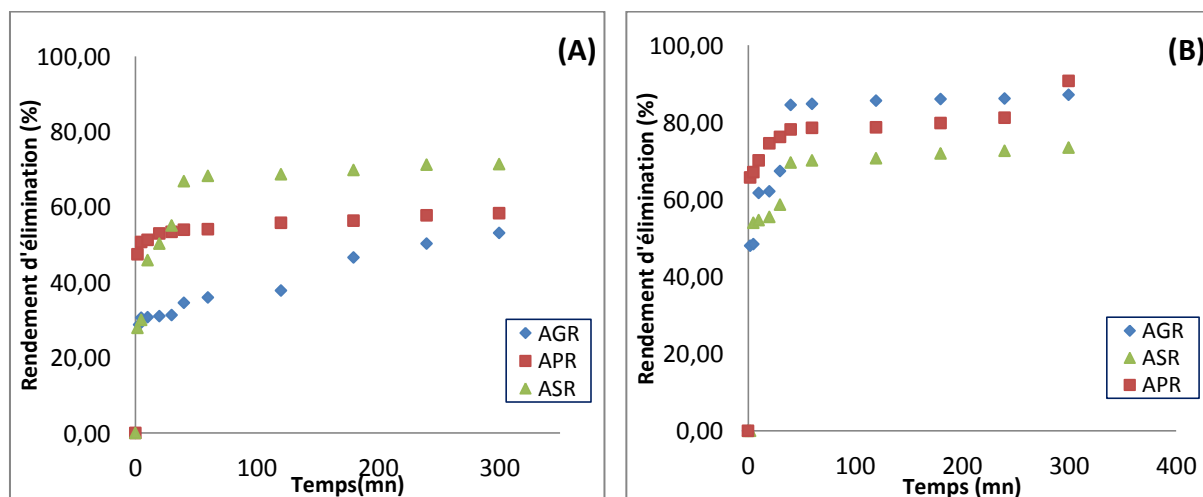
Globalement, l'allure des graphes est similaire pour les deux colorants avec les différents adsorbants. Elle montre que le taux d'adsorption augmente proportionnellement avec l'augmentation du pH initial.

Les résultats obtenus représentés dans la figure III.25 montrent que le maximum d'adsorption est obtenu à pH 9,5 pour AGR, ASR et APR. Les valeurs maximales observées du rendement d'adsorption sont obtenues pour le RM GRL et sont de : 45 ; 55 ; 62 %, respectivement, pour ASR, APR, et AGR. En ce qui concerne le rendement d'adsorption du BM GRL il est de 58 ; 70 et 70% pour ASR, AGR et APR.

### II.2.2.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du RM GRL et BM GRL a été étudié dans l'intervalle de temps variant de 0 à 24h pour une concentration en colorant de 30mg/L à température ambiante et une concentration d'amidon réticulé de 10g/L, pour les trois adsorbants. Les résultats illustrés par la figure III.26 indiquent que le taux d'élimination des colorants augmente avec l'augmentation du temps de contact.

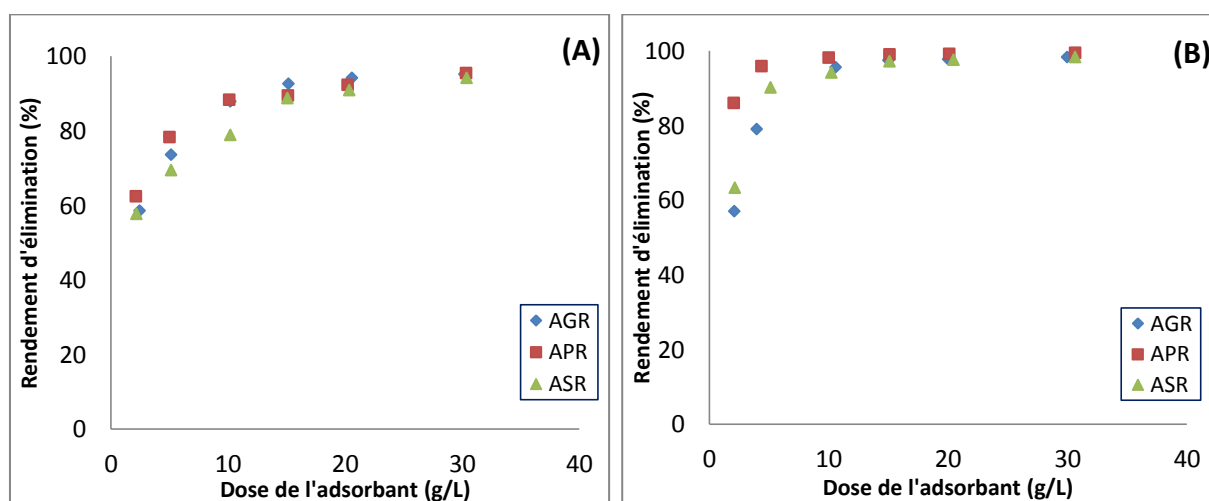
L'allure des graphes montre que l'élimination du RM GRL et BM GRL se produit en deux étapes. La première étape implique une adsorption dans une durée de 1h40mn de contact suivie d'une élimination lente qui se poursuit pendant une période plus longue jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. L'élimination rapide du colorant au début de processus peut être attribuée au plus grand nombre de sites disponibles pour l'adsorption à la surface des particules du solide, qui diminue au fur et à mesure, l'adsorption. Le temps d'équilibre est atteint après environ 3h. Le meilleur rendement obtenu, à l'équilibre, pour l'élimination du RM GRL est de 70% alors qu'il atteint les 90% pour le BM GRL avec l'AGR.



**Figure III.26:** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RM GRL (A) et BM GRL (B) sur l'amidon réticulé : AGR, ASR et APR.

### II.2.2.3. Effet de la quantité d'adsorbant

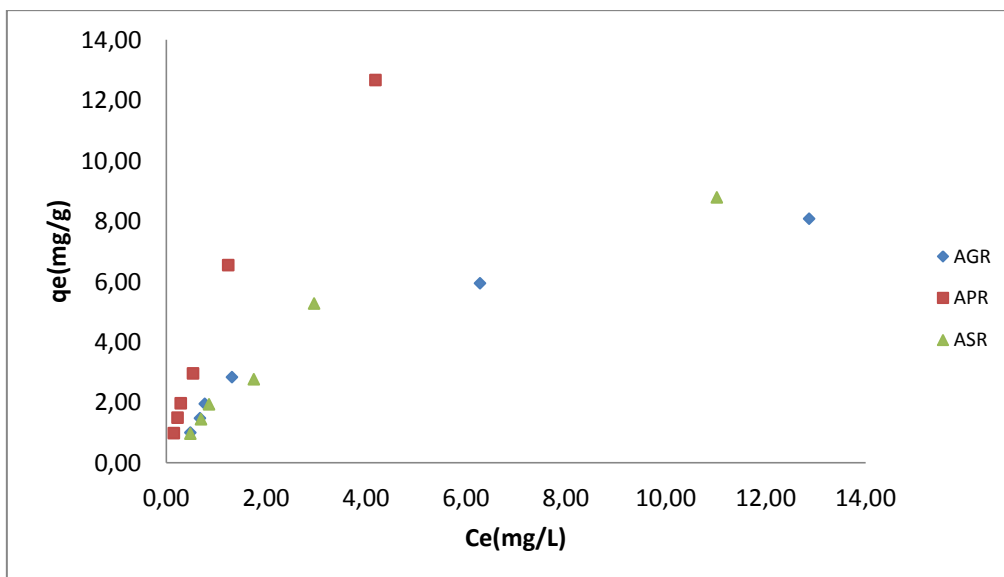
L'étude de l'effet de la concentration d'adsorbant a été réalisée en variant la dose des amidons réticulés de 2 à 30 g/L. La figure III.27 illustre les résultats de l'effet de ce paramètre sur le rendement d'élimination du RM GRL et BM GRL. On enregistre que le rendement augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Cette augmentation peut être attribuée à l'accroissement de la surface de contact, et au fait qu'il y ait davantage de sites d'adsorption disponibles. Les valeurs maximales du rendement sont de 89% à 15g/L pour les trois adsorbants pour le RM GRL et de 94% à 10g/L pour le BM GRL.



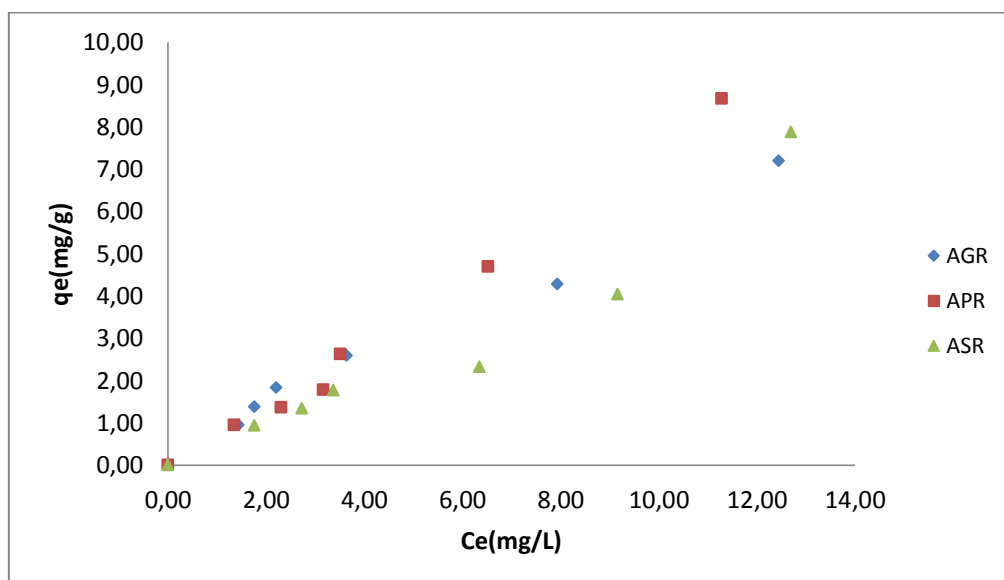
**Figure III.27:** Effet de la concentration des amidons réticulés (AGR, ASR et APR) sur le taux d'adsorption du RM GRL (A) et BM GRL (B).

### III.2.2.4. Classification des isothermes :

D'après les figures III.28, III.39, on remarque que la quantité du colorant adsorbée sur les trois amidons réticulés à l'équilibre augmente en fonction de la concentration du colorant à l'équilibre. Il s'agit d'une isotherme de type L.

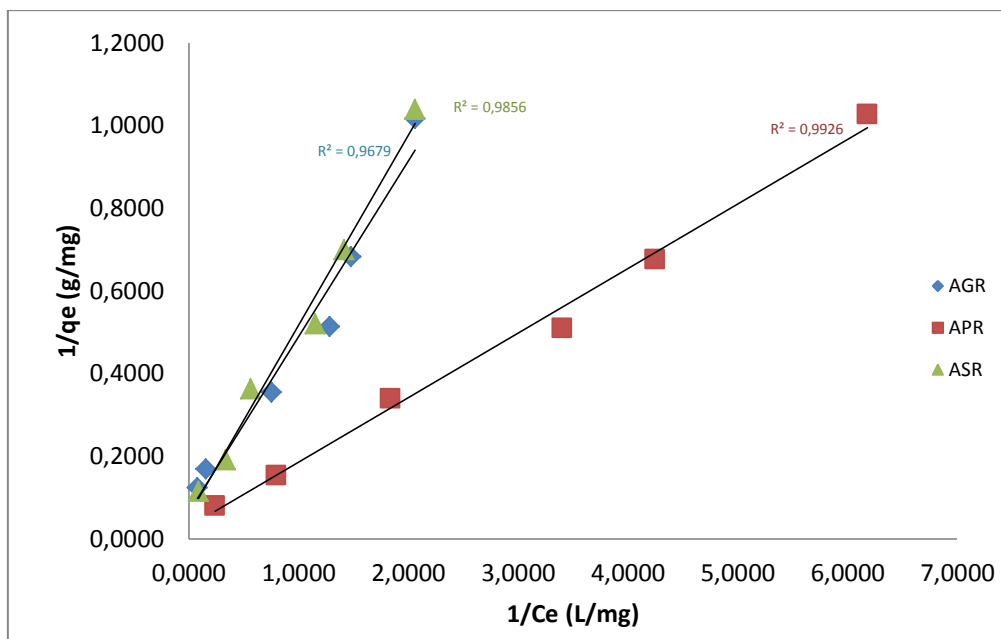


**Figure III.28:** Isothermes d'adsorption du RM GRL sur l'amidon réticulé : AGR, ASR et APR à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

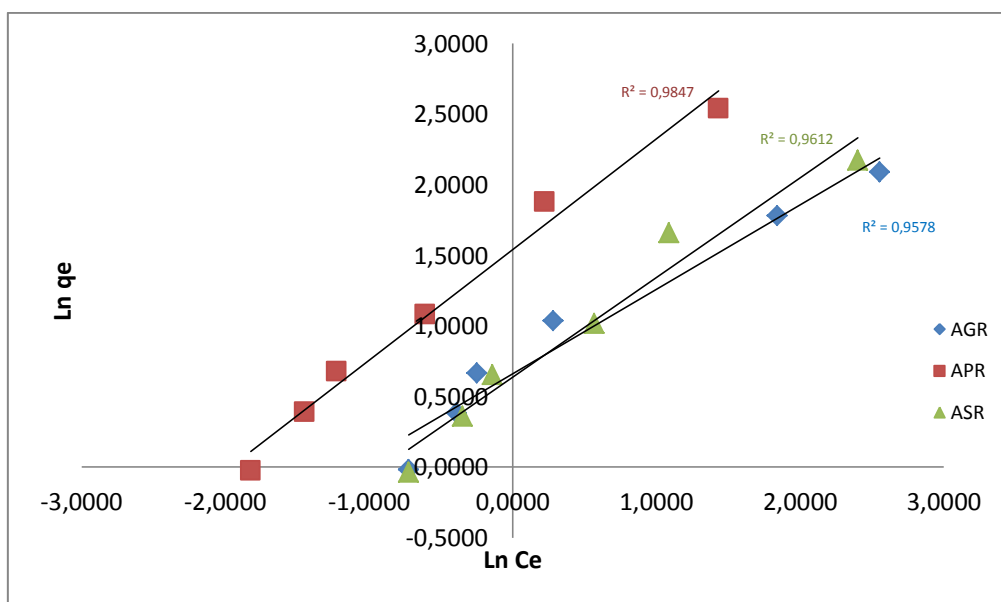


**Figure III.29:** Isothermes d'adsorption du BM GRL sur l'amidon réticulé : AGR, ASR et APR à  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

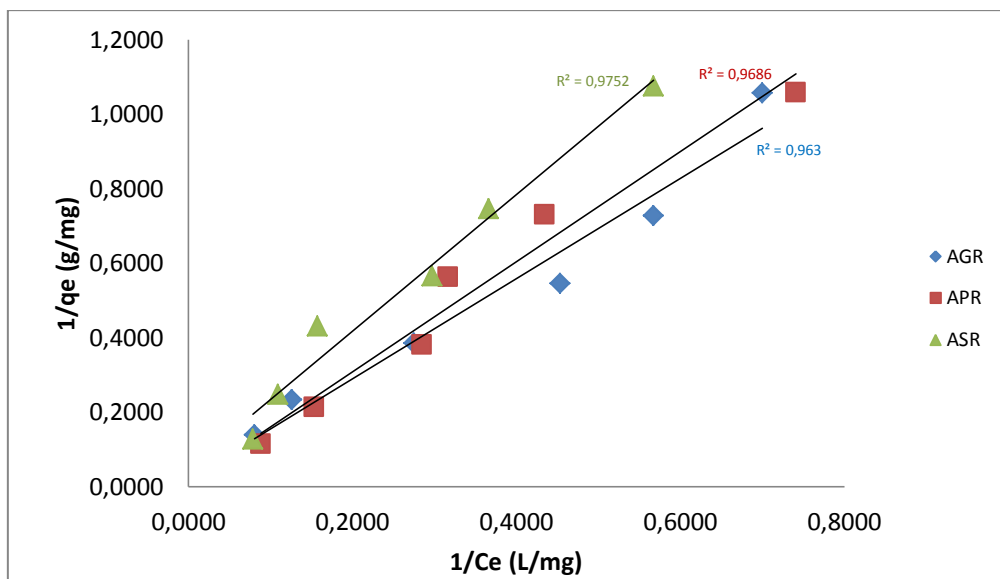
Les droites de la linéarisation des deux modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RM GRL sur l'amidon réticulé (Figures III.30A, III.30B) et ceux du BM GRL sur l'amidon réticulé (Figures III.31A et III.31B) ont été tracées.



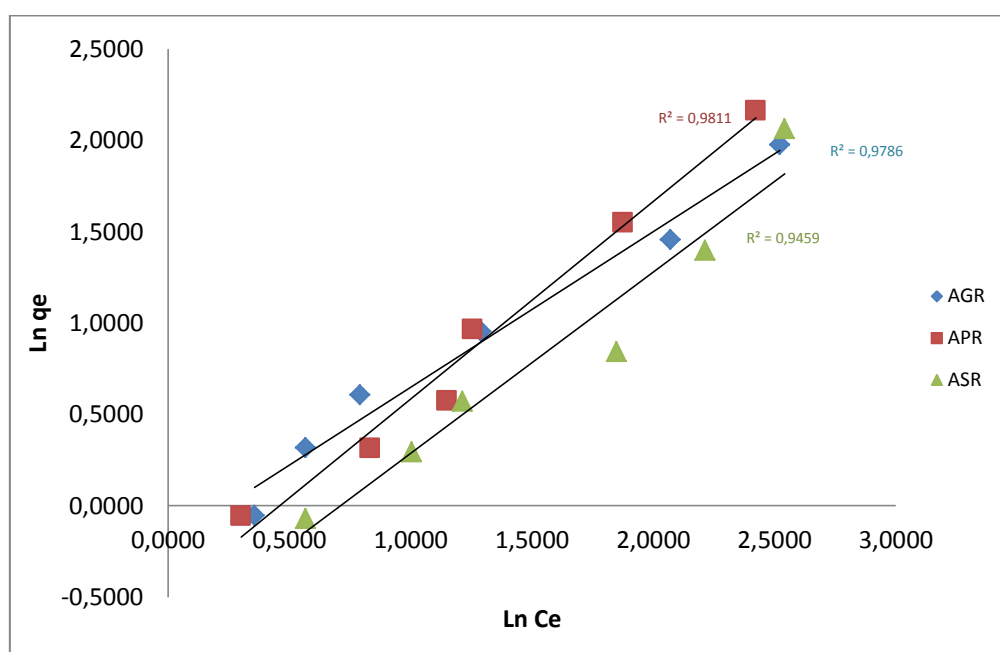
**Figure III.30 A :** Isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'AGR, l'ASR, et l'ARP selon le modèle de Langmuir à 22±2°C.



**Figure III.30 B :** Isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'AGR, l'ASR, et l'ARP selon le modèle de Freundlich à 22±2°C.



**Figure III.31 A :** Isothermes d'adsorption du Bleu maxilon GRL sur l'AGR, l'ASR, et l'ARP selon le modèle de Langmuir à 22±2°C.



**Figure III.31 B :** Isothermes d'adsorption du Bleu maxilon GRL sur l'AGR, l'ASR, et l'ARP selon le modèle de Freundlich à 22±2°C.



Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans les tableaux III.9 et III.10. Les coefficients de détermination obtenus avec les trois amidons réticulés montrent une adéquation entre les modèles et les valeurs expérimentales.

#### **Modèle de Langmuir :**

La modification chimique par réticulation a permis l'augmentation de la capacité d'adsorption ; pour le colorant RM GRL elle atteint 15,53mg/g pour l'AGR, 18.12mg/g pour l'ASR et 34.60mg/g pour l'APR alors que les valeurs pour l'amidon natif sont 12.67 ; 16,75 et 28,57 mg/g respectivement. La même remarque est valable pour le colorant BM GRL ou la capacité d'adsorption atteint 46.95mg/g pour l'AGR, 19.76 mg/g pour l'ASR et 80mg/g pour l'APR.

Comme le montre les tableaux III.9 et III.10, les valeurs des coefficients de détermination ( $r^2$ ) trouvés sont tous supérieurs ou égaux à 0.97, indiquant que le modèle de Langmuir ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs du facteur de séparation  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui signifie que le processus de sorption est favorable dans les conditions opératoires.

#### **Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est celui qui décrit l'adsorption en multicouches pour les surfaces hétérogènes. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ). Les figures III.24B et III.25B présentent le tracé des courbes  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour les différents adsorbants qui nous ont permis de déterminer les constantes  $K_f$  et  $1/n$  résumées dans les tableaux III.9 et III.10. Ce modèle représente bien aussi cette adsorption avec un  $r^2 \geq 0,95$  pour les deux colorants, le paramètre  $n$  du modèle de Freundlich, qui représente l'affinité de la surface avec le colorant lorsque le facteur ( $1/n < 1$ ), exprime une adsorption favorable. Ceci est confirmé par les résultats obtenus qui ont donné des valeurs de  $1/n$  comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du RM GRL et BM GRL sur les trois adsorbants est favorable dans les conditions expérimentales.

En effet, pour les différents amidons réticulés, un mécanisme d'adsorption peut être envisagé. Il s'agit d'une adsorption sur la surface externe, une diffusion dans le réseau tridimensionnel de polymère réticulé et des interactions électrostatiques entre la charge positive du colorant basique et celle des groupes présents à la surface du matériau (123).

**Tableau III.9:** Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge maxilon GRL sur l'amidon réticulé selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

	Constantes	Amidon gland de chêne réticulé	Amidon sorgho réticulé	Amidon pomme de terre réticulé
Isothermes de Langmuir	$Q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	15,53	18,12	34,60
	$a_L(\text{L.mg}^{-1})$	0,151	0,12	0,185
	$r^2$	0,98	0,99	0,99
	$R_L$	0,180	0,218	0,153
Isothermes de Freundlich	$K_f(\text{mg.g}^{-1})$	1,935	1,417	4,661
	$1/n$	0.598	0,706	0,784
	$r^2$	0,96	0,96	0,98

**Tableau III.10 :** Paramètres des isothermes d'adsorption du bleu maxilon GRL sur l'amidon réticulé selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

	Constantes	Amidon gland de chêne réticulé	Amidon sorgho réticulé	Amidon pomme de terre réticulé
Isothermes de Langmuir	$Q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	46,95	19,76	80
	$a_L(\text{L.mg}^{-1})$	0,016	0,028	0,008
	$r^2$	0,96	0,98	0,97
	$R_L$	0,678	0,547	0,798
Isothermes de Freundlich	$K_f(\text{mg.g}^{-1})$	0,815	0,495	0,610
	$1/n$	0,852	0,992	0,780
	$r^2$	0,98	0,95	0,98

### III.2.3. ESTIMATION DES ÉCARTS ET APPRÉCIATION DES MODÈLES

La détermination des paramètres des isothermes d'adsorptions, par les méthodes traditionnelles des équations de régression linéaire, donne en apparence de bons ajustements aux résultats expérimentaux obtenus. Cependant, l'utilisation du coefficient de corrélation ( $r^2$ ) est limitée pour la résolution des formes linéaires des équations d'isotherme mais pas pour les erreurs des courbes d'isotherme. En plus, les paramètres des équations d'isothermes non-linéaires ne peuvent pas être résolus à partir des équations linéaires.

Pour évaluer l'ajustement des équations d'isothermes aux résultats expérimentaux, différentes fonctions d'erreur basées sur les régressions non-linéaires sont utilisées pour mesurer les constantes des isothermes et les comparer avec les valeurs d'analyse linéarisées les moins précises.

La ( $RMSE$ ), qui est la racine carrée de l'erreur résiduelle moyenne, et le test du khi-deux non linéaire ( $\chi^2$ ) sont les plus utilisés (124). L'avantage d'utilisation de ce dernier a été largement discuté dans une récente étude par Ho et al. (125).

Le paramètre  $RMSE$  peut être défini comme suit Vijayaraghavan et al. (126) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{1}^{n} (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2} \quad (III. 1)$$

Le paramètre  $\chi^2$  est déterminé en utilisant l'équation suivante (125) :

$$\chi^2 = \sum_{1}^{n} \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (III. 2)$$

où

$q_{e,exp}$  est la capacité d'adsorption expérimentale et  $q_{e,cal}$ , celle calculée avec le modèle.

A partir des équations III.1 et III.2, il est clair que si les valeurs calculées avec le modèle sont similaires aux résultats expérimentaux, les valeurs des paramètres  $RMSE$  et  $\chi^2$  sont faibles et vice versa.

Les valeurs calculées des deux paramètres d'erreurs pour les deux modèles utilisés sont présentées dans les tableaux III.11 et III.12. En comparant ces valeurs, il est évident que le modèle de Freundlich ajuste bien les valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption du RM et BM sur les différents matériaux adsorbants. Ceci induit que la sorption de ces deux colorants se fait en multicouches et la surface de la poudre est hétérogène

**Tableau III.11:** Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les modèles utilisés pour le RM

Paramètres	Langmuir		Freundlich	
	RMSE	$\chi^2$	RMSE	$\chi^2$
AG	0,51	0,39	0,27	0,15
AS	1,25	2,04	0,6	0,72
AP	0,89	0,74	1,44	0,42
AGR	1,39	1,13	0,55	0,32
ASR	0,84	0,40	1,01	0,62
APR	1,25	0,51	0,96	0,37

**Tableau III.12:** Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les modèles utilisés pour le BM

Paramètres	Langmuir		Freundlich	
	RMSE	$\chi^2$	RMSE	$\chi^2$
AG	0,63	0,82	0,4	0,42
AS	0,32	0,23	0,28	0,18
AP	1,34	1,54	0,97	0,94
AGR	0,56	0,3	0,31	0,12
ASR	1,40	1,13	0,99	0,69
APR	0,94	0,52	0,27	0,12

### III.2.4. Exemples d'adsorbants utilisés pour éliminer les substances organiques présentes en solution :

Par comparaison avec d'autres substances organiques et d'autres adsorbants on remarque que les résultats dans la présente étude sont appréciables :

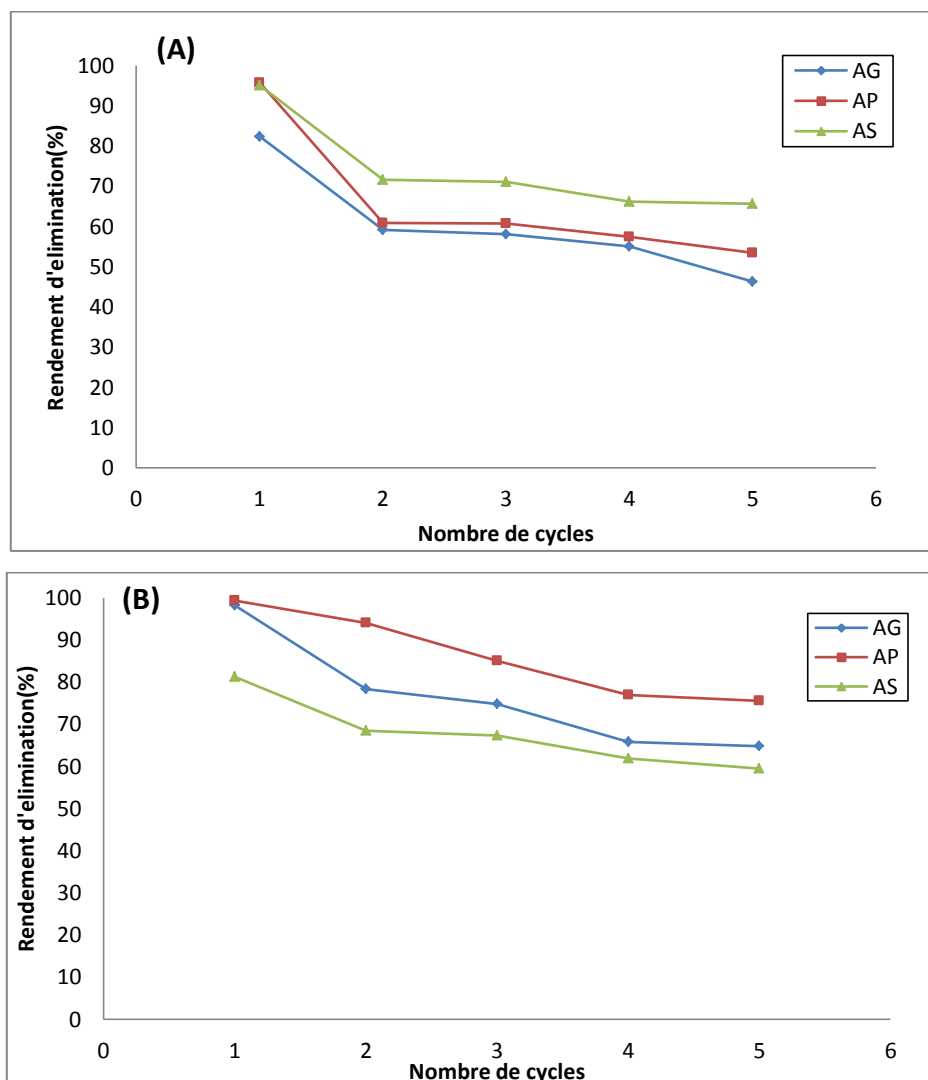
**Tableau III.13:** Exemples d'adsorbants utilisés pour éliminer des substances organiques présentes en solution.

Adsorbants	Polluants organique	Quantité adsorbée (mg/g)	Référence
La poudre des tiges de canne	RM GRL	20.96	El-Sayed et al. (2013)
La silice	RM GRL	3,03	Koyunku et al. (2009)
Kaolinite	RM GRL	3.09-3.81	Dogan M et al. (2009)
Sépiolite	BM GRL	9.29	Dogan M et al. (2006)
CAG	Basic Red 21	720	Allen et al. (2003)
Réticulation amidon	Pentachlorophénol	62	Delval et al. (2006)
Amidon cationique	2,4,6- trichlorophénol	15,06	Chan et Fu (1997)
Matériau à base d'amidon	Acid blue 25	249	Delval et al. (2002)
Boue d'hydroxyde métallique	Reactive red 2	63	Netpradit et al. (2003)
Amidon natif (AP)	RM GRL	28,57	Présente étude
Amidon réticulé (APR)	RM GRL	34,60	
Amidon natif (AP)	BM GRL	65,23	
Amidon réticulé (APR)	BM GRL	80	

### III.3. ÉTUDE DE REGENERATION

Un bon adsorbant devrait posséder non seulement une capacité d'adsorption élevée, mais également une capacité de réutilisation élevée afin de réduire le coût global de l'adsorbant (127). Pour cela, la régénération des matériaux utilisés lors de l'adsorption a été étudiée, pour l'amidon natif extrait après la 1<sup>ère</sup> adsorption ainsi que pour l'amidon réticulé. Les expériences de désorption ont été effectuées à pH naturel et cinq cycles de désorption-adsorption ont été réalisés.

Les résultats des amidons natifs sont représentés dans la figure III.32. On enregistre que la capacité de désorption n'a pas diminué de plus de 29 à 42 % pour le colorant RM GRL et de 22 à 33% le BM GRL est cela pour les trois amidons par rapport à la capacité d'adsorption initiale. Ces résultats montrent l'efficacité de l'élimination.

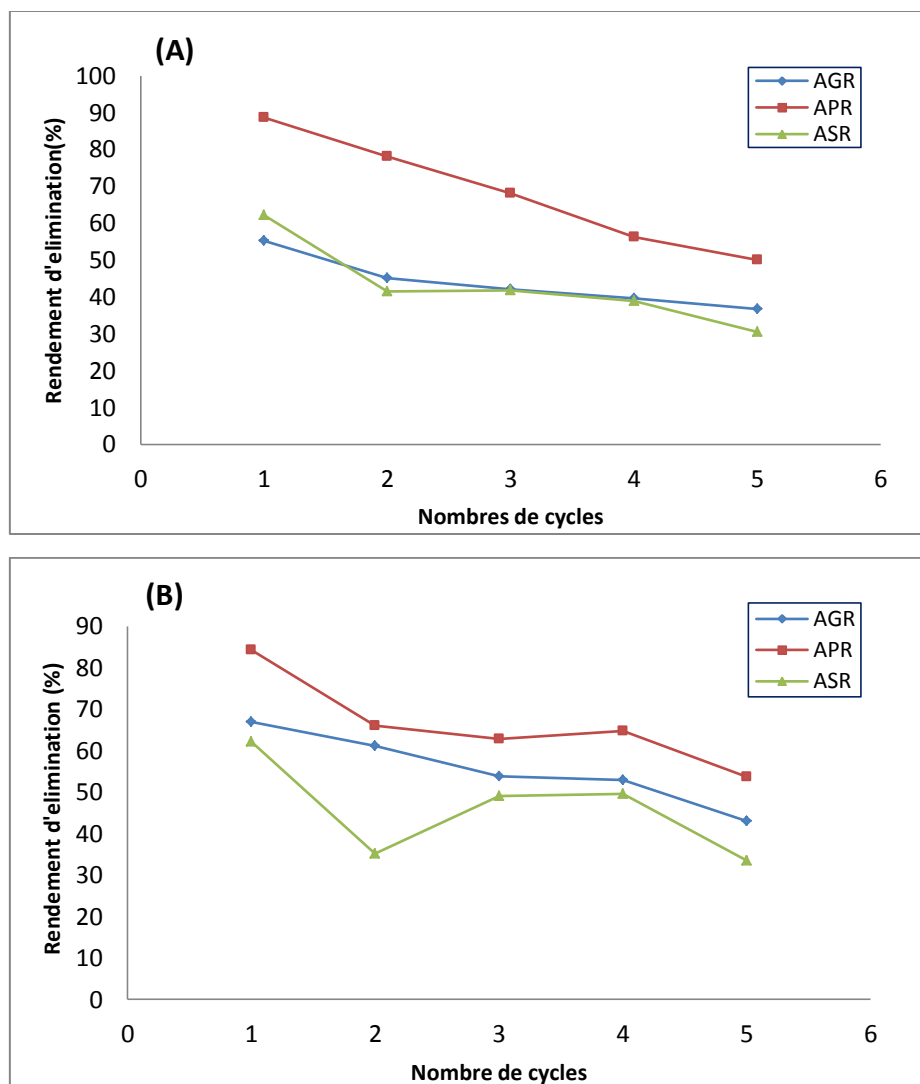


**Figure III.32 :** Régénération de l'amidon natif adsorbé du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B).

La figure III.33 illustre la régénération des amidons réticulés pour l'adsorption du RM GRL et BM GRL. Les résultats indiquent que l'élimination n'a pas diminué de plus de 19 à 38 % pour le colorant RM GL et de 24 à 31% pour le BM GRL après 5 cycles successifs de désorption-adsorption, par rapport à la capacité d'adsorption initiale est cela pour les trois amidons réticulés.

Ainsi, l'amidon réticulé possède une capacité de réutilisation élevée pour le traitement des deux colorants BM GRL et RM GRL. En se basant sur les résultats de la bonne capacité d'adsorption et la grande possibilité de réutilisation de l'adsorbant, les amidons réticulés sont très prometteurs pour l'élimination des colorants des eaux usées.

On comparant les résultats de la régénération de l'amidon natif et celui réticulé utilisés lors de la désorption-adsorption, on trouve que celle de l'amidon natif est meilleure et cela peut être dû aux pertes de la masse d'adsorbant lors du lavage (entre cycles), c'est à dire difficultés lors de sa récupération après le lavage.



**Figure III.33 :** Régénération de l'amidon réticulé adsorbé du rouge maxilon GRL (A) et du bleu maxilon GRL (B).

#### III.4. ANALYSE DES GRANULES D'AMIDONS NATIFS ET MODIFIES PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE

L'analyse des amidons extraits, natifs et modifiés, par Microscope électronique à balayage, est représentée dans la Figure III.34

Les granules de l'amidon de pomme de terre, Figure III.34a, sont de différentes tailles et de formes. Ovale, ellipsoïdaux ou encore sphériques, on remarque qu'ils possèdent une surface lisse. Bien que des granules soient, généralement, séparés les uns des autres, des

composés de deux ou trois unités peuvent être vus à de rares occasions. La longueur des granules est comprise entre 24,34 et 41,42  $\mu\text{m}$ , leur largeur moyenne est entre 10,78 et 10,94  $\mu\text{m}$ .

Les granules d'amidon de sorgho, Figure III.34b, ont une apparence similaire, se caractérisant par une forme polygonale et un contour anguleux. La taille de ces granules est plus ou moins uniforme. Les dimensions moyennes des grains d'amidon varient de 9,03  $\mu\text{m}$  - 9,17 $\mu\text{m}$ , pour les petits grains, à 21,53  $\mu\text{m}$  - 22,92  $\mu\text{m}$  pour les plus grands.

Les granules de l'amidon de gland de chêne, Figure III.34c, ressemblent un peu à ceux de la pomme de terre mais de taille plus petite. Ils possèdent un diamètre de 12,13 $\mu\text{m}$  - 20,67 $\mu\text{m}$  pour les gros granules, et un diamètre de 4,94  $\mu\text{m}$ - 6,97 $\mu\text{m}$  pour les petites granules.

La forme de ces grains est tout à fait caractéristique pour chaque espèce d'amidon et permet l'identification de leur origine. Sphériques, ovales ou anguleux, ces grains peuvent être simples ou composés de plusieurs granules, de taille et de formes variables. Ils peuvent présenter des pores répartis de manière aléatoire sur leurs surfaces. Ces pores sont des caractéristiques anatomiques normales et réelles de la structure native des granules et ne sont pas produits par l'isolement, la préparation des échantillons ou les techniques d'observation utilisées (128, 129).

En ce qui concerne les amidons modifiés, Figure III.34a',34b',34c', la texture a complètement changé, et diffère totalement de celle des amidons natifs.

La figure III.34a', illustre l'amidon modifié de la pomme de terre. On remarque une texture irrégulière et rigoureuse avec des agrégats plus ou moins espacés.

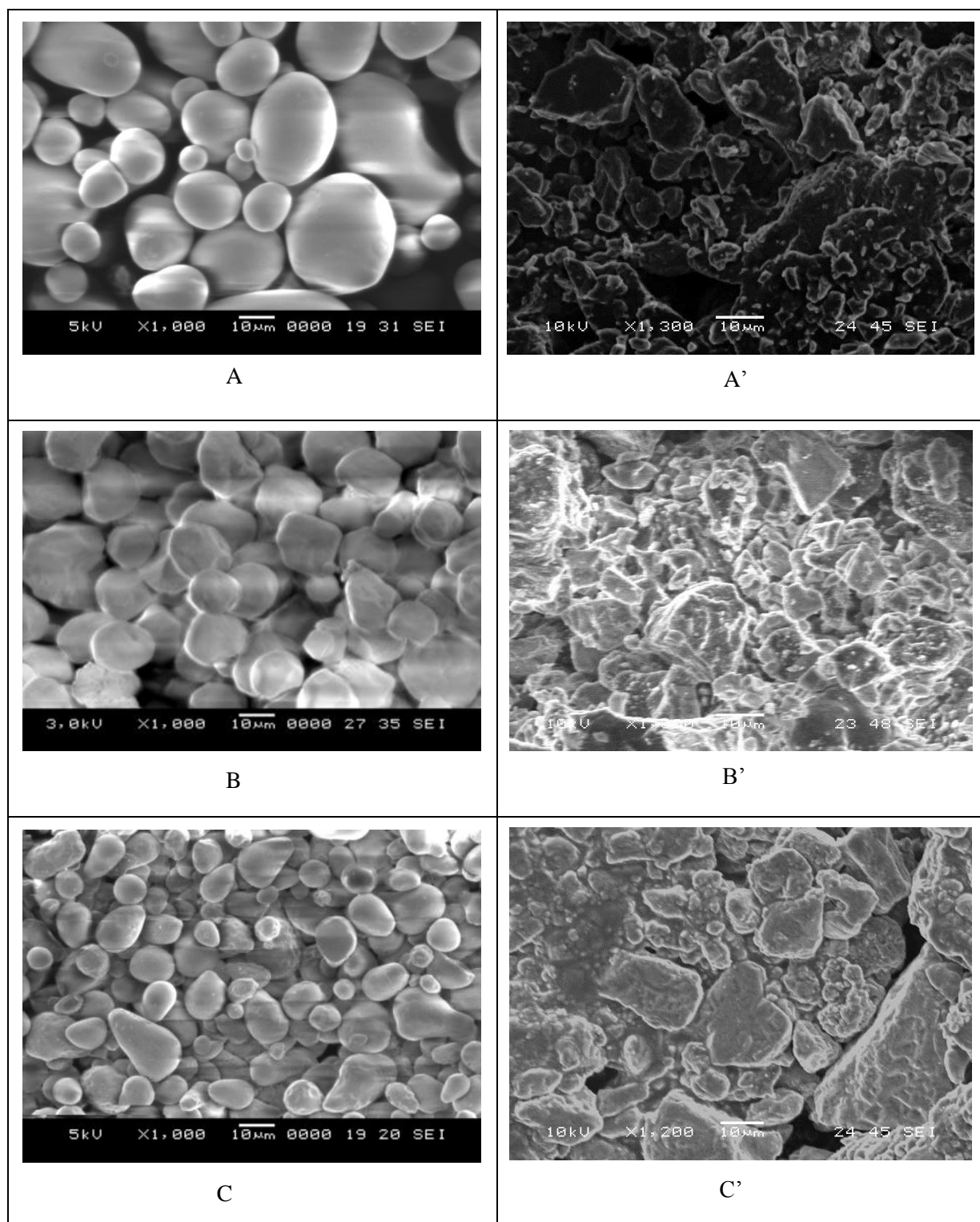
La texture de l'amidon modifié du sorgho, figure III.34b', est épaisse et présentant une morphologie abimée et morcelée.

L'amidon modifié du gland de chêne, figure III.34c'. montre une texture chaotique présentant des agrégats hétérogènes de tailles variables et qui sont compacts avec une surface rugueuse.

En effet, l'épichlorohydrine a engendré une réaction de réticulation et donc création de plusieurs ponts entre molécules d'amidon menant à un réseau tridimensionnel, d'où la modification de la structure des granules d'amidons expliquant, ainsi, les images illustrées dans la figure III.34.

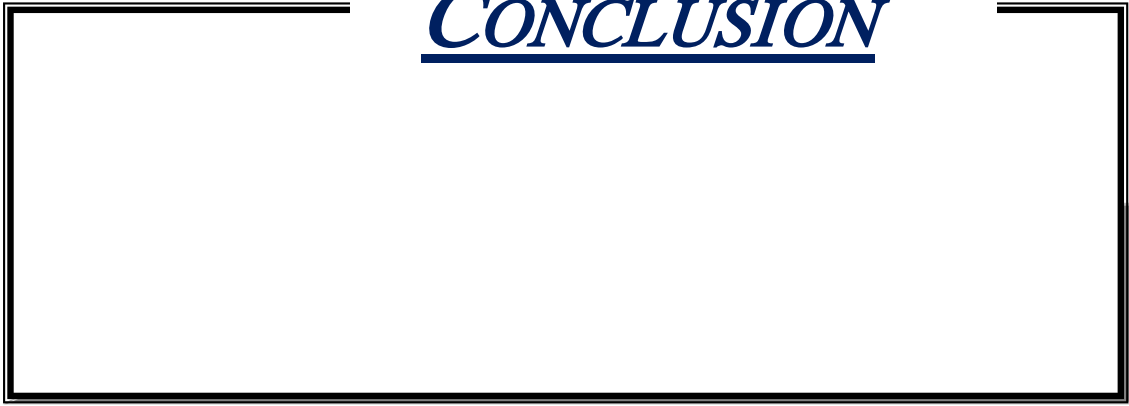


En conclusion les différents amidons modifiés avaient des surfaces rugueuses poreuses, irrégulières et comportant plusieurs arêtes, cela indique que ces matériaux ont une grande possibilité de servir d'adsorbants pour la capture des colorants d'une solution aqueuse.



**Figure III.34 :** Micrographies des amidons natifs et modifiés : pomme de terre (A, A') ; sorgho (B, B') et gland de chêne (C, C')

## *CONCLUSION*



## CONCLUSION

À partir des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

L'immersion alcaline du gland de chêne, de sorgho et de la pomme de terre a permis une bonne purification, une séparation des granules d'amidon de la matrice ainsi que l'obtention d'un rendement d'extraction d'environ 25%. L'amidon extrait présente une faible capacité d'absorption d'eau et aucune solubilité dans l'eau à température ambiante, ce qui en fait un bon adsorbant et facilite sa récupération. L'analyse infrarouge des amidons natifs isolés a montré les principales bandes caractéristiques de l'amidon. Le diagramme de diffraction par les rayons X a montré que les amidons de sorgho et de glands de chêne présentent le type A, tandis que l'amidon de pomme de terre présente le type B. Comparé au sorgho et au gland de chêne, l'amidon de pomme de terre a montré le plus haut niveau de pouvoir de gonflement et d'indice de solubilité dans l'eau

L'étude du phénomène d'adsorption du RM et BM GRL sur l'amidon a montré que l'équilibre est atteint au bout de 3 heures, et a permis de constater que l'élimination des deux colorants étudiés par l'amidon extrait dépend fortement du pH du milieu qui influe sur la forme des ions et sur la surface de l'adsorbant. Elle a montré, également, que l'élimination est nettement meilleure à des pH basiques entre 7 et 10,5.

Les résultats d'adsorption ont montré une bonne affinité du colorant pour les trois matériaux testés. L'étude d'adsorption du RM GRL sur l'amidon a montré que la capacité d'adsorption est d'environ 12,67 mg/g pour l'amidon de gland de chêne ; 16,75 mg/g pour l'amidon de sorgho et 28,57 mg/g pour l'amidon de pomme de terre selon le modèle empirique de Langmuir. Pour le BM GRL, cette capacité est de 21,69 ; 16,89 et 65,23 mg/g pour les amidons : AG, AS et AP, respectivement. Les valeurs de  $R_L$  ont montré que les trois amidons testés sont favorables à l'adsorption des deux colorants.

Afin d'augmenter la capacité de rétention des colorants par l'amidon, une modification chimique par réticulation a été effectuée. Cette réticulation a donné un rendement massique aux alentours de 80%. Les capacités d'adsorption des différents amidons modifiés ont augmenté par rapport à celles des amidons natifs. Elles sont de 15,53 ; 18,12 et de 34,60 mg/g pour le RM GRL et de 46,95 ; 19,76 et 80mg/g pour le BM GRL, et ce, pour AGR, ASR et APR respectivement. Le facteur d'hétérogénéité  $1/n$  compris entre 0 et 1 indique que l'adsorption du RM GRL et BM GRL sur les amidons réticulés est favorable dans les conditions expérimentales.

Les analyses par infrarouge et par diffraction des rayons X des amidons modifiés ont montré un changement dû à la réaction de réticulation à l'épichlorohydrine, ce qui a été confirmé par microscopie électronique à balayage qui a bien illustré le changement de texture des amidons après modification.

La régénération des différents adsorbants, natifs et réticulés, a révélé des résultats prometteurs. La capacité d'adsorption n'a pas baissé de plus de 36% pour AG et AP et de 29% pour AS par rapport à la capacité d'adsorption initiale, et 24% pour AGR, 31% pour ASR et 38% pour APR, et ce, après cinq cycles de désorption-adsorption.

Comme perspective à ce travail, on peut envisager :

L'étude de la compétitivité de l'adsorption des deux colorants

L'Application à d'autres types de colorants.

D'autres voies de modification chimique de l'amidon

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hameed, B., and Daud, F. (2008) Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal* 139, 48-55.
2. Raïs, Z., El Hassani, L., Maghnouje, J., Hadji, M., Ibelkhat, R., Nejjar, R., Kherbeche, A., and Chaqroune, A. (2002) Dyes' removal from textile wastewater by phosphogypsum using coagulation and precipitation method, *Physics and Chemistry News* 7, 100-109.
3. Von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water research* 37, 1443-1467.
4. Rao, N. N., Somasekhar, K. M., Kaul, S. N., and Szpyrkowicz, L. (2001) Electrochemical oxidation of tannery wastewater, *Journal of Chemical technology and biotechnology* 76, 1124-1131.
5. Pearce, C., Lloyd, J., and Guthrie, J. (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments* 58, 179-196.
6. Wu, J.-S., Liu, C.-H., Chu, K. H., and Suen, S.-Y. (2008) Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 309, 239-245.
7. Crini, G. (2003) Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer, *Bioresource technology* 90, 193-198.
8. Maiti, S., Purakayastha, S., and Ghosh, B. (2007) Production of low-cost carbon adsorbents from agricultural wastes and their impact on dye adsorption, *Chemical Engineering Communications* 195, 386-403.
9. Mohan, S. V., Rao, N. C., and Karthikeyan, J. (2002) Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study, *Journal of hazardous materials* 90, 189-204.
10. Mekarzia, A., Namane, A., Benrachedi, K., and Belhaneche-Bensemra, N. (2013) Chemical production and characterisation of activated carbon from waste 'coffeegrounds', *International Journal of Environment and Waste Management* 12, 154-166.
11. Malik, P. (2004) Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of hazardous materials* 113, 81-88.
12. Özcan, A. S., and Özcan, A. (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 39-46.
13. Shirzad-Siboni, M., Jafari, S. J., Giasi, O., Kim, I., Lee, S.-M., and Yang, J.-K. (2014) Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 1432-1437.
14. Karadağ, E., Saraydin, D., and İşikver, Y. Ç. (2006) Swelling characterization of polyelectrolyte poly (hydroxamic acid) hydrogels in aqueous thiazin dye solutions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 45, 729-734.
15. Armağan, B., and Turan, M. (2004) Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination* 170, 33-39.
16. Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Sanchez, M. d. N. d. M., Klug, M., Laranjeira, M., and Fávere, V. T. (1998) Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9, 435-440.

17. Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., and Robert, C. (2007) Removal of Cl Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Separation and Purification Technology* 53, 97-110.
18. Abdel-Aal, S., Gad, Y., and Dessouki, A. (2006) Use of rice straw and radiation-modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater, *Journal of hazardous materials* 129, 204-215.
19. Delval, F., Crini, G., Morin, N., Vebrel, J., Bertini, S., and Torri, G. (2002) The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives, *Dyes and Pigments* 53, 79-92.
20. Xu, S., Wang, J., Wu, R., Wang, J., and Li, H. (2006) Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal* 117, 161-167.
21. Jayakody, L., and Hoover, R. (2008) Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins—A review, *Carbohydrate Polymers* 74, 691-703.
22. Robyt, J. F. (2008) Starch: structure, properties, chemistry, and enzymology, In *Glycoscience*, pp 1437-1472, Springer.
23. Crini, G., and BADOT, P.-M. (2008) *Valorisation d'un coproduit agroalimentaire en bioadsorbant pour traiter des solutions contaminées issues de la filière papetière*, Ed. Techniques Ingénieur.
24. Vasanthan, T., Bergthaller, W., Driedger, D., Yeung, J., and Sporns, P. (1999) Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties, *Food Research International* 32, 355-365.
25. Wang, F., Chung, D., Seib, P., and Kim, Y. (2000) Optimum steeping process for wet milling of sorghum 1, *Cereal chemistry* 77, 478-483.
26. Yang, P., and Seib, P. A. (1996) Wet milling of grain sorghum using a short steeping period, *Cereal chemistry* 73, 751-755.
27. Boursier, B. (2005) Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. , *Technique de l'ingénieur*, Doc F 4690.
28. Avérous, L., and Halley, P. J. (2009) Biocomposites based on plasticized starch, *Biofuels, bioproducts and biorefining* 3, 329-343.
29. Sorrentino, A., Gorrasi, G., and Vittoria, V. (2007) Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology* 18, 84-95.
30. Balat, M., and Balat, H. (2009) Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel, *Applied energy* 86, 2273-2282.
31. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S. (1998) Starch granules: structure and biosynthesis, *International journal of biological macromolecules* 23, 85-112.
32. MORRISON, W. R., and KARKALAS, J. (1990) Starch, In *Methods in plant biochemistry*, pp 323-352, Elsevier.
33. Dupart, F., Gallant, D., Guilbot, A., Mercier, C., Robin, F. P. (1980) *L'amidon dans les polymères végétaux*, Monties, B., Gautiers villars, Paris.
34. Boudries, N., Belhaneche, N., Nadjemi, B., Deroanne, C., Mathlouthi, M., Roger, B., and Sindic, M. (2009) Physicochemical and functional properties of starches from sorghum cultivated in the Sahara of Algeria, *Carbohydrate Polymers* 78, 475-480.

35. Moorthy, S. N. (2002) Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review, *Starch-Stärke* 54, 559-592.
36. Leveque E., H. B. B. A. (2000) *L'amidon et ses dérivés, applications industrielles*, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS.
37. Waliszewski, K. N., Aparicio, M. A., Bello, L. s. A., and Monroy, J. A. (2003) Changes of banana starch by chemical and physical modification, *Carbohydrate Polymers* 52, 237-242.
38. Cheetham, N. W., and Tao, L. (1998) Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study, *Carbohydrate Polymers* 36, 277-284.
39. Hizukuri, S. (1985) Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules, *Carbohydrate research* 141, 295-306.
40. Zobel, H. F. (1964) *X-ray analysis of starch granules. In: Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch.*, Academic Press, New York and London.
41. Zobel, H. (1988) Starch crystal transformations and their industrial importance, *Starch-Stärke* 40, 1-7.
42. Adrian, J., Frangne, R., and Potus, J. (1995) *La science alimentaire de A à Z*, Technique et Documentation-Lavoisier.
43. Whistler, R. L., and Paschall. E. F. (1967) *Starch: Chemistry and Technology. Volume II.*, Academic Press, New York and London.
44. Dimler, R., Davis, H., Rist, C., and Hilbert, G. (1944) Production of starch from wheat and other cereal flours, *Cereal chem* 21, 430-446.
45. Singh, J., Kaur, L., and McCarthy, O. (2007) Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review, *Food hydrocolloids* 21, 1-22.
46. Belhadi, B., Djabali, D., Souilah, R., Yousfi, M., and Nadjemi, B. (2013) Three small-scale laboratory steeping and wet-milling procedures for isolation of starch from sorghum grains cultivated in Sahara of Algeria, *Food and Bioproducts Processing* 91, 225-232.
47. Sira, E. E. P., and Amaiz, M. L. (2004) A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum, *Journal of Food Engineering* 64, 515-519.
48. Pérez, O., Haros, M., and Suarez, C. (2001) Corn steeping: influence of time and lactic acid on isolation and thermal properties of starch, *Journal of Food Engineering* 48, 251-256.
49. Yang, P., Haken, A., Niu, Y., Chaney, S., Hicks, K., Eckhoff, S., Tumbleson, M., and Singh, V. (2005) Effect of Steeping with Sulfite Salts and Adjunct Acids on Corn Wet-Milling Yields and Starch Properties, *Cereal chemistry* 82, 420-424.
50. Ji, Y., Seetharaman, K., and White, P. (2004) Optimizing a small-scale corn-starch extraction method for use in the laboratory, *Cereal chemistry* 81, 55-58.
51. Beta, T., Corke, H., Taylor, J. R., and Rooney, L. W. (2001) Effect of steeping treatment on pasting and thermal properties of sorghum starches, *Cereal chemistry* 78, 303-306.
52. Mbougoung, P. D. (2009) Influence des amidons natifs ou acétylés de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pâté de Boeuf (*Bos indicus*), Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
53. Jeantet, R., Croguennec, T., Schuck, P., and Brulé, G. (2007) *Science des aliments: biochimie, microbiologie, procédés, produits. Technologie des produits alimentaires*, Editions Tec & Doc.



54. Sancey, B. (2011) Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental, Besançon.
55. Bernard Rioux. (2000) études des propriétés physico-chimiques de films a base d'amylose réticulé, Université Laval, faculté de pharmacie.
56. Gough, B. (1967) Interaction of wheat starch and epichlorohydrin, *Starch-Stärke* 19, 240-243.
57. Harrlekas, F. (2008) Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile, thèse de Doctorat en cotutelle, université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut national polytechnique de Lorraine.
58. Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A. (2003) Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* 157, 111-116.
59. Talidi, A. (2006) Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée.
60. Guivarch, E. (2004) Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée.
61. Barthe, S. D. R. W. (2012) Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques, *Museum national d'histoire naturelle*.
62. donzé, J.-J. colorants textiles, *Techniques de l'Ingénieur, traité constantes physico-chimiques, Doc. K350*, 1-6.
63. Gilles, P. (1999) Lutte contre la pollution des eaux, Finitions à haute performance, *Techniques de l'ingénieur K1330*, 1-12.
64. Kaushik, G., Gopal, M., and Thakur, I. S. (2010) Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor, *Bioresource technology* 101, 4296-4305.
65. Yusuff, R., and Sonibare, J. (2004) Characterization of textile industries' effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications, *Global Nest: the Int. J* 6, 212-221.
66. Pagga, U., and Brown, D. (1986) The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15, 479-491.
67. Zollinger, H. (1987) *Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments* USA and Canada, VCH Publications ed.
68. Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., and Mosrati, R. (2011) Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, 209-238.
69. Crini, G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource technology* 97, 1061-1085.
70. Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J., and Figueiredo, J. L. (2003) Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41, 811-821.
71. Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R. (1996) Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review, *Bioresource technology* 58, 217-227.
72. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., and Smyth, W. (2001) Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied microbiology and biotechnology* 56, 81-87.

73. Bhattacharyya, K. G., and Sarma, A. (2003) Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes and Pigments* 57, 211-222.
74. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource technology* 77, 247-255.
75. Dąbrowski, A. (2001) Adsorption—from theory to practice, *Advances in colloid and interface science* 93, 135-224.
76. Chitour, C. (2004) *physico-chimie des surfaces d'adsorption gaz-liquide et liquide solide*, , Vol. 2, office des publications universitaires.
77. Badot, P., Crini, G., and Guibal, E. (2009) Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, *Presses universitaires de Franche-Comté*.
78. Edeline, M. F. (1992) *L'Épuration physico-chimique des eaux- theorie et technologie*, 4eme edition CEBEDOC ed., Spril, Liège. .
79. Koller, E. (2001) *Génie chimique*.
80. Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., and Karatas, M. (2007) Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of hazardous materials* 141, 77-85.
81. Errais, E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg.
82. W-J.MASSCHELEIN (1996) *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*
83. Crini, G., and Badot, P.-M. (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses Univ. Franche-Comté.
84. Crini, G. (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in polymer science* 30, 38-70.
85. Euvrard, E. I. (2016) Substances dangereuses dans les effluents de traitement de surface: identification et traitement par des procédés innovants, Besançon.
86. BeMiller, J. N. a. W., R.L. (2009) *Starch: Chemistry and technology*, Elsevier Science.
87. Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S., and Smith, D. (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
88. Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M. (2007) Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry* 22, 249-275.
89. Desjardins, C. (1979) *Le traitement des eaux*, 2e édition, Tec et Doc - Lavoisier ed.
90. Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., and Katz, L. E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water research* 25, 499-528.
91. FAO/ICRISAT. (1997) L'économie mondiale du sorgho et du mil :Faits, tendance et perspectives.
92. Norme ISO. (1996) International standard 1666: 1996(E); Starch –determination of moisture content – Oven-drying method.
93. Norme ISO. (1981) International standard 3593:1981, Starch – Determination of ash.

94. Larsonneur, S. (1993) Influence du séchage solaire sur la qualité de l'amidon aigre de manioc, p 88, Colombie.
95. Li, J.-Y., and Yeh, A.-I. (2001) Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches, *Journal of Food Engineering* 50, 141-148.
96. Bolger, J. C. (1983) Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds, In *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, pp 3-18, Springer.
97. Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., and Rodrigo, M. A. (2006) Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, *Journal of hazardous materials* 131, 243-248.
98. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A., and Moreno-Castilla, C. (2001) Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 76, 1209-1215.
99. Vogel (1978) *Vogel's textbook of practical and organic chemistry*, Longman Inc, New York.
100. Braun, D. (1999) *Simple methods for identification of plastics*, Munich: Carl HanserVerlag.
101. D. Bertrand & E. Dufour (2006) *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, Lavoisier, Paris, France.
102. N.L. Allinger, M. P. C., D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. LeBel & C.L. Stevens (1976) *Chimie Organique. Volume III: Applications*, McGRAW-HILL, Paris.
103. Namutebi, A., Hill, S., Farhat, I., and Mitchell, J. (2003) Physicochemical characteristics of starches from new breeds of sweet potatoes grown in Uganda, In *African Crop Science Conference Proceedings*, pp 568-576.
104. Sun, Y., Ye, H., Hu, B., Wang, W., Lei, S., Wang, X., Zhou, L., and Zeng, X. (2015) Changes in crystal structure of chickpea starch samples during processing treatments: An X-ray diffraction and starch moisture analysis study, *Carbohydrate Polymers* 121, 169-174.
105. Li, S., Zhou, Y., Liu, M., Zhang, Y., and Cao, S. (2015) Nutrient composition and starch characteristics of *Quercus glandulifera* Bl. seeds from China, *Food Chemistry* 185, 371-376.
106. Abo-El-Fetoh, S., Al-Sayed, H., and Nabih, N. (2010) Physicochemical properties of starch extracted from different sources and their application in pudding and white sauce, *World journal of dairy and food science* 5, 173-182.
107. Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., and Gill, B. S. (2003) Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry* 81, 219-231.
108. Chanapamokkhot, H., and Thongngam, M. (2007) The chemical and physico-chemical properties of sorghum starch and flour, *Kasetsart J.(Nat Sci)* 41, 343-349.
109. Radosta, S., Kettlitz, B., Schierbaum, F., and Gernat, C. (1992) Studies on rye starch properties and modification. Part II: Swelling and solubility behaviour of rye starch granules, *Starch-Stärke* 44, 8-14.
110. Singh, N., Kaur, L., Sandhu, K. S., Kaur, J., and Nishinari, K. (2006) Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches, *Food hydrocolloids* 20, 532-542.
111. Tester, R. F., and Morrison, W. R. (1990) Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids, *Cereal chem* 67, 551-557.
112. Doğan, M., Karaoğlu, M. H., and Alkan, M. (2009) Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *Journal of hazardous materials* 165, 1142-1151.

113. Cheng, Z., Liao, J., He, B., Zhang, F., Zhang, F., Huang, X., and Zhou, L. (2015) One-step fabrication of graphene oxide enhanced magnetic composite gel for highly efficient dye adsorption and catalysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3, 1677-1685.
114. Zhou, L., Huang, J., He, B., Zhang, F., and Li, H. (2014) Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution, *Carbohydrate Polymers* 101, 574-581.
115. El-Sayed, G. O., Mohammed, T. Y., and Salama, A. A.-A. (2013) Batch Adsorption of maxilon red GRL from aqueous solution by natural sugarcane stalks powder, *ISRN Environmental Chemistry* 2013.
116. Koyuncu, M. (2009) Removal of maxilon red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica, *Oriental Journal of Chemistry* 25, 35.
117. Kadirvelu, K., and Namasivayam, C. (2003) Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research* 7, 471-478.
118. Dubois, I., Picton, L., Muller, G., Audibert-Hayet, A., and Doublier, J. (2001) Structure/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions, *Journal of applied polymer science* 81, 2480-2489.
119. Ačkar, Đ., Babić, J., Šubarić, D., Kopjar, M., and Miličević, B. (2010) Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin, *Carbohydrate Polymers* 81, 76-82.
120. Liu, H., Ramsden, L., and Corke, H. (1999) Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch, *Starch-Stärke* 51, 249-252.
121. Kartha, K., and Srivastava, H. (1985) Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. Part II. Starch reaction mechanism and physicochemical properties of modified starch, *Starch-Stärke* 37, 297-306.
122. Jyothi, A. N., Moorthy, S. N., and Rajasekharan, K. N. (2006) Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (manihot esculenta crantz) starch, *Starch-Stärke* 58, 292-299.
123. Delval, F., Crini, G., and Vebrel, J. (2006) Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product, *Bioresource technology* 97, 2173-2181.
124. Abdel Wahab, O. (2007) Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents.
125. Ho, Y.-S., Chiu, W.-T., and Wang, C.-C. (2005) Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresource technology* 96, 1285-1291.
126. Vijayaraghavan, K., Padmesh, T., Palanivelu, K., and Velan, M. (2006) Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of hazardous materials* 133, 304-308.
127. Zhou, L., He, B., and Huang, J. (2013) One-step synthesis of robust amine-and vinyl-capped magnetic iron oxide nanoparticles for polymer grafting, dye adsorption, and catalysis, *ACS applied materials & interfaces* 5, 8678-8685.
128. Fannon, J. E., Hauber, R. J., and BeMILLER, J. N. (1992) Surface pores of starch granules, *Cereal chem* 69, 284-288.
129. Hall, D. M., and Sayre, J. G. (1970) A scanning electron-microscope study of starches: Part II: Cereal starches, *Textile Research Journal* 40, 256-266.