

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie de l'environnement

Intitulé :

*Décoloration des eaux par adsorption sur un
biopolymère : l'amidon*

Réalisé par : **OUSSEDIK Nour**

Présenté le 01 Juillet 2013 devant :

Président : Mr R. Kerbachi Professeur, ENP

Directrices : Mlle H. Irinislimane MAA, UMBB

Mme N. Belhaneche Professeur, ENP

Examineurs : Mr A. Chergui MCA, ENP

Mr Y. Chergui MAA, UMBB

Promotion 2013

Remerciement :

Ce travail s'est déroulé conjointement, au niveau des laboratoires du Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique ainsi qu'au Centre National de Toxicologie. Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux responsables de ces structures pour m'avoir accueilli, ainsi qu'à leur personnel, pour leur aide.

Je tiens d'abord, à remercier Mlle H. Irinislmane, ma co-promotrice, pour l'aide capitale qu'elle a su m'apporter tout au long de ce travail. En effet sans sa patience, sa sollicitude et son implication de tous les instants, ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens également remercier Mme N. Belhaneche, ma promotrice, pour avoir accepté de m'encadrer et m'avoir soutenu dans mes choix.

Je remercie Mr R. Kerbachi, pour avoir accepté de présider mon jury, ainsi que Mr A. Chergui et Mr Y. Chergui, en leur qualité d'examineurs. Je les remercie tous trois de m'avoir accordé de leur temps.

Je voudrais adresser des remerciements particulièrement chaleureux aux membres de ma famille, grands parents, oncle, tentes, beau-frère, cousins et cousines, dont la présence et la bienveillance me sont capitales.

Je remercie ma sœur, Nouzha, sans laquelle, je ne serais rien. Son indéfectible soutien, en toute circonstance et à toute heure du jour et de la nuit, ne m'est rien de moins que vital. Merci.

Je tiens enfin à remercier, mes amis, Sana, Adel, Amine, Eyad, Fares, Faycal, Faiza, Hichem, Lamine et Youcef. Ces personnes me sont essentielles et particulièrement chères.

*Je dédie ce modeste travail, à mes parents ainsi qu'à
mon neveu.*

1 Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I:</i>	4
1 Généralités sur l'industrie textile :	5
2 Les biopolymères :	5
3 Généralités sur l'amidon :	6
3.1 Définition :	6
3.2 Structure chimique de l'amidon :	6
3.2.1 Fraction glucidique :	6
3.2.2 Fraction non glucidique :	8
3.3 Structure granulaire de l'amidon :	9
3.3.1 Observations au microscope optique :	9
3.3.2 Observation au microscope électronique à balayage MEB :	10
3.4 Complexation de l'amylase :	11
3.5 Propriété fonctionnelles de l'amidon :	11
4 Généralités sur les colorants :	11
4.1 Généralités sur les colorants :	11
4.2 Classification des colorants :	12
4.2.1 Classification chimique :	12
4.2.2 Classification tinctoriale :	18

4.3	Enjeux environnementaux :	20
4.3.1	Eutrophisation :	20
4.3.2	Sous-oxygénation :	20
4.3.3	Couleur, turbidité, odeur :	20
4.3.4	Bioaccumulation :	21
5	Généralités sur l'adsorption :	21
5.1	Adsorption en phase liquide :	21
5.2	Facteurs influençant les équilibres d'adsorption :	22
5.2.1	Surface spécifique :	22
5.2.2	Porosité :	22
5.2.3	Nature de l'adsorbat :	22
5.2.4	Polarité :	22
5.2.5	pH :	22
5.2.6	Température :	23
5.3	Cinétique d'adsorption en phase liquide :	23
5.3.1	Définition :	23
5.3.2	Cinétique de pseudo premier ordre :	23
5.3.3	Cinétique de pseudo second ordre :	24
5.3.4	Cinétique de diffusion intra particulaire :	24
5.4	Isothermes d'adsorption :	25

5.4.1	Classification des isothermes :	25
5.4.2	Modèles d'adsorption :	26
<i>Chapitre II:</i>		29
1	Matériels et produits :	30
1.1	Appareillage :	30
1.2	Verrerie :	30
1.3	Charbon actif :	30
1.4	Colorants :	31
2	Protocole expérimentale :	31
2.1	Caractérisation de l'amidon extrait :	31
2.1.1	Taux de cendres :	32
2.1.2	Taux d'humidité :	32
2.1.3	Détermination du taux d'amylose :	32
2.2	Balayage spectrophotométrique des deux colorants:	33
2.3	Courbes d'étalonnage :	34
2.4	Etude paramétrique :	35
2.4.1	Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact :	36
2.4.2	Influence de la concentration en adsorbant :	36
2.4.3	Influence du pH sur :	36
2.4.4	Influence de la température :	37

2.4.5	Influence de la vitesse d'agitation :.....	37
2.5	Essais d'adsorption en réacteur discontinu :.....	37
2.5.1	Cinétiques d'adsorption :	37
2.5.2	Isothermes d'adsorption :	37
<i>Chapitre III:</i>		38
1	Résultats de la caractérisation de l'amidon :.....	39
1.1	Taux d'humidité :	39
1.2	Taux de cendres :.....	39
1.3	Le taux d'amylose :	39
1.4	Analyse structurale par spectroscopie infrarouge :.....	39
1.5	Observations au microscope des granules d'amidon :.....	40
2	Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du RM et BM sur l'amidon :	42
2.1	Influence temps de contact et la concentration initiale sur la capacité d'adsorption:	42
2.2	Influence de la concentration d'adsorbant :.....	44
2.3	Influence du pH :	45
2.4	Influence de la température :	46
2.5	Influence de la vitesse d'agitation :	46
3	Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption du RM et BM :	47
3.1	Cinétique d'adsorption du RM et BM sur l'amidon :.....	47
3.1.1	Rouge Maxilon :.....	47

3.1.2	Bleu Maxilon :.....	49
3.2	Détermination du type d'isotherme :	50
3.3	Transformées linéaires de Langmuir et Freundlich :.....	52
3.4	Cinétique d'adsorption du RM et BM sur charbon actif :	55
3.4.1	Adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif :	55
3.4.2	Adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif :	57
3.5	Types et modélisations des isothermes d'adsorption des deux colorants sur charbon actif : 59	
3.5.1	Isothermes d'adsorption :	59
3.5.2	Modélisation des isothermes d'adsorption :	60
	<i>Conclusion et perspectives</i>	63
	Références bibliographiques :	66

Liste des tableaux :

Tableau 1: Teneur en amidon et forme, selon l'origine botanique	9
Tableau 2: Principaux groupements chromophores et auxochromes	12
Tableau 3: Caractéristiques du charbon CAP F400	31
Tableau 4: Paramètre de cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour d'adsorption du RM et BM sur l'amidon.....	50
Tableau 5: Paramètre de cinétiques de la diffusion intra particulaire pour l' d'adsorption du RM et BM sur l'amidon	50
Tableau 6: Les paramètres de Langmuir et Freundlich du rouge et du bleu Maxilon sur amidon	54
Tableau 7: Paramètre de cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour d'adsorption du RM et BM sur le charbon actif	58
Tableau 8: Paramètre de cinétiques de la diffusion intra particulaire pour l' d'adsorption du RM et BM sur le charbon actif.....	59
Tableau 9: Les paramètres de Langmuir et Freundlich du RM et BM sur charbon actif.....	62

Liste des figures :

Figure 1: Structure de l'amylose.....	7
Figure 2 : Structure de l'amylopectine.....	8
Figure 3: Microscopie des grains d'amidons: Normale et Biréfringence	10
Figure 4:Microscopie électronique d'amidon de différentes sources : riz (a), blé (b), pomme de terre (c) et maïs (d).....	10
Figure 5: Colorant azoïque acide rouge 27	13
Figure 6: Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine.....	14
Figure 7: Triphénylméthane	14
Figure 8: Jaune 11	15
Figure 9: Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre	16
Figure 10: Structure de l'indigo	17
Figure 11: Structure moléculaire d'un colorant xanthène	17
Figure 12: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	17
Figure 13: Comportement d'un colorant à mordant	19
Figure 14: Différents types d'isothermes.....	25
Figure 15: Structure chimique du rouge Maxilon	31
Figure 16: Structure chimique du bleu Maxilon	31
Figure 17: Spectre d'absorption du rouge Maxilon	34
Figure 18: Spectre d'absorption du bleu Maxilon	34

Figure 19: Courbe d'étalonnage du rouge Maxilon	34
Figure 20: Courbe d'étalonnage du bleu Maxilon	35
Figure 21: Spectre IFTR de l'amidon de pomme de terre	40
Figure 22: Photos microscopiques des grains d'amidon de pomme de terre extraits par la méthode alcaline.....	41
Figure 23: Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité du RM adsorbée par l'amidon (m=100mg, V=50ml, vitesse d'agitation=180rpm, T=20°C).....	42
Figure 24: Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité du BM adsorbée par l'amidon (m=100mg, V=50ml, vitesse d'agitation=180rpm, T=20°C).....	43
Figure 25: Influence de la concentration d'adsorbant sur le taux d'élimination du RM par adsorption sur l'amidon. (C0=30mg/L, V=50ml, vitesse d'agitation=180rpm, T=21°C, t=3h)	44
Figure 26: Influence de la concentration d'adsorbant sur le taux d'élimination du BM par adsorption sur l'amidon. (C0=30mg/L, V=50ml, vitesse d'agitation=180rpm, T=21°C, t=3h)	44
Figure 27: Influence du pH sur (A) la quantité du RM, (B) la quantité du BM adsorbée par l'amidon	45
Figure 28: Influence de la température sur le taux d'élimination (A) du RM, (B) du BM par adsorption sur l'amidon (C0=30mg/L, V=50ml, vitesse d'agitation=180rpm, t=3h).....	46
Figure 29: Influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination (A) du RM, (B) du BM par adsorption sur l'amidon (C0=30mg/L, V=50ml, m=500mg, T=21°C, t=3h).....	46
Figure 30: Cinétique (A) pseudo premier ordre et (B) pseudo second ordre relative à l'adsorption du RM sur l'amidon.....	48
Figure 31: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur l'amidon..	48

Figure 32: Cinétique (A) pseudo premier ordre et (B) pseudo second ordre relative à l'adsorption du bleu maxilon sur l'amidon	49
Figure 33: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur l'amidon... ..	49
Figure 34: Isotherme d'adsorption du RM sur l'amidon.....	50
Figure 35: Isotherme d'adsorption du BM sur l'amidon.....	51
Figure 36: Isotherme d'adsorption de Langmuir du rouge Maxilon sur l'amidon.....	52
Figure 37: Isotherme d'adsorption de Freundlich du rouge Maxilon sur l'amidon	52
Figure 38: Isotherme d'adsorption de Langmuir du bleu Maxilon sur l'amidon.....	53
Figure 39: Isotherme d'adsorption de Freundlich du bleu Maxilon sur l'amidon	53
Figure 40: Cinétique d'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif.....	55
Figure 41: Cinétique de (A) pseudo premier ordre et (B) second ordre relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif	56
Figure 42: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur le charbon actif.....	56
Figure 43: Cinétique d'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif.....	57
Figure 44: Cinétique de (A) pseudo premier ordre et (B) second ordre relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif.....	58
Figure 45: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur le charbon actif.....	58
Figure 46: Isotherme d'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif	59
Figure 47: Isotherme d'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif	60
Figure 48: Isotherme d'adsorption de Langmuir du rouge Maxilon sur le charbon actif	60

Figure 49: Isotherme d'adsorption de Freundlich du rouge Maxilon sur le charbon actif.... 61

Figure 50: Isotherme d'adsorption de Langmuir du bleu Maxilon sur le charbon actif 61

Figure 51: Isotherme d'adsorption de Freundlich du bleu Maxilon sur le charbon actif..... 61

Introduction générale

L'industrialisation massive que connaît aujourd'hui le monde, se traduit par une demande sans cesse croissante en matières premières et en énergie. Cet accroissement atteint aujourd'hui des seuils critiques, si bien que l'équilibre de nombre d'écosystèmes se voit fragilisé, voire menacé.

L'eau est l'une des matières premières les plus abondamment utilisées. Ses diverses propriétés mécaniques, thermiques ou chimiques la mettent de fait, au centre de nombreux procédés. 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. Apparaît alors comme évidente, la responsabilité que porte ce secteur d'activités, vis-à-vis de la préservation des ressources en eau, ainsi que son devoir, de traiter efficacement les effluents qu'il rejette.

Le caractère bio récalcitrant de la majorité des colorants a rendu inefficace l'épuration de ces effluents par la voie biologique, voie largement utilisée pour le traitement d'effluents urbains. Il existe par ailleurs des méthodes chimiques de traitement par chloration ou par ozonation qui ont elles, les inconvénients de générer des dérivés chlorés cancérigènes ainsi que d'avoir un coût élevé.

L'adsorption est aujourd'hui le procédé le plus répandu dans le traitement d'effluents textiles. En effet, l'adsorption sur charbon actif commercial (CAC) a démontré sa grande efficacité. De surcroît, la simplicité de sa mise en œuvre en a fait une méthode très prisée. Néanmoins, le charbon actif reste un matériau onéreux. A cet élément vient s'ajouter la volonté de valoriser déchets et matériaux d'origine biologique, dans l'optique d'un développement industriel durable.

C'est dans ce contexte qu'une multitude d'adsorbants a vu le jour comme, le grignon d'olive, les coquilles de noix, la peau de pomme, les noyaux des dattes, les épis de maïs, le marc de café ou les coquilles de noix de coco. Sans cesse, de nouveaux matériaux se voient valorisés dans ce sens.

Dans le cadre de ce mémoire, des expériences ont été menées au sein de deux laboratoires : Celui du département de Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique, ainsi que celui du Centre Nationale de Toxicologie.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de l'amidon natif de pomme de terre, pour éliminer deux colorants cationiques, le rouge Maxilon GRL et le bleu Maxilon GRL, puis de comparer ces performances à celles du charbon actif en poudre F400.

Ces expériences ont pour objectif la caractérisation de l'amidon utilisé comme adsorbant ainsi que l'évaluation des différents paramètres qui influent sur l'adsorption de ces deux colorants. Enfin, nous avons voulu décrire le phénomène à travers une étude cinétique de l'adsorption et la modélisation de ses isothermes.

Dans ce manuscrit nous avons consacré le premier chapitre de notre étude à une synthèse bibliographique. Dans le deuxième chapitre, nous exposons les produits et le matériel utilisés ainsi que le protocole expérimental. Le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Chapitre I:

Revue bibliographique

1 Généralités sur l'industrie textile :

L'industrie textile algérienne, consomme à elle seule, plus de 1 200 000 m³ annuellement [1]. Dans le même temps, cette même industrie consomme plus de 4000 tonnes de composés colorants et plus de 16 000 tonnes de produits chimiques.

Ces rejets varient et plusieurs paramètres permettent de les décrire notamment la DCO, la DBO, les MES, les concentrations de toxiques ainsi que la conductivité. De part la variété de colorants et de produits chimiques utilisés lors des divers étapes de la fabrication d'un produit textile, on retrouve des effluents très singuliers, dont les paramètres varient de façon importantes.

En effet, les étapes de préparation des laines produits des rejets charges en MES. Les opérations de filage et de tissage sont elles, peu gourmandes en eau. L'ennoblissement regroupe plusieurs activités comme le mercerisage, le blanchissement, la teinture, l'impression et l'apprêt chimique. Ces dernières étapes concentrent la majeure partie des eaux consommées et sont principalement à l'origine de la pollution, par les colorants en particulier [2].

2 Les biopolymères :

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes [3]:

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Bio-based polymers** : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes. Ceux issus de la faune et de la flore: cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc. Ceux produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA (acide polylactique). Et enfin, ceux produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV).

Plusieurs industries s'y intéressent comme alternative aux polymères synthétisés chimiquement et issus de ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et sont potentiellement biodégradables.

3 Généralités sur l'amidon :

3.1 Définition :

L'amidon, du latin *amylum* pour « non moulu », est un glucide complexe qui constitue la réserve énergétique principale des végétaux. Il est présent dans les céréales, les légumineuses, les tubercules, les fruits et les racines. Il fait partie des sucres lents et est difficile à digérer. Des enzymes digestives parmi lesquelles l'amylase et les sucs gastriques, en assurent la décomposition en glucose, molécule assimilable par les cellules. La consommation d'amidon est conseillée dans le cadre de la pratique du sport. L'amidon est utilisé en cuisine pour épaissir ou lier. Il est également utilisé dans la fabrication d'édulcorants, comme le sirop de maïs utilisé dans les pâtisseries.

3.2 Structure chimique de l'amidon :

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 1 et 100 μm . La taille et la forme des granules sont spécifiques à chaque espèce végétale. Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des polyholosides (98 à 99 %), la fraction non glucidique (1 à 2 %) étant donc minoritaire [4].

3.2.1 Fraction glucidique :

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère de 98 à 99 % de D-glucose. Le D-glucose se trouve dans sa conformation chaise la plus stable (C1), les groupements hydroxyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type L-(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type L-(1-6) (4-5 %) [5]. Chaque molécule possède en son extrémité C1 une fonction pseudo-aldéhyde réductrice. La fraction glucidique est un mélange de deux polymères :

- L'amylose : molécule essentiellement linéaire.
- L'amylopectine : molécule ramifiée [6] [7] [8].

L'existence d'une structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine a été évoquée par la suite [9] [10].

3.2.1.1 L'amylose :

L'amylose représente 20 à 35 % de l'amidon naturel suivant son origine botanique. L'amidon cireux peut contenir moins de 15% d'amylose et les amidons riches en amylose peuvent contenir jusqu'à 40% [11]. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons L-(1-4). Toutefois, on note une faible quantité (~1%) de liaisons L-(1-6) [9] [11]. Sa masse molaire moyenne est de 1×10^5 à 1×10^6 [12] [13], avec un degré de polymérisation allant de 690 (amylo-maïs) à 4920 (pomme de terre). Les chaînes d'amylose contiennent entre 200 et 700 unités de glucose [14] et le nombre de molécules d'amylose moyen dans un granule d'amidon est $1,8 \times 10^9$ [13].

Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons L-(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). La complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique [15].

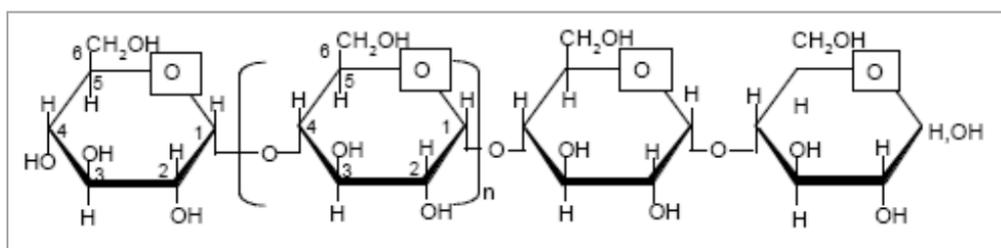


Figure 1: Structure de l'amylose.

3.2.1.2 L'amylopectine :

Les détails chimiques de la structure de l'amylopectine sont à ce jour, sujet de débats [16]. L'amylopectine est une macromolécule de masse moléculaire, comprise entre 107 et 109 [14], et dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [9]. Elle est formée par l'association de résidus de glucopyranoses principalement

(95%) reliés entre eux par des liaisons L-(1,4) et par presque 5 % de liaisons L-(1,6) qui lui donnent sa structure ramifiée [17]. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L).

Les chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules [18], de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [19]. Certaines chaînes sont substituées, certaines ne le sont pas et d'autres encore, portent le groupement réducteur.

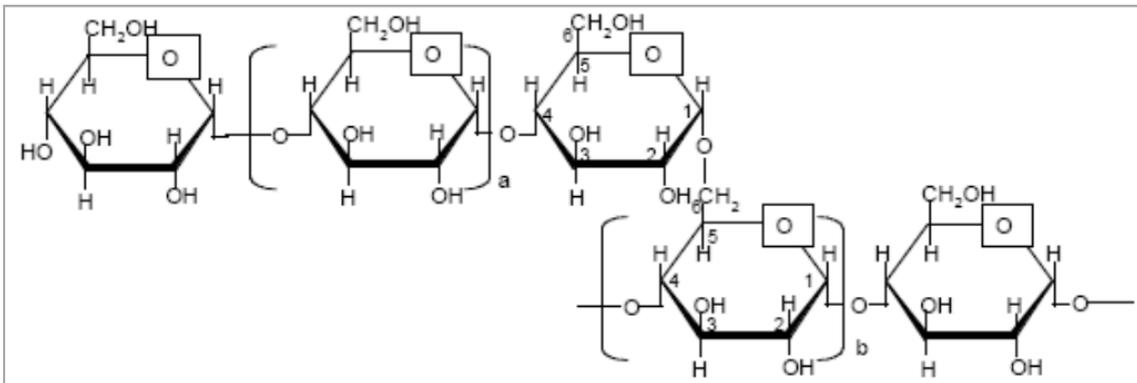


Figure 2 : Structure de l'amylopectine.

3.2.2 Fraction non glucidique :

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons. Elle est constituée de lipides, de matières azotées, de protéines et de matières minérales dont la localisation au niveau du grain (interne/externe) et la teneur sont fonction de l'origine botanique de l'amidon, des conditions de biosynthèse et dans une moindre mesure, de son histoire technologique (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 [20].

3.3 Structure granulaire de l'amidon :

Les fractions glucidiques sont organisées en structure granulaire dont la taille de 1 à 100 μm , la forme, la morphologie, la position du hile sont sous contrôle génétique et en conséquence sont fonctions de leur origine botanique.

Tableau 1: Teneur en amidon et forme, selon l'origine botanique

	% Amidon	Forme
<i>Mais normal</i>	71 – 74	<i>Polyédrique</i>
<i>Blé</i>	67,2 – 68,4	<i>Lenticulaire, Polyédrique</i>
<i>Orge vêtue</i>	54,8 – 59,3	<i>Lenticulaire</i>
<i>Pomme de terre</i>	65 – 85	<i>Ellipsoïdale</i>
<i>Féverole</i>	30 – 43	<i>Sphérique ovoïde</i>
<i>Pois lisse</i>	43 - 48	<i>Réniforme</i>

3.3.1 Observations au microscope optique :

En lumière naturelle, les grains d'amidon secs sont blancs. Dans certains cas (amidon de pomme de terre), des couches concentriques autour du hile sont visibles après hydratation. Le hile, centre initial de croissance du grain d'amidon, est une région moins organisée pouvant contenir une partie des constituants non glucidiques.

En lumière polarisée, les grains d'amidon se comportent comme des cristaux spiralés et déformés. Ils présentent une « croix noire » encore appelée croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile. La figure suivante met en évidence l'état granulaire de l'amidon de pois natif par microscopie optique, la présence de cristallites et donc de croix de Malte par biréfringence et la disparition de la forme d'une partie des cristallites après un traitement thermique [21].

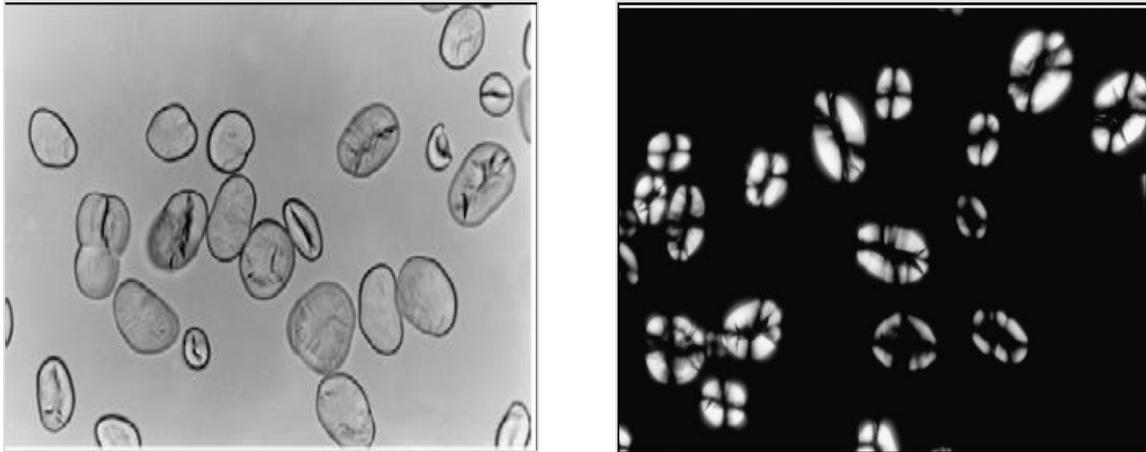


Figure 3: Microscopie des grains d'amidons: Normale et Biréfringence

3.3.2 Observation au microscope électronique à balayage MEB :

La surface des grains d'amidon natif apparaît lisse et dépourvue de pores ou fissures. Soumis à des traitements acides ou enzymatiques, les grains d'amidon se craquelent et exposent une structure de type lamellaire.

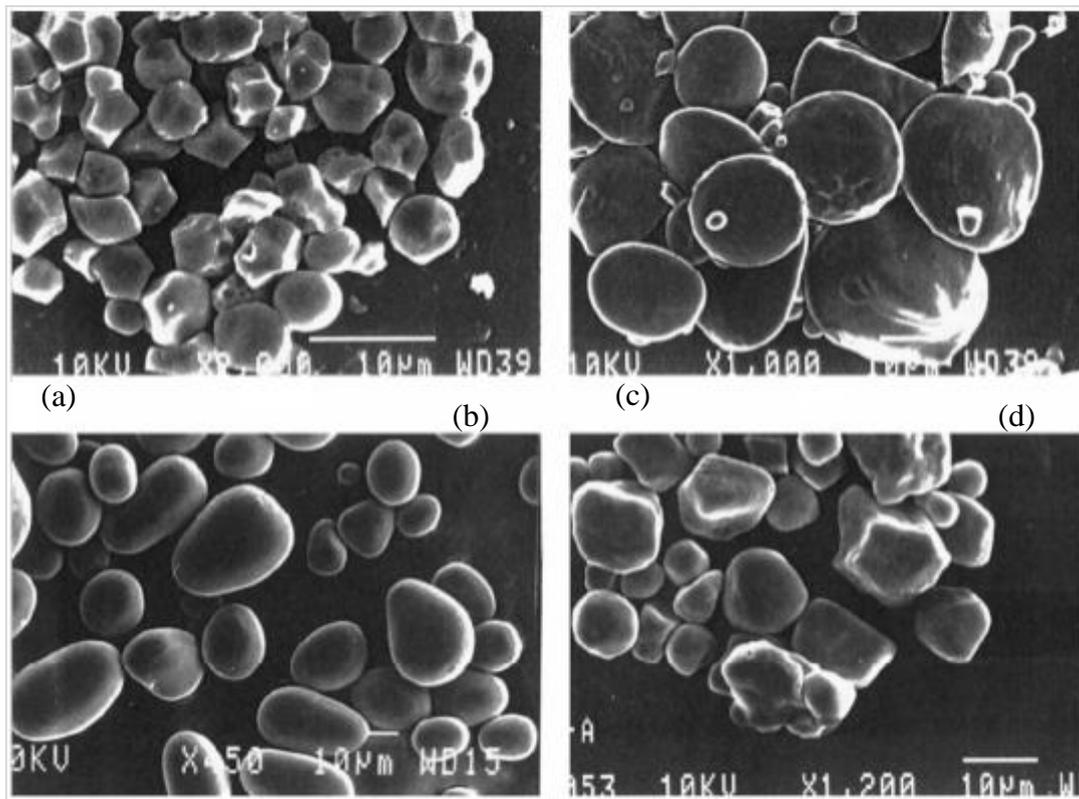


Figure 4: Microscopie électronique d'amidon de différentes sources : riz (a), blé (b), pomme de terre (c) et maïs (d)

3.4 Complexation de l'amylase :

En présence d'iode moléculaire I_2 , l'amylose en solution forme un complexe d'inclusion de structure hélicoïdale dans lequel l'iode est piégé au centre de la cavité et stabilise la conformation. Les chaînes d'amylose adoptent une conformation hélicoïdale avec un pas d'hélice de 6 unités de glucose par tour. Plus l'hélice formée est longue et linéaire, plus la quantité d'iode fixée est importante. L'amylose, dont le degré de polymérisation moyen est supérieur à 1000, absorbe généralement 19 à 19,5g d'iode pour 100g de polymère, en formant un complexe bleu dont l'absorption maximale (λ_{max}) se situe à 650 nm. L'amylopectine ne fixe que 0,3 à 0,5 g d'iode pour 100g de polymère en formant un complexe brun ($\lambda_{max}= 540nm$). Cette complexation se produirait au niveau des chaînes courtes de degré de polymérisation 15 à 45.

3.5 Propriété fonctionnelles de l'amidon :

De nombreuses applications de l'amidon impliquent des traitements hydrothermiques (empesage, cuisson, extrusion...) qui conduisent à des modifications structurales plus ou moins importantes suivant la teneur en eau et la température utilisée.

La maîtrise des utilisations de l'amidon nécessite la bonne connaissance des transitions de phase impliquées et des structures résultantes. Les températures de transition vitreuse et de fusion qui dépendent fortement de la teneur en eau ou autre plastifiant et de la structure primaire des macromolécules impliquées (longueurs de chaînes, taux de branchement), déterminent à la fois les critères de transformations des amidons natifs et les propriétés des substrats amylicés résultant de leurs modifications [22].

4 Généralités sur les colorants :

4.1 Généralités sur les colorants :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur, la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, ce qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. Cette affinité est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué et les rend peu disposés à la biodégradation et donc, persistants dans l'environnement [23].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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 groupes chromophores.

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons π ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. La molécule colorante est un chromogène [24]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Tableau 2: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<i>Azo (-N=N-)</i>	<i>Amine primaire (-NH₂)</i>
<i>Nitroso (-N=O)</i>	<i>Amine secondaire (-NHR)</i>
<i>Carbonyle (>C=O)</i>	<i>Amine tertiaire (-NR₂)</i>
<i>Vinyl (-CH=CH-)</i>	<i>Hydroxy (-OH)</i>
<i>Nitro (-NO₂)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Thiocarbonyle (>C=S)</i>	<i>Donneurs d'électrons (-Cl)</i>

4.2 Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

4.2.1 Classification chimique :

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

4.2.1.1 Les Colorants azoïques :

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui donne la méthode de préparation de ces produits et découvre le groupement chromophore (-N-N-) [25].

Suivant le nombre de chromophores Azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Le groupement azoïque (-N-N-) relie deux noyaux benzéniques. Ces composés représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26] [27].

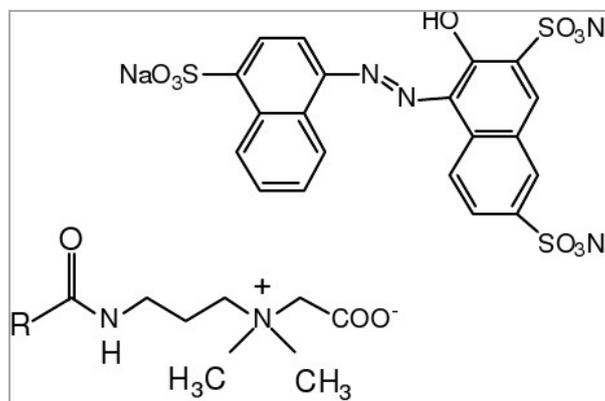


Figure 5: Colorant azoïque acide rouge 27

4.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants la plus sabbre [28].

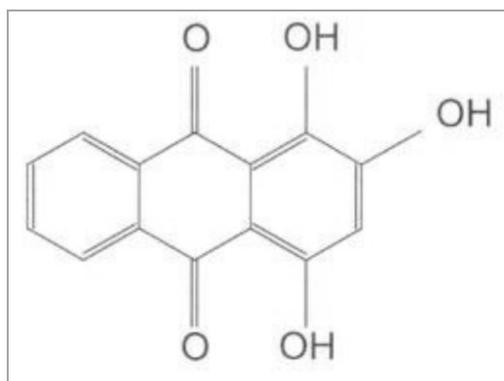


Figure 6: Structure d'un colorant anthraquinonique: la purpurine

4.2.1.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Ils sont aussi utilisés comme marqueurs biologiques et ont des propriétés antifongiques.

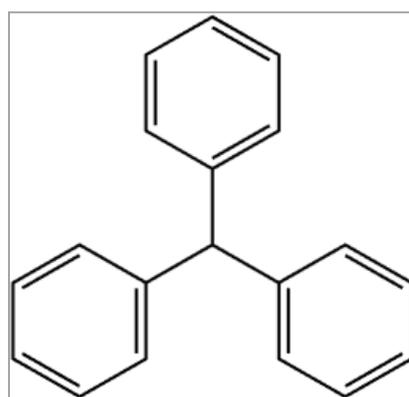


Figure 7: Triphénylméthane

4.2.1.4 Les colorants polyméthiniques :

Les colorants polyméthiniques ont pour groupe chromophore (-CH=) ou (-CR=).

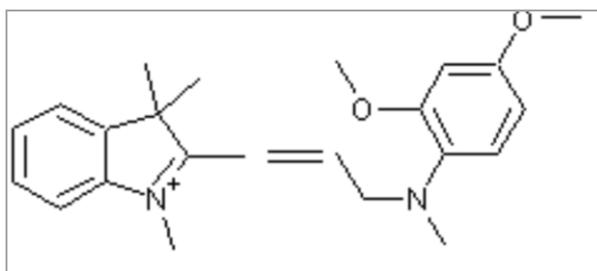


Figure 8: Jaune 11

4.2.1.5 Les Colorants au soufre :

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau, par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [28].

4.2.1.6 Les colorants d'alambic :

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [29].

4.2.1.7 Les Phtalocyanines :

Ces colorants ont une structure complexe basée sur un atome central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Les phtalocyanines de cuivre sont les plus stables [28].

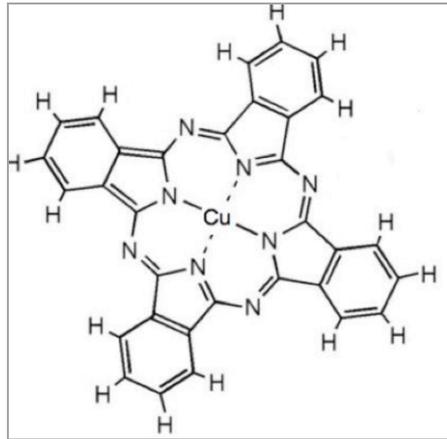


Figure 9: Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre

4.2.1.8 Les colorants quinoléiques :

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [29]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

4.2.1.9 Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs pharmaceutiques, en confiserie, ainsi qu'en médecine [30]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, dont la structure est la suivante :

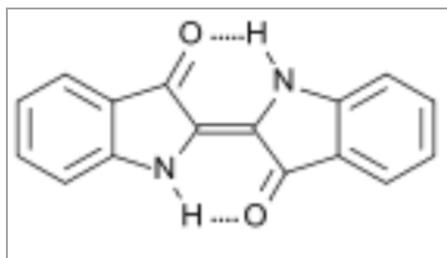


Figure 10: Structure de l'indigo

4.2.1.10 Les colorants xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et en impression [31] [32].

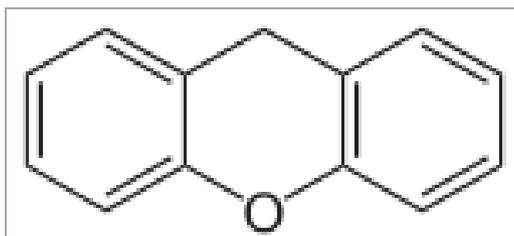


Figure 11: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

4.2.1.11 Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

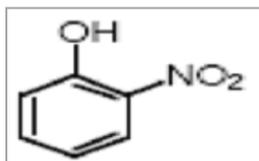


Figure 12: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

4.2.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour la fabrication de matières colorantes, leur mise en œuvre peut nécessiter une classification qui met en évidence la liaison adsorbant-adsorbat.

4.2.2.1 Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un, ou plusieurs groupements réactifs électrophiles, destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de laine [33].

4.2.2.2 Les colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$). Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles bon marché [34].

4.2.2.3 Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques et insolubles dans l'eau. Ils sont par contre solubles en phase (fibres synthétiques telles que le polyester, les polyamides, le polyacrylonitrile, etc.). La stabilité au lavage des fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres.

4.2.2.4 Les colorants acides ou anioniques :

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

4.2.2.5 Les colorants basiques ou cationiques :

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

4.2.2.6 Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un liant 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.

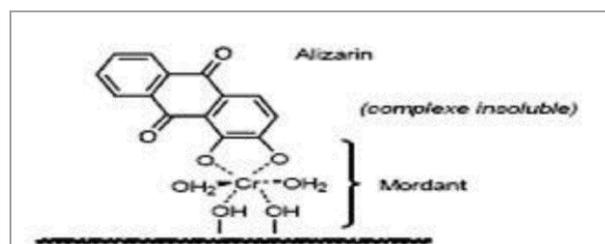


Figure 13: Comportement d'un colorant à mordant

4.2.2.7 Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie.

Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [35].

4.3 Enjeux environnementaux :

Le rejet d'effluents, chargés de colorants, confronte l'industrie, notamment textile – compte tenu des volumes d'eau mise en jeu – à des défis majeurs quant à la protection de l'environnement. Ces composés peuvent en effet à l'origine de divers déséquilibres :

4.3.1 Eutrophisation :

C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives, qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. 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 [36].

4.3.2 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.

4.3.3 Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles 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.

4.3.4 Bioaccumulation :

Ce terme désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments, etc.). Ce risque est d'autant plus important, que les colorants sont des composés particulièrement stables, non biodégradables et donc persistants [37].

5 Généralités sur l'adsorption :

5.1 Adsorption en phase liquide :

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées, où une substance, appelée soluté ou adsorbat, présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée sur la surface d'un matériau solide, l'adsorbant. Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique, qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques, forces de Van Der Waals. Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible. Etant un phénomène physique, ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression ou par agitation. L'adsorption physique peut se faire en plusieurs couches (les molécules de la première couche devenant les sites d'adsorption de la couche suivante).
- L'adsorption chimique, qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, et qui suppose donc, que la chaleur d'adsorption, plus importante, est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction. Il y a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible.

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption, fait intervenir les deux types d'adsorption. Il est d'autant plus difficile de les distinguer, que l'hétérogénéité des sites d'adsorption peut faire coexister les deux mécanismes simultanément.

5.2 Facteurs influençant les équilibres d'adsorption :

Plusieurs facteurs peuvent intervenir :

5.2.1 Surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle [38]. La surface spécifique externe ne représente qu'une infime fraction de la surface totale mais peut être augmentée par divers procédés comme le broyage ou l'activation.

5.2.2 Porosité :

La porosité, ou distribution poreuse, renseigne sur la répartition de la taille des pores. Ce paramètre reflète la structure interne de l'adsorbant [39].

5.2.3 Nature de l'adsorbat :

D'après Lundenius : « Moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série homologue » [38].

5.2.4 Polarité :

Un soluté polaire aura une affinité d'autant plus grande, avec l'adsorbant que celui-ci est polaire. De même, les solutés apolaires

sont préférentiellement adsorbés sur des support hydrophobes [40].

5.2.5 pH :

Le pH peut avoir un effet non négligeable sur les phénomènes d'adsorption. Souvent les meilleurs résultats sont obtenus à pH faible [41].

5.2.6 Température :

L'adsorption est un phénomène exothermique qui ne présente que de faibles variations à basses températures [42].

5.3 Cinétique d'adsorption en phase liquide

5.3.1 Définition :

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

- Le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.
- Le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
- La diffusion des solutés à l'intérieur des pores.
- La réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat, de la solution vers les sites d'adsorption de l'adsorbant. On peut alors développer des modèles mathématiques, en fonction de l'étape que l'on estime limitante.

5.3.2 Cinétique de pseudo premier ordre :

Ce modèle suppose que vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{eq} , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [43]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre.

La loi de vitesse s'exprime comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)$$

Q_e (mg/g) = quantité de soluté adsorbée à l'équilibre.
 Q_t (mg/g) = quantité de soluté adsorbée à l'instant t .
 K_1 = constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t de :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$$

5.3.3 Cinétique de pseudo second ordre :

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme suivante [44] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

K_2 = constante de vitesse du second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$

5.3.4 Cinétique de diffusion intra particulaire :

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par la fonction [45] [46] :

$$Q_t = K_p t^{1/2}$$

Q_t = quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
 K_p = constante de vitesse de diffusion interparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

La constante K_p est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante:

$$t_{1/2} = \frac{0,03r_0^2}{D}$$

$t_{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.
 r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.
 D : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

5.4 Isothermes d'adsorption :

5.4.1 Classification des isothermes :

Les isothermes permettent de décrire les phénomènes d'adsorption, en représentant la quantité d'adsorbat fixée en fonction de la quantité d'adsorbat en équilibre dans la solution. L'allure de ces isothermes permet de suggérer le type d'interaction ayant lieu. On distingue quatre types d'isothermes [47]:

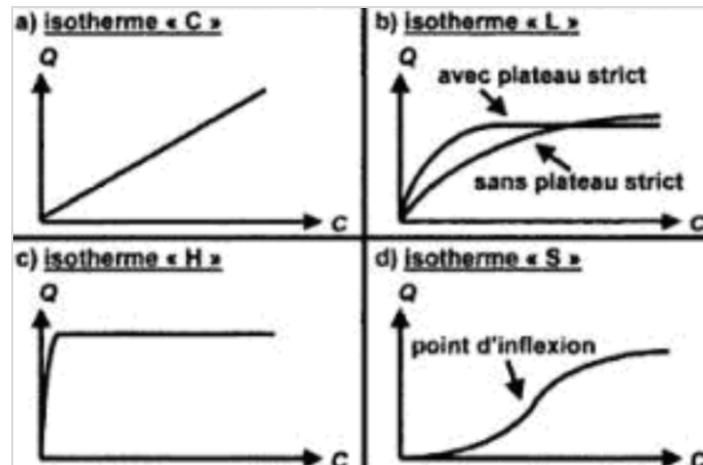


Figure 14: Différents types d'isothermes

5.4.1.1 Isothermes de type C :

Elles décrivent une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la

concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p (L.kg⁻¹). L'isotherme C est souvent utilisée pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses.

5.4.1.2 Isothermes de type L :

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution, décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes, avec, ou sans plateau strict de saturation. Il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme L à partir de données expérimentales.

5.4.1.3 Isothermes de type H :

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente le cas extrême du type L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [48].

5.4.1.4 Isothermes de type S :

Enfin, l'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe possède un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [49] [50].

5.4.2 Modèles d'adsorption :

La modélisation mathématique permet de d'établir une relation entre la concentration de soluté dans la solution et la quantité adsorbée.

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 au laboratoire effectués à une température constante. Le procédé utilisé est le suivant : des quantités connues de charbon actif sont introduites dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle d'impuretés en solution est mesurée. La quantité d'impuretés adsorbée sera égale alors à :

$$X = (C_0 - C_e)V$$

C_0 : Concentration initiale d'impuretés ($mg.L^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre (finale) d'impuretés ($mg.L^{-1}$).

V : Volume de solution (L).

X : Masse d'impuretés adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C_e , m étant la masse du charbon actif utilisée. Les deux isothermes les plus connues sont celle de Langmuir et celle de Freundlich.

5.4.2.1 Modèle de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante [51] :

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

K_f et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

Les hypothèses de cette relation sont que l'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption de composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\log(Q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée $\log(Q_e)$ et pour abscisse $\log C_e$. L'ordonnée à l'origine est donc $\log K_f$ et la pente $1/n$.

5.4.2.2 Modèle de Langmuir :

Un autre modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles [52]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée Q_{\max} liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). En outre, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- Être identiques (possédant la même énergie)
- Ne pouvant retenir chacun qu'une molécule
- Avoir une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante, quelle que soit la quantité adsorbée
- Ne pas être spatialement limités par l'adsorption d'une autre molécule (pas d'interaction entre les molécules adsorbées)

Ce modèle s'appuie sur une équation de forme :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)}$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

X : masse d'impuretés adsorbées (mg).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant (mol.g^{-1}), appelée aussi capacité ultime.

b : constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant (l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant).

$1/b$: constante de dissociation de l'adsorbât (constante de Langmuir k_d).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

m : masse d'adsorbant.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/b.q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

Chapitre II:

Matériel et méthodes

1 Matériels et produits :

Les différents protocoles ont nécessité l'utilisation de divers appareils et éléments de verrerie.

1.1 Appareillage :

- Spectrophotomètre WPA Lightwave II
- Balance de précision KERN ALS 220-4N
- Centrifugeuse SIGMA
- pH mètre METTLER TOLEDO Seven Easy
- Poste agitateur DAIHAN SCIENTIFIC Wisestir MS-MP4
- Plaque chauffante agitatrice STUART CB162
- Four a moufle
- Agitateur à thermocouple
- Étuve
- Vortex

1.2 Verrerie :

- Béchers : 10, 50, 100, 500, 1000mL
- Erlen Mayers : 100, 250, 500mL
- Fioles : 250, 500, 1000mL
- Pipettes : 5, 10, 25mL
- Eprouvettes : 50mL
- Cristalliseur
- Tubes à essais
- Burette : 50mL

1.3 Charbon actif :

Ce charbon provenant d'huiles bitumineuses, a été activé à haute température. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 3 :

Tableau 3: Caractéristiques du charbon CAP F400

Surface spécifique (m ² /g)	1050 – 1200
Indice d'Iode (mg/g)	1050
Fonction de surface acide (mEq/g)	0,23
Structure poreuse	Micro

1.4 Colorants :

Ce travail a porté sur deux colorants cationiques : Le rouge Maxilon GRL de formule chimique C₁₈H₃₄N₆ZnCl₃ et le bleu Maxilon GRL de formule C₁₉H₂₆N₃O₆S₂. Leurs structures sont illustrées par les figures 15 et 16 :

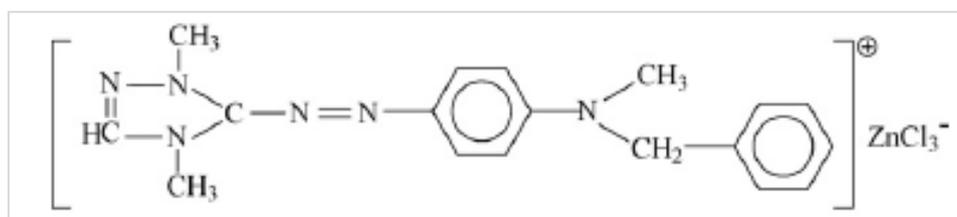


Figure 15: Structure chimique du rouge Maxilon

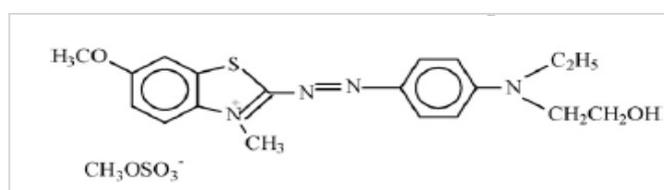


Figure 16: Structure chimique du bleu Maxilon

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 médiocre [53], ce qui les rend difficiles à traiter.

2 Protocole expérimentale :

2.1 Caractérisation de l'amidon extrait :

La caractérisation de notre amidon a nécessité la détermination de plusieurs paramètres.

2.1.1 Taux de cendres :

Le taux de cendres est déterminé en disposant 5g d'amidon dans un récipient préalablement pesé. L'échantillon est ensuite placé à l'étuve à 550°C pendant 2 heures. Enfin, on le pèse à température ambiante [21]. Le taux de cendres est donné par la formule :

$$TC = \frac{m2 - m0}{ma}$$

TC = Taux de cendres (%)

M2 = Masse après 2 heures

M0 = Masse du récipient vide

Ma = Masse d'amidon

2.1.2 Taux d'humidité :

Le taux d'humidité est déterminé en disposant 5g d'amidon dans un récipient préalablement pesé. L'échantillon est ensuite placé à l'étuve à 125°C pendant 2 heures. Enfin, on le pèse à température ambiante. Le taux d'humidité est donné par la formule :

$$TH = \frac{1 - (m2 - m0)}{ma}$$

TH = Taux de cendres (%)

M2 = Masse après 2 heures

M0 = Masse du récipient vide

Ma = Masse d'amidon

2.1.3 Détermination du taux d'amylose :

Le principe est basé sur la détermination colorimétrique de l'amylose selon la couleur du complexe polyiodide. Le principe consiste à dissoudre l'amidon dans une solution d'urée-diméthylsulfoxyde U-DMSO et mesurer l'absorbance du complexe bleu de l'amylose-iode. Le mode opératoire comporte deux étapes : la solubilisation de l'amidon et le dosage de l'amylose.

2.1.3.1 Solubilisation de l'amidon :

Une quantité correspondant à 50 mg de matière sèche d'amidon est pesée avec précision et placée dans un tube à centrifuger Falcon de 10 ml. 5 ml de la solution de U-DMSO sont ajoutés dans un rapport volumique de 1 : 9. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un vortex et placé

dans un bain-marie à 95 °C pendant 60 min, avec agitation régulière jusqu'à solubilisation complète des granules d'amidon. La solution est refroidie à température ambiante en évitant la formation de gel [54].

2.1.3.2 Détermination de la teneur en amylose :

Un prélèvement de 100µl de l'amidon solubilisé est ajouté à 9,7 ml d'eau distillée et 200µl d'une solution d'iode I₂/KI (0,5g d'iodure de potassium KI et 0,05g d'iode I₂ dans 25ml 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 635nm à l'aide du spectrophotomètre. La mise à zéro (l'étalonnage) de l'appareil se fait en utilisant l'eau dans la cellule de référence et une solution de 100µl d'U-DMSO; 9,7ml d'eau distillée et 200µl de la solution I₂/KI. 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(1980) [55], donnée par la formule suivante :

$$Y = 28.414 * L - 6.218$$

Y = la teneur en amylose (%)

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

2.2 Balayage spectrophotométrique des deux colorants:

Une étude de leurs spectres UV visible à des longueurs d'ondes entre 200 et 700nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre., a permis de déterminer les longueurs d'ondes qui correspondent aux maximum d'absorption.

Pour le rouge Maxilon $\lambda_{\max}=530\text{nm}$; Pour le bleu Maxilon $\lambda_{\max}=608\text{nm}$

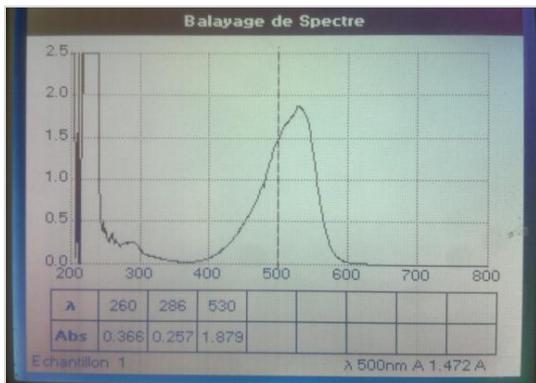


Figure 17: Spectre d'absorption du rouge Maxilon

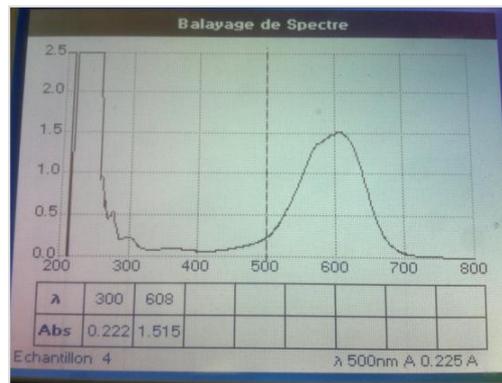


Figure 18: Spectre d'absorption du bleu Maxilon

2.3 Courbes d'étalonnage :

Préparer d'abord une solution mère de concentration donnée 1g/L, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées allant de 1 à 30mg/L. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant. Chaque mesure a été répétée trois fois et la courbe a été tracée sur la base des moyennes de ces mesures.

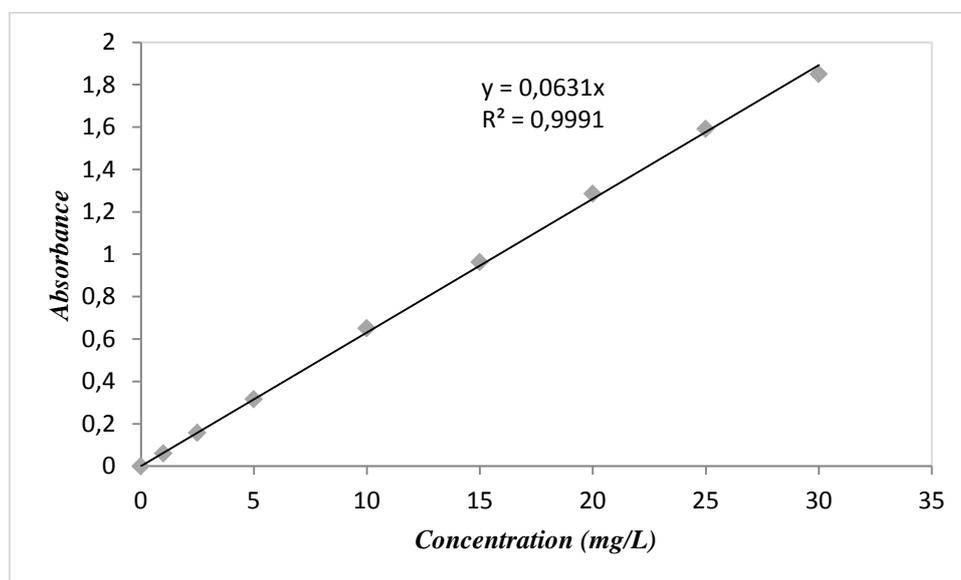


Figure 19: Courbe d'étalonnage du rouge Maxilon

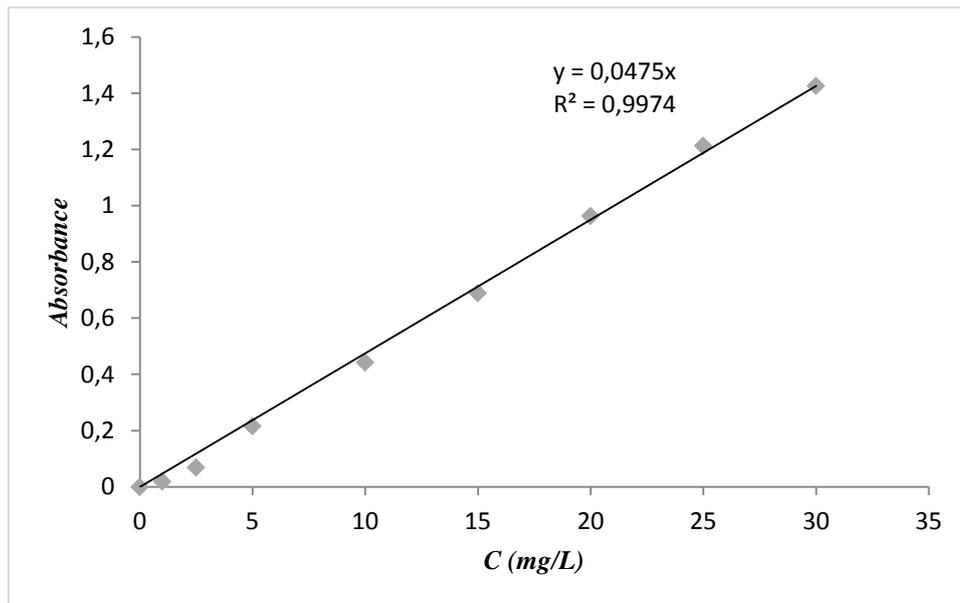


Figure 20: Courbe d'étalonnage du bleu Maxilon

2.4 Etude paramétrique :

L'étude paramétrique consiste en l'optimisation de certains paramètres qui influent sur l'adsorption tels que : le pH, le temps de contact, la température, concentration d'adsorbant.

Cette étude en batch est constituée des étapes suivantes :

- **Préparation des échantillons :** L'étude en batch est réalisée dans des béchers de 100ml dans lesquels on place des volumes de 50ml de colorant de concentrations connues, et une quantité d'adsorbant connue, sous agitation continue.
- **Agitation magnétique :** Se fait à l'aide d'un agitateur multipostes, suivi de centrifugation.
- **Centrifugation :** Pour analyser les concentrations résiduelles en colorant, on procède à une centrifugation pour séparer l'adsorbant de la solution. On remplit les tubes à centrifuger par le mélange (solution colorant et adsorbant) et on place ces derniers à centrifuger pendant 10 à 15min à une vitesse de 4000rpm.
- **Spectrophotométrie :** A la fin de centrifugation, on prend le surnageant et on mesure son absorbance par spectrophotométrie. Afin de conserver un échantillon limpide, le remplissage de la cellule du spectrophotomètre se fait au moyen d'une micropipette.

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

La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_o - C_r) \cdot \frac{V}{m}$$

Q_e : quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_o : concentration initiale du colorant (mg/l) ;

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

La quantité adsorbée est alors : $Q_t = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m}$

Le taux d'élimination R(%) est donné par : $R = 100 * \frac{C_o - C_e}{C_o}$

2.4.1 Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact :

Afin de fixer le temps d'équilibre de chaque colorant, une étude cinétique a été réalisée cette étude consiste à varier le temps de contact entre la solution colorante et l'adsorbant, et fixer les autres paramètres (la masse d'adsorbant, la concentration initiale de colorant, la vitesse d'agitation, le pH).

2.4.2 Influence de la concentration en adsorbant :

Afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination de colorant et déduire la valeur optimale, on fait varier cette dernière en fixant les autres paramètres.

2.4.3 Influence du pH sur :

Il est nécessaire de déterminer l'influence du pH sur l'adsorption de nos colorants par l'amidon. Ce test consiste à faire des essais d'adsorption pour des pH allant de 1 à 11. Pour déduire le pH optimal on fait varier ce dernier, en fixant les autres paramètres.

2.4.4 Influence de la température :

On fait varier la température des solutions colorantes de la température ambiante jusqu'à 50°C, pour voir l'influence de ce paramètre sur l'adsorption et déduire la température optimale.

2.4.5 Influence de la vitesse d'agitation :

Pour déterminer la vitesse optimale d'agitation, à l'équilibre on détermine le rendement d'élimination du colorant sur le matériau adsorbant. Les expériences sont menées pour des vitesses allant de 180 à 600rpm.

2.5 Essais d'adsorption en réacteur discontinu :

2.5.1 Cinétiques d'adsorption :

Pour déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale, on met en contact, 100mg d'amidon avec 50mL de solution colorée, à température ambiante et avec une agitation de 180tpm. L'expérience est répétée pour des concentrations en colorant de 15, 30 et 50mg/L. Pour le charbon, on utilise une masse de 20mg que l'on mettra dans les mêmes conditions, en contact avec les mêmes concentrations en colorant que précédemment.

Au bout du temps t voulu, les solutions sont centrifugées et analysées par spectrophotométrie pour la mesure des concentrations résiduelles.

2.5.2 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 100 à 2000mg pour l'amidon et de 5 à 20mg pour le charbon actif. Un volume de 50ml de BM et de RM de concentration 30mg.L^{-1} est alors ajouté et une agitation magnétique à 180tr.min^{-1} est appliquée pendant un temps de contact correspondant à celui d'équilibre entre les différentes phases et déterminé lors des cinétiques d'adsorption. Une fois l'équilibre atteint, les échantillons sont centrifugés puis analysés.

Chapitre III:

Résultats et discussion

1 Résultats de la caractérisation de l'amidon :

1.1 Taux d'humidité :

Le taux d'humidité de l'amidon extrait des féculs de pomme de terre est de 7.86%

1.2 Taux de cendres :

Les cendres constituent la fraction minérale. La composition du sol et sa nature sont les principaux facteurs environnementaux qui déterminent la teneur de la graine en sels minéraux.

Le taux de cendres est de 0.30%.

1.3 Le taux d'amylose :

L'amylose possède une grande influence sur la structure du granule d'amidon et sur son comportement thermique et rhéologique à savoir la gélatinisation, la rétrogradation, la gélification et la solubilisation. Son taux est influencé à la fois par des facteurs génétiques et environnementaux.

La teneur en amylose de l'amidon obtenue par extraction est de 21.106 %. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par L. JAYAKODY et *al.* [56].

1.4 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge :

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre sur une gamme de 4000-400cm⁻¹.

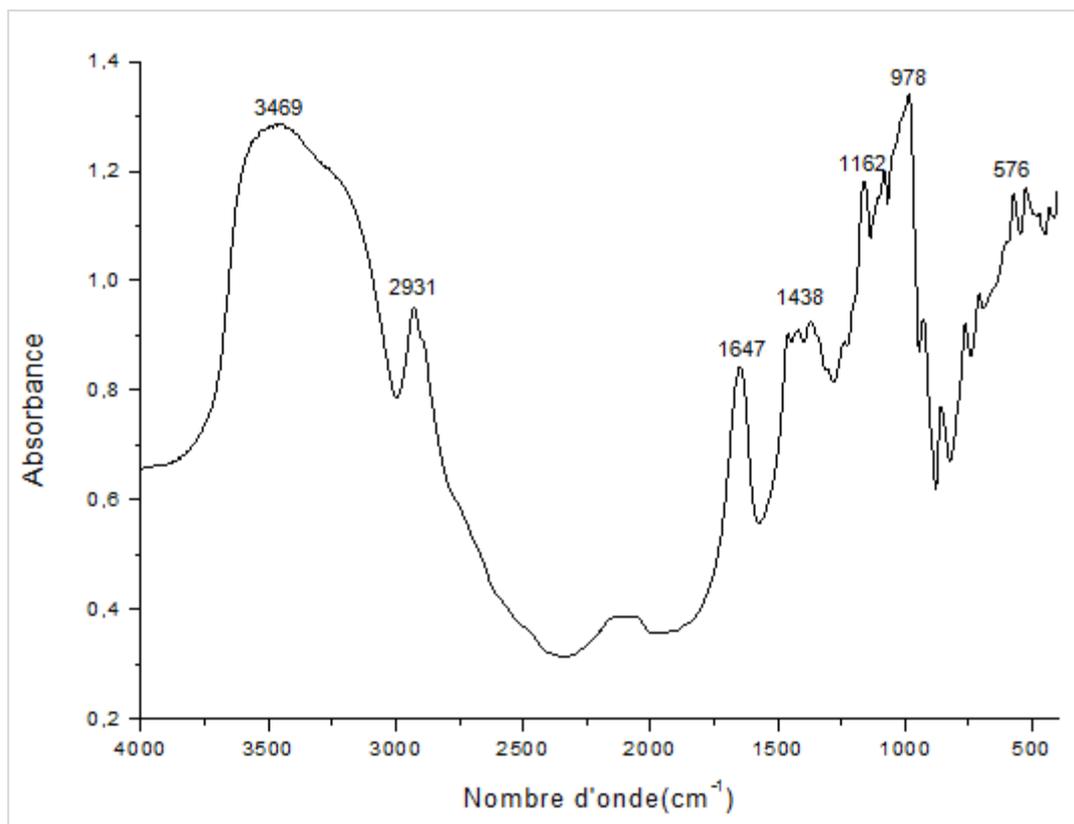


Figure 21: Spectre IFTR de l'amidon de pomme de terre

La région spectrale de 2800 à 3600 cm^{-1} peut être divisée en deux parties dont l'une, correspond aux liaisons O–H absorbant entre 3000 et 3600 cm^{-1} (bande large et intense) et l'autre, correspond à l'absorption des liaisons C–H à 2931 cm^{-1} . La bande enregistrée à 1647 cm^{-1} correspond à vibration de l'élongation C–H, caractéristique de l'amidon. A 1428 cm^{-1} , on enregistre l'élongation O–H de l'amidon et de l'eau. La région spectrale entre 950 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux élongations des liaisons C–O et C–C. Les bandes de faibles intensités enregistrées à 576 cm^{-1} correspondent aux vibrations du squelette carboné des liaisons C–C–C et C–C–O [57].

1.5 Observations au microscope des granules d'amidon :

L'examen des granules d'amidon, est effectué grâce à un microscope optique à lumière polarisé.

Les granules d'amidon sont dispersés dans de l'eau distillée ou dans une solution d'iode (0,5g de iodure de potassium, KI et 0,05g d'iode, I₂ dans 25ml d'eau distillée). Une goutte de la

suspension d'amidon coloré et non coloré, est placée entre une lame et une lamelle. Les granules sont observés à la lumière du jour et à la lumière polarisée au microscope optique à lumière polarisé avec un grossissement de 25 et 40.

Les photos microscopiques des grains d'amidon extraits de la pomme de terre montrent que les grains d'amidon ont une forme ellipsoïde conforme a la littérature.

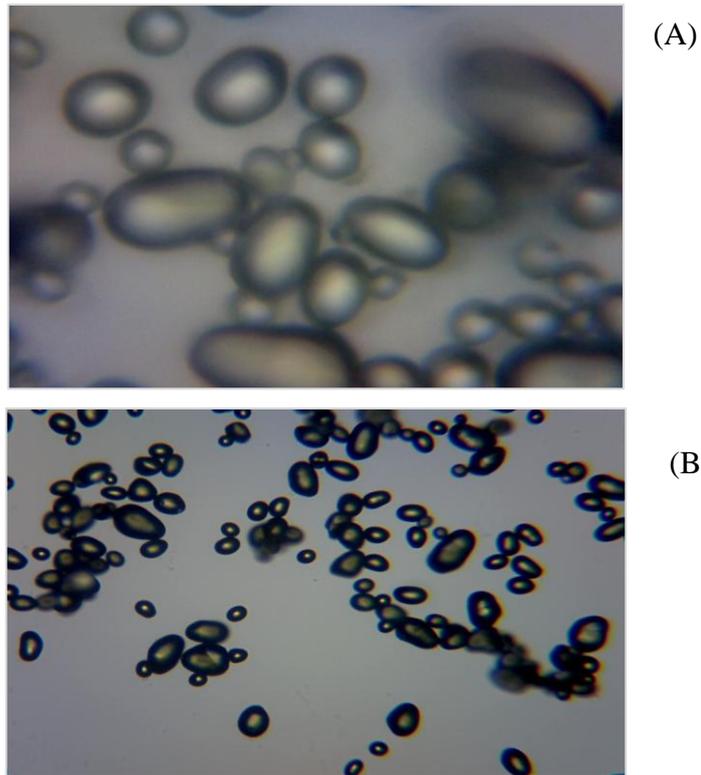


Figure 22: Photos microscopiques des grains d'amidon de pomme de terre (A) agrandissement x40 (B) agrandissement x25, extraits par la méthode alcaline

2 Influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du RM et BM sur l'amidon :

2.1 Influence temps de contact et la concentration initiale sur la capacité d'adsorption:

L'étude de l'influence du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sur la capacité d'adsorption est une étape importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela trois cinétiques ont été réalisées pour les concentrations initiales suivantes : 15, 30 et 50mg/L.

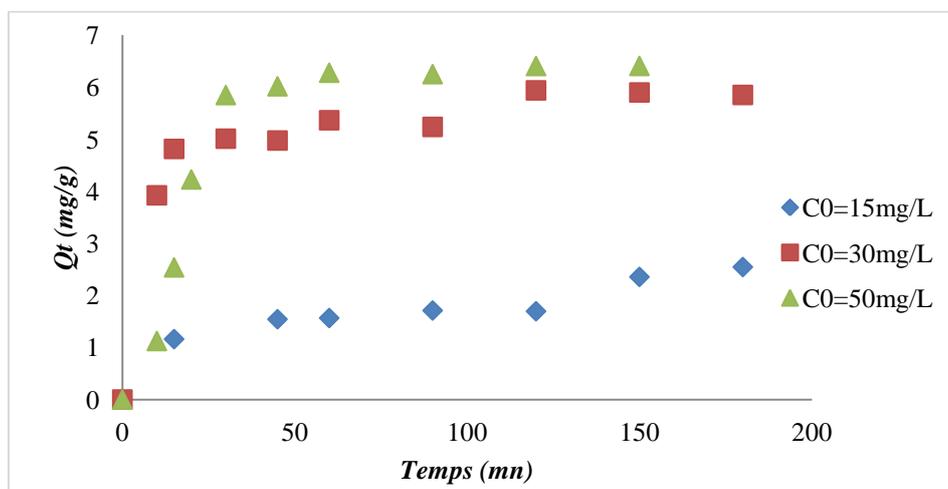


Figure 23: Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité du RM adsorbée par l'amidon ($m=100 \text{ mg}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 180 rpm , $T=20^\circ \text{C}$)

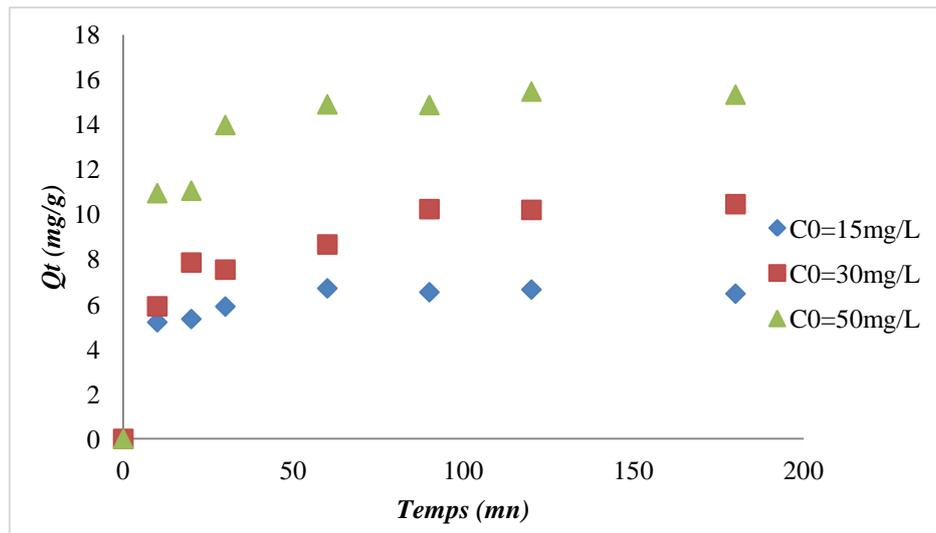


Figure 24: Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité du BM adsorbée par l'amidon ($m=100\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, vitesse d'agitation= 180rpm , $T=20^\circ\text{C}$)

Les résultats illustrés sur les figures précédentes montrent une augmentation de la quantité de colorant adsorbé en fonction du temps de contact et en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. Les courbes présentent la même tendance : Une adsorption rapide puis un étalement avec une saturation analogue, aux mêmes intervalles de temps.

Durant la première phase, on observe une augmentation rapide du taux d'élimination du colorant pendant la première demi-heure, au cours de laquelle sont adsorbées deux tiers de la quantité adsorbée à l'équilibre et qui peut correspondre à l'adsorption des colorants cationiques à la surface des particules de l'adsorbant. Cette première phase constitue l'essentiel de l'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle en colorant.

Dans la seconde étape, l'occupation des sites d'adsorption nécessite une diffusion au sein des micropores de l'adsorbant qui limite la cinétique de fixation. Elle augmente graduellement en fonction du temps (60 et 120minutes) ce qui correspond à l'établissement de l'équilibre. Cette étape correspond au transport du colorant dans le matériau.

A partir de $t=100\text{minutes}$ la capacité d'adsorption reste constante. C'est le phénomène de saturation. L'équilibre est atteint.

Par la suite, on retiendra un temps d'équilibre de 3heures. Le temps de contact est donc indépendant de la concentration initiale de la solution de colorant, tandis que la quantité de

colorant éliminée (mg/g), augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

2.2 Influence de la concentration d'adsorbant :

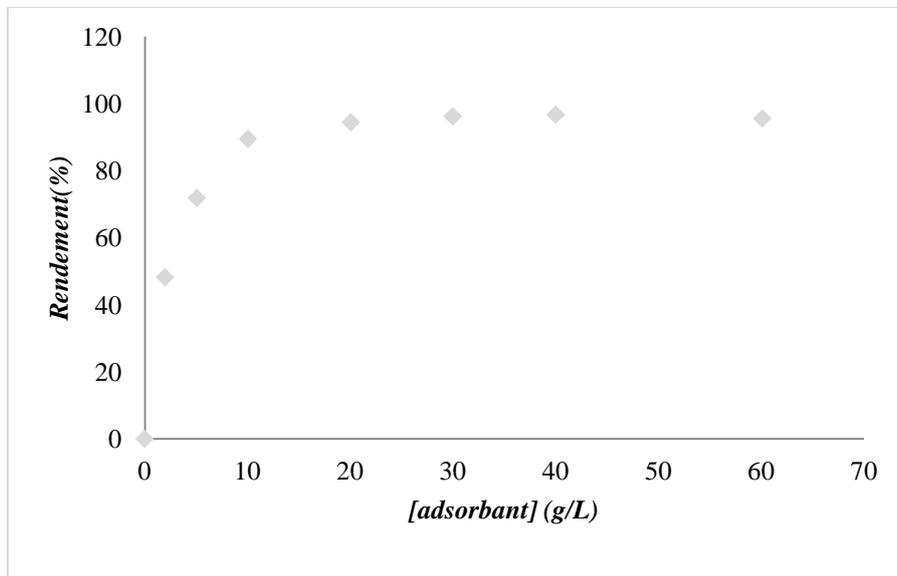


Figure 25: Influence de la concentration d'adsorbant sur le taux d'élimination du RM par adsorption sur l'amidon. ($C_0=30\text{mg/L}$, $V=50\text{ml}$, vitesse d'agitation=180rpm, $T=21^\circ\text{C}$, $t=3\text{h}$)

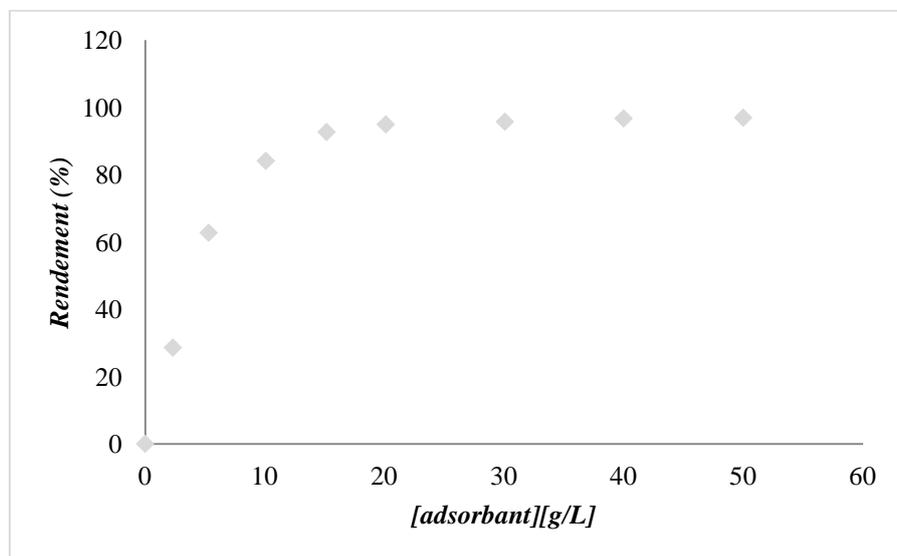


Figure 26: Influence de la concentration d'adsorbant sur le taux d'élimination du BM par adsorption sur l'amidon. ($C_0=30\text{mg/L}$, $V=50\text{ml}$, vitesse d'agitation=180rpm, $T=21^\circ\text{C}$, $t=3\text{h}$)

Les courbes qui représentent l'effet de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption des deux colorants se divisent en deux phases :

La première phase montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration d'adsorbant jusqu'à une valeur de 10g/L pour le Rouge Maxilon et 11g/L pour le Bleu Maxilon. Au de la de ces dernières valeurs, le taux d'élimination est pratiquement stable malgré l'augmentation de la concentration d'adsorbant. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du taux de la rétention du colorant en fonction de l'augmentation de la concentration de l'adsorbant est principalement due a un accroissement conséquent de la surface spécifique d'adsorption en mettant à contribution plus de sites actifs de rétention susceptibles d'adsorber la molécule polluante.

On retiendra donc une quantité d'adsorbant de 500mg pour le RM et BM.

2.3 Influence du pH :

Le pH est un paramètre influant sur l'adsorption des colorants étant donné la nature de ceux-ci. Les résultats sont présentés dans la figure 27 :

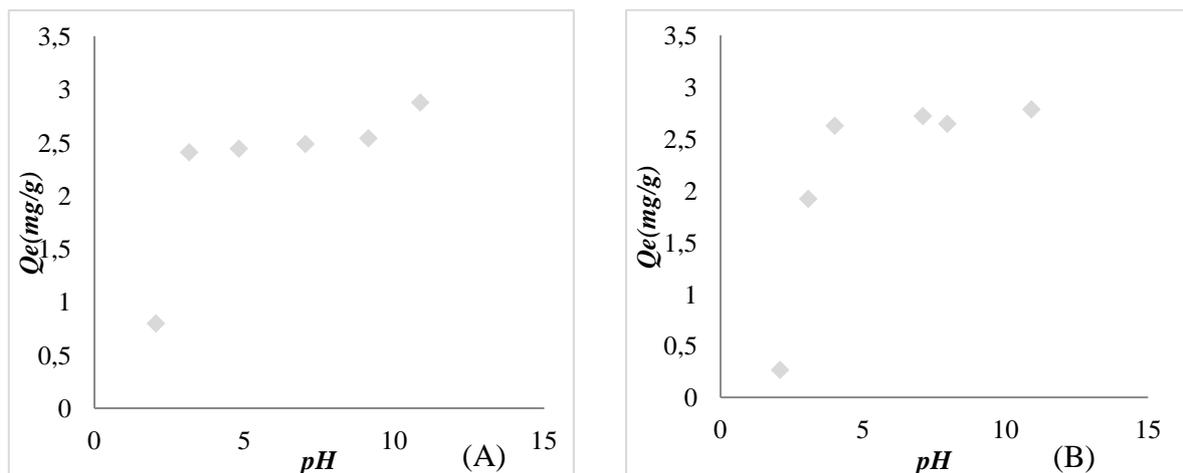


Figure 27: Influence du pH sur (A) la quantité du RM, (B) la quantité du BM adsorbée par l'amidon

On remarque un rendement d'élimination très faible pour des valeurs de pH proches de 2. En effet il a été montré que pour un adsorbant donné, la fixation d'un colorant sur un adsorbant donné, est minimale pour une valeur de pH égale à son pH isoélectrique [58]. Le pH isoélectrique de l'amidon étant effectivement de 2,1 [59].

Il est à noter que l'augmentation du rendement à pH élevé peut ne pas être liée au phénomène d'adsorption. En effet lors de l'ajustement du pH, on observe à l'œil nu, avant la mise en contact, une légère décoloration, notamment pour le rouge.

2.4 Influence de la température :

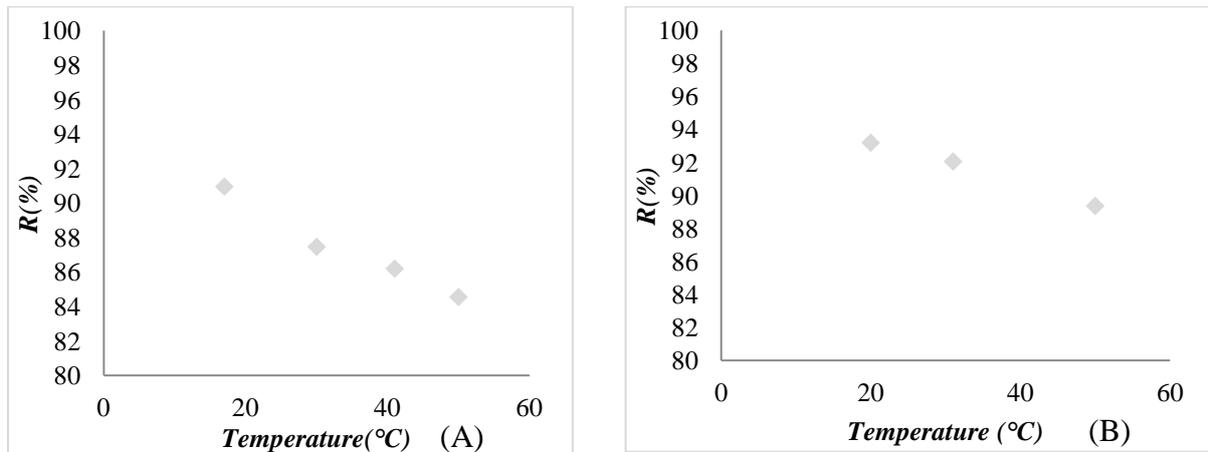


Figure 28: Influence de la température sur le taux d'élimination (A) du RM, (B) du BM par adsorption sur l'amidon ($C_0=30\text{mg/L}$, $V=50\text{ml}$, vitesse d'agitation= 180rpm , $t=3\text{h}$)

L'influence de la température sur l'évolution du taux d'élimination des deux colorants dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur les deux figures. Les capacités d'adsorption de l'amidon sont augmentées de 17% pour le RM en passant d'une température de 50°C à 20°C , et de 14 % pour le BM en passant de 50°C à 20°C .

L'abaissement de la température favorise la fixation des colorants cationiques sur l'amidon, ce qui traduit un processus d'adsorption exothermique.

2.5 Influence de la vitesse d'agitation :

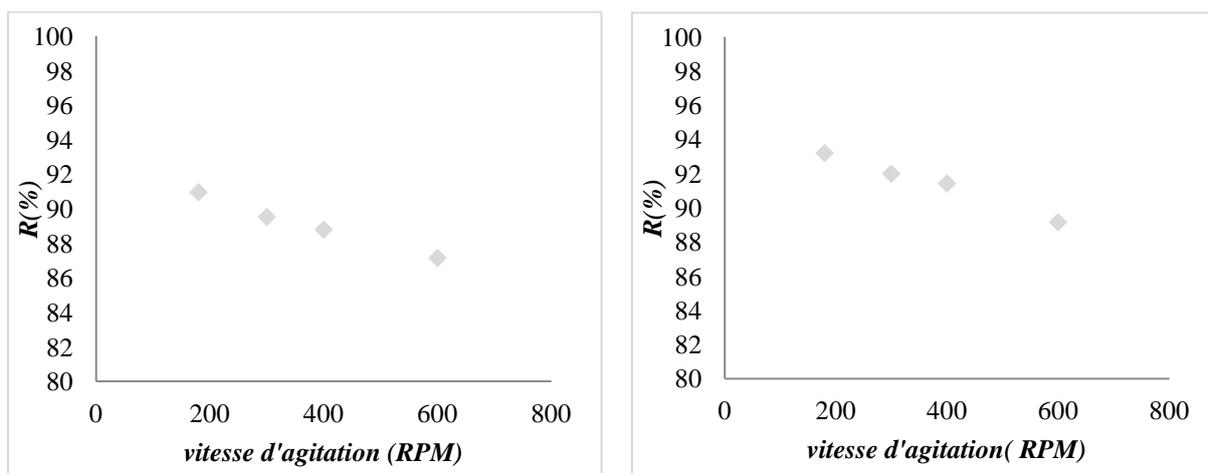


Figure 29: Influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination (A) du RM, (B) du BM par adsorption sur l'amidon ($C_0=30\text{mg/L}$, $V=50\text{ml}$, $m=500\text{mg}$, $T=21^\circ\text{C}$, $t=3\text{h}$)

L'augmentation de la vitesse d'agitation réduit le rendement d'élimination. En effet, l'énergie apportée sous forme d'énergie cinétique vient contrer les forces dues aux interactions intermoléculaires et ainsi, déplace l'équilibre en remettant en solution des molécules adsorbées.

Un système en batch repose sur une bonne agitation, pour une bonne homogénéité du milieu réactionnel (colorant adsorbant) qui permet le maintien de la suspension uniforme des particules dans le liquide. Il est nécessaire de déterminer la vitesse optimale d'agitation.

Les expériences sont réalisées pour des vitesses d'agitation allant de 180 à 600rpm, la concentration initiale de la solution colorée est égale à 30mg/L, le volume de la solution traité est de 50ml avec un temps d'équilibre de 3heures.

3 Modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption du RM et BM :

3.1 Cinétique d'adsorption du RM et BM sur l'amidon :

3.1.1 Rouge Maxilon :

Des cinétiques d'adsorption ont été réalisées pour la concentration 30. Pour chaque essai d'adsorption, les modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre, ainsi que celui de la diffusion intra particulaire ont été testés. Ces tracés ont notamment permis de mettre en évidence les différents coefficients de corrélation ainsi que les constantes cinétiques.

L'application de ces modèles aux données récoltées, permet de tracer les graphiques 30 et 31 :

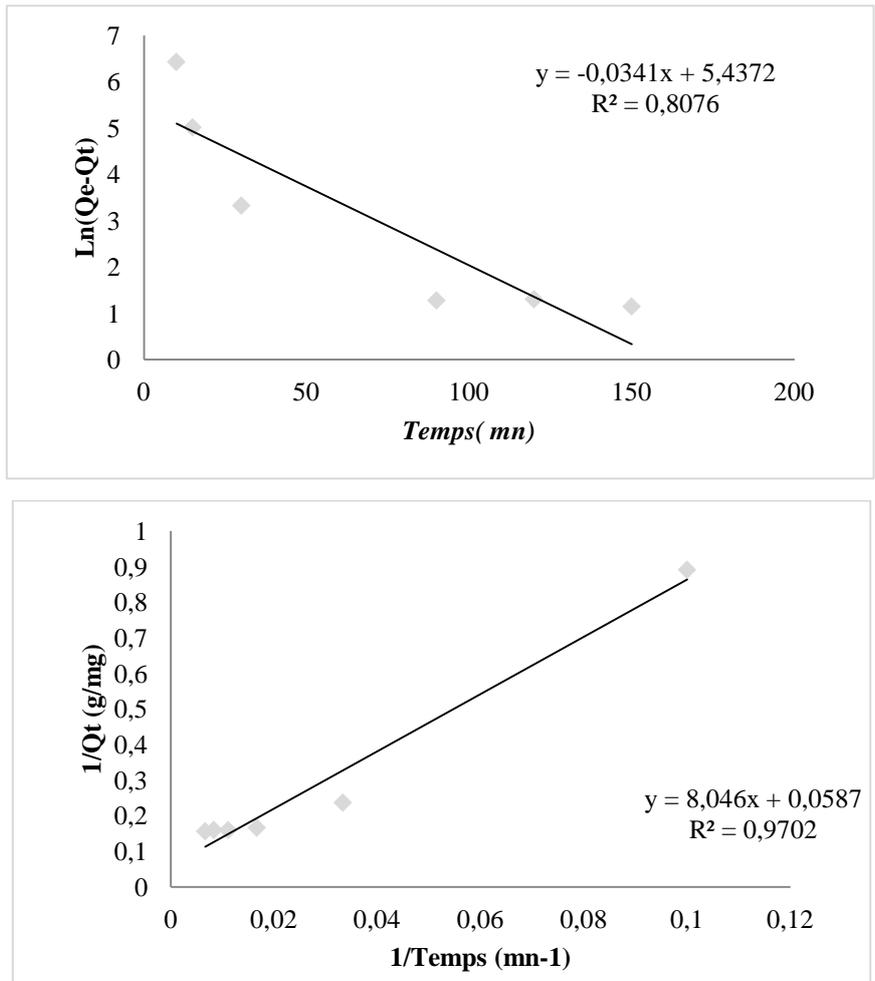


Figure 30: Cinétique (A) pseudo premier ordre et (B) pseudo second ordre relative à l'adsorption du RM sur l'amidon

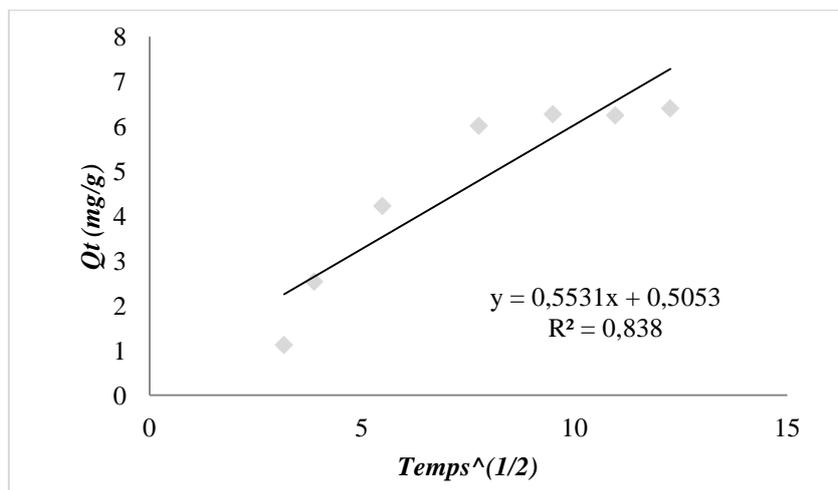


Figure 31: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur l'amidon

3.1.2 Bleu Maxilon :

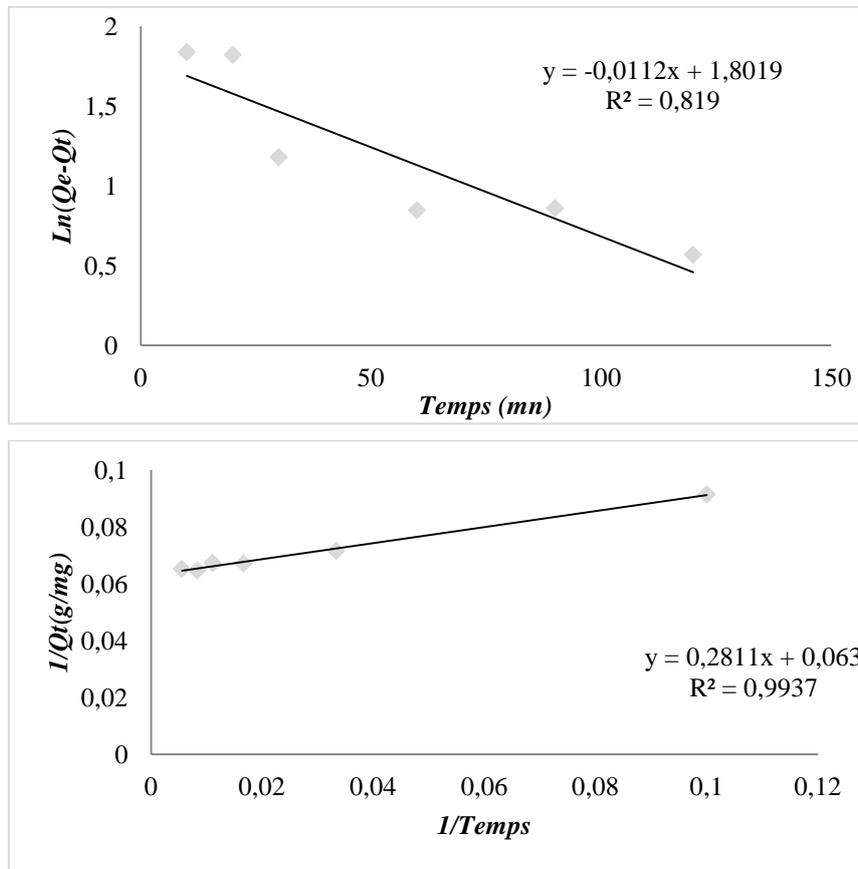


Figure 32: Cinétique (A) pseudo premier ordre et (B) pseudo second ordre relative à l'adsorption du bleu maxilon sur l'amidon

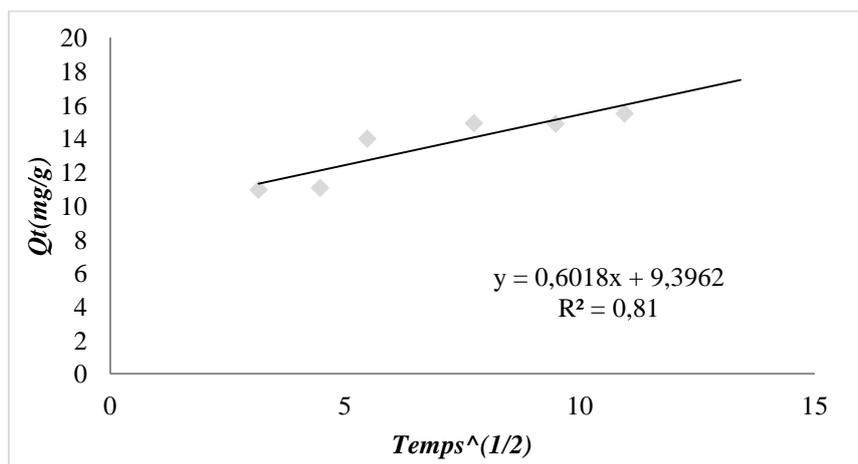


Figure 33: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur l'amidon

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 4 et 5 :

Tableau 4: Paramètre de cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour d'adsorption du RM et BM sur l'amidon

	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	R^2	K_1	$Q_e(\text{mg/g})$	R^2	K_2	H
RM sur l'amidon	0,8076	0,0341	229,5719	0,9702	0,0004	0,1243
BM sur l'amidon	0,819	0,0112	6,0557	0,9937	0,0141	3,5587

Tableau 5: Paramètre de cinétiques de la diffusion intra particulaire pour l' d'adsorption du RM et BM sur l'amidon

	Intra particulaire		
	R^2	K_i	C
RM sur l'amidon	0,838	0,553	0,505
BM sur l'amidon	0,81	0,6018	9.3962

3.2 Détermination du type d'isotherme :

Les résultats obtenus permis de tracer les courbes Q_e en fonction de C_e à température ambiante afin de classé les isothermes.

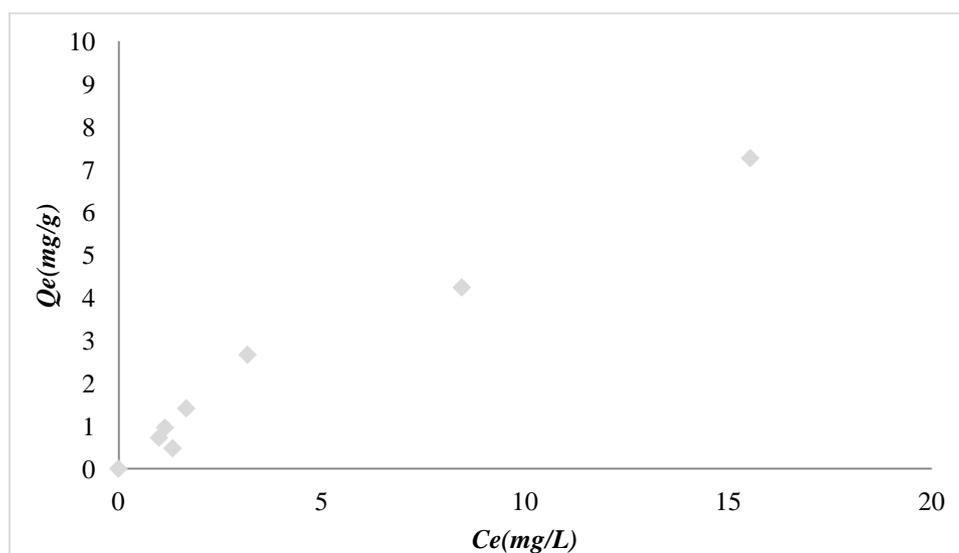


Figure 34: Isotherme d'adsorption du RM sur l'amidon

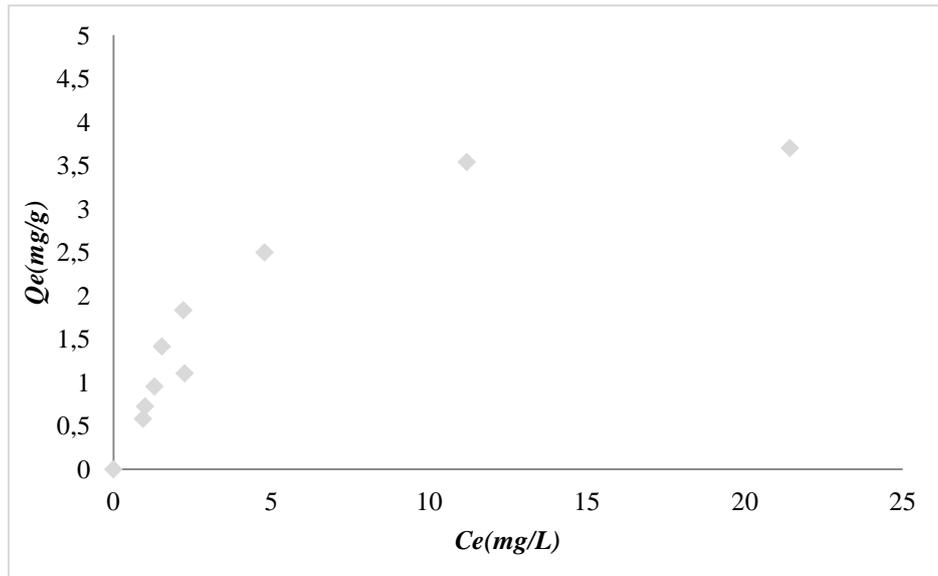


Figure 35: Isotherme d'adsorption du BM sur l'amidon

Les figures représentent les isothermes d'adsorption du RM et BM sur l'amidon. Nous remarquons une augmentation de la capacité de fixation du colorant à faible concentration. Quand la concentration d'équilibre augmente, un palier apparait pour l'adsorption du BM sur l'amidon traduisant ainsi, une adsorption en monocouche jusqu'à saturations des sites. Les deux sont des isothermes de type L. Ce type d'isotherme présente une concavité tournée vers le bas, ce qui traduit la saturation progressive de la surface.

Ces isothermes sont étudiées selon les modèles de Langmuir et Freundlich, pour déterminer lequel parmi des deux modèles est le plus représentatif. Ces courbes permettent d'obtenir, par régression linéaire, les valeurs de Q_{max} (capacité d'adsorption maximale en mg/g) ; b (constante de Langmuir en L/mg) et les valeurs des constantes de Freundlich k_f et n associés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

3.3 Transformées linéaires de Langmuir et Freundlich :

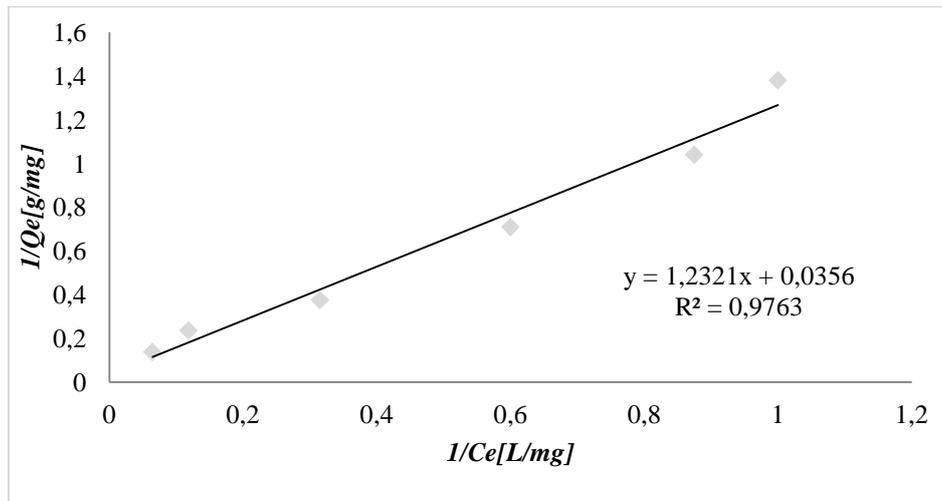


Figure 36: Isotherme d'adsorption de Langmuir du rouge Maxilon sur l'amidon

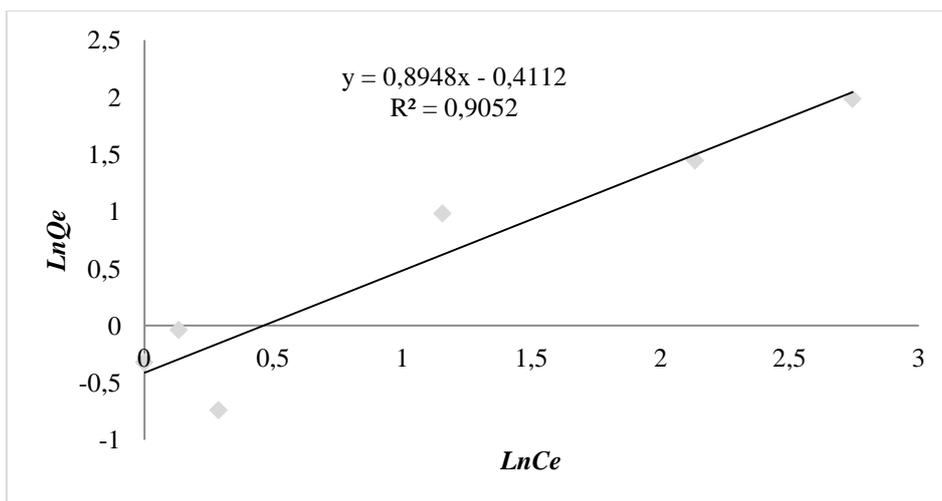


Figure 37: Isotherme d'adsorption de Freundlich du rouge Maxilon sur l'amidon

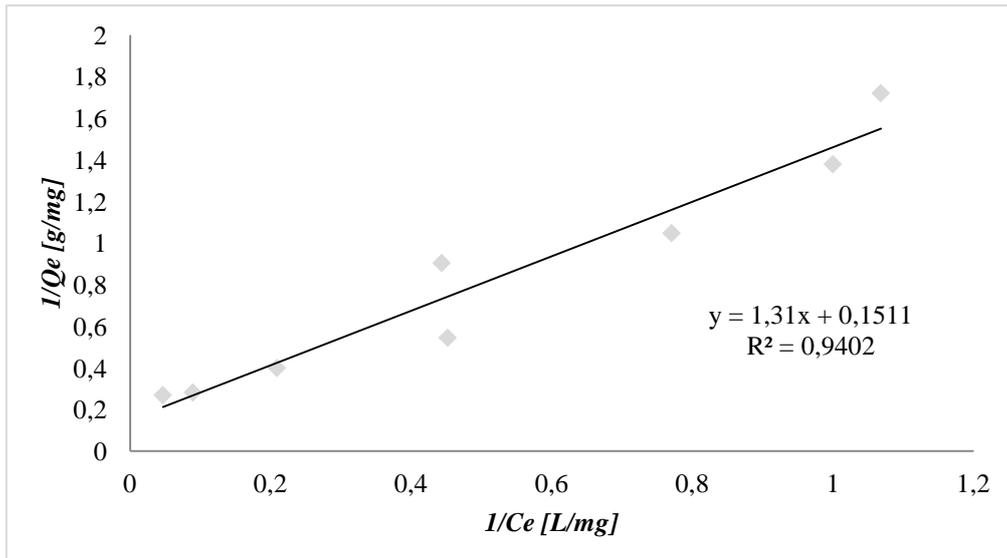


Figure 38: Isotherme d'adsorption de Langmuir du bleu Maxilon sur l'amidon

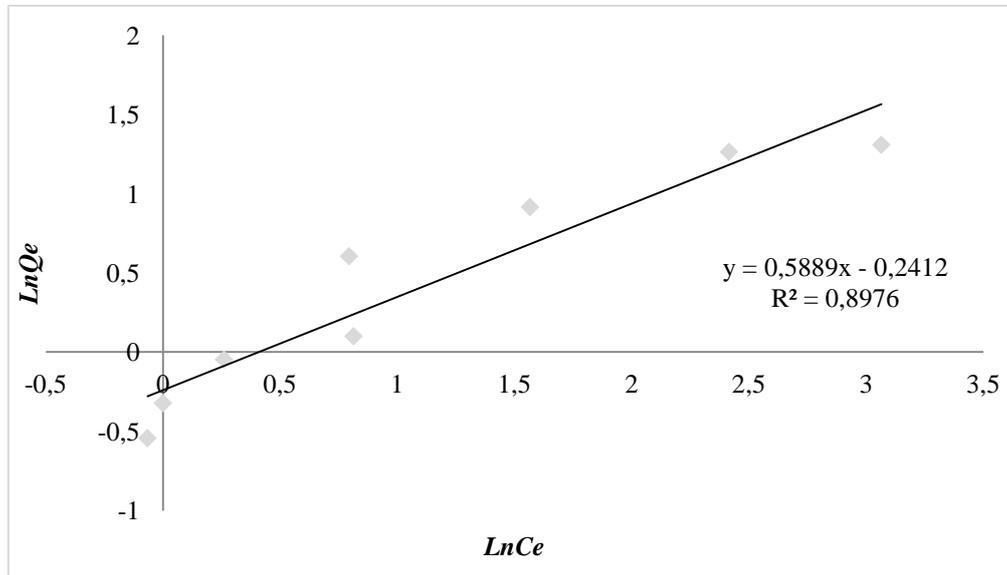


Figure 39: Isotherme d'adsorption de Freundlich du bleu Maxilon sur l'amidon

D'après le tableau 6, le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption du rouge Maxilon sur l'amidon avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.98 et une capacité d'adsorption ultime $Q_{\max}=28.5714\text{mg/g}$. La constante $b=0.0284$ est adimensionnelle et renseigne sur l'affinité du rouge Maxilon GRL pour l'amidon de pomme de terre. On peut également calculer pour le modèle de Langmuir un autre paramètre qui est le facteur de séparation dont la valeur est de 0.663 pour le rouge Maxilon.

Le modèle de Freundlich représente moins bien cette adsorption avec un R^2 de 0.91. La valeur de n de 1.1185, suggère une adsorption favorable. En effet pour $n > 1$ l'adsorption est favorable et pour $n < 1$ elle est défavorable.

La même constatation peut être faite pour l'adsorption du bleu Maxilon. En effet, le modèle de Langmuir s'applique parfaitement bien, à l'adsorption du BM sur l'amidon avec un R^2 de 0.94 et une capacité d'adsorption ultime de 6.6181 mg/g.

De même l'équilibre d'adsorption de BM sur l'amidon est moins bien représenté par l'isotherme de Freundlich avec un R^2 de 0.90. L'adsorption est toujours favorable avec un coefficient $n = 1.7$.

Tableau 6: Les paramètres de Langmuir et Freundlich du rouge et du bleu Maxilon sur amidon

	Rouge Maxilon GRL		Bleu Maxilon GRL	
Modèle de Langmuir	$R^2=0,9763$	$Q_{max}=28,5714 \text{ mg/g}$	$R^2=0,9402$	$Q_{max}=6,6225 \text{ mg/g}$
		$b=0,0284$		$b=0,1153$
Modèle de Freundlich	$R^2=0,905$	$n=1,1185$	$R^2=0,8976$	$n=1,7$
		$K_F=0.663$		$K_F=0,7858$

3.4 Cinétique d'adsorption du RM et BM sur charbon actif :

3.4.1 Adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif :

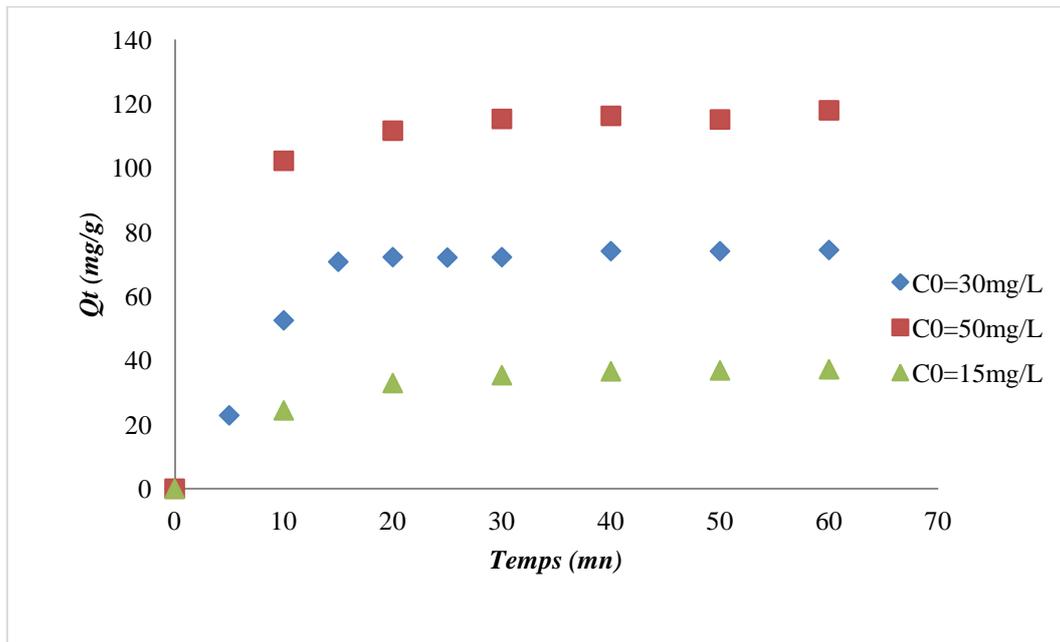


Figure 40: Cinétique d'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif

Les cinétiques présentent des allures similaires pour les trois concentrations 15, 30 et 50mg/L. On distingue deux phases. La première durant le premier quart d'heure, durant laquelle est adsorbée près de 90% de la quantité à l'équilibre. La seconde est de pente bien moindre. L'équilibre est atteint après 45 minutes environ.

L'allure de ces cinétiques est celle qui correspond au groupe L et qui traduit une saturation progressive de la surface adsorbante.

On applique les trois modèles cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et enfin, de diffusion intra particulaire.

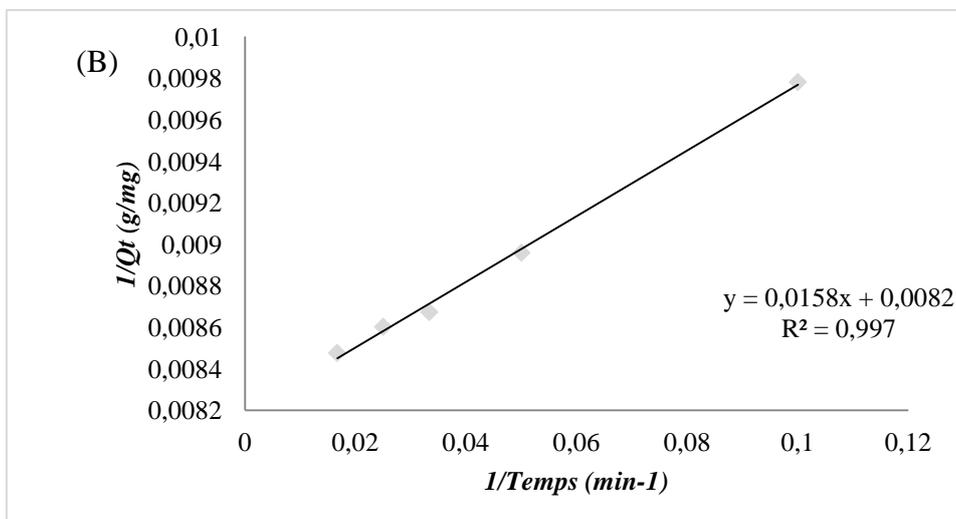
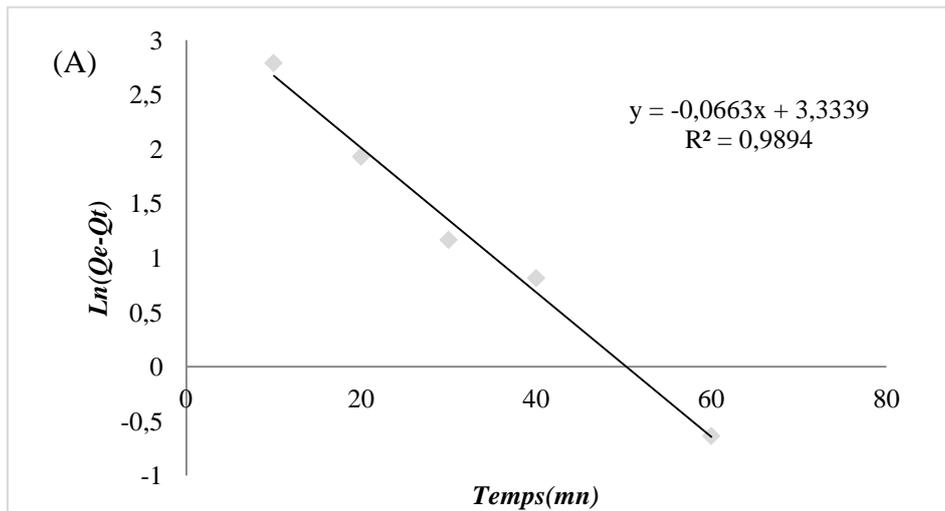


Figure 41: Cinétique de (A) pseudo premier ordre et (B) second ordre relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif

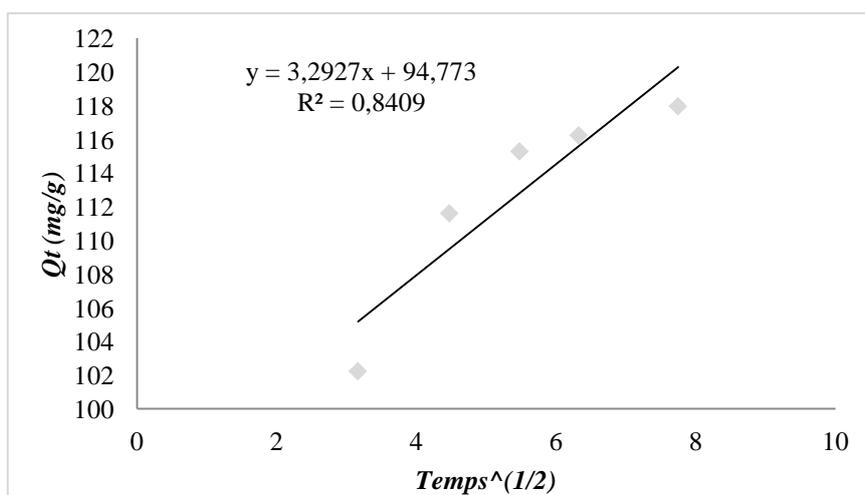


Figure 42: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du rouge Maxilon sur le charbon actif

3.4.2 Adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif:

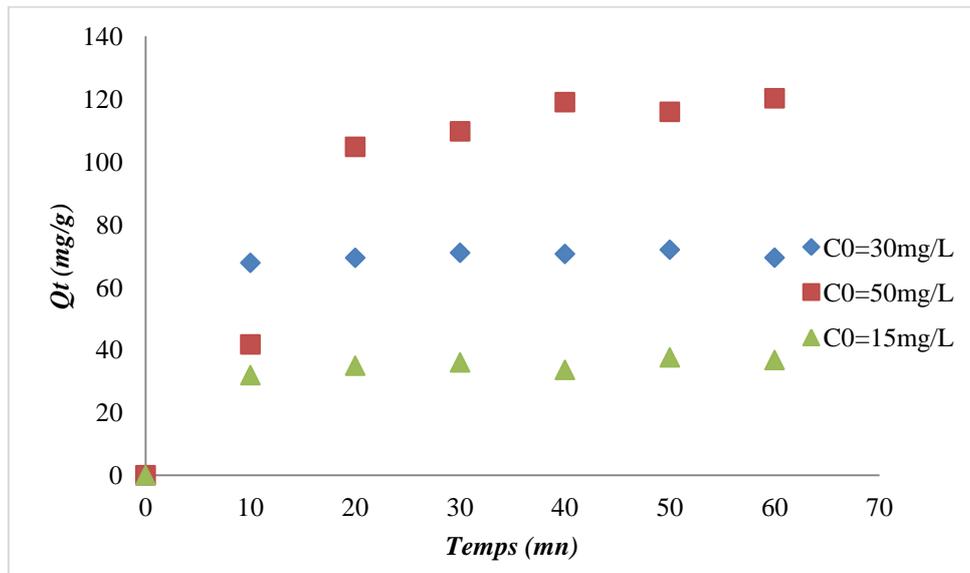
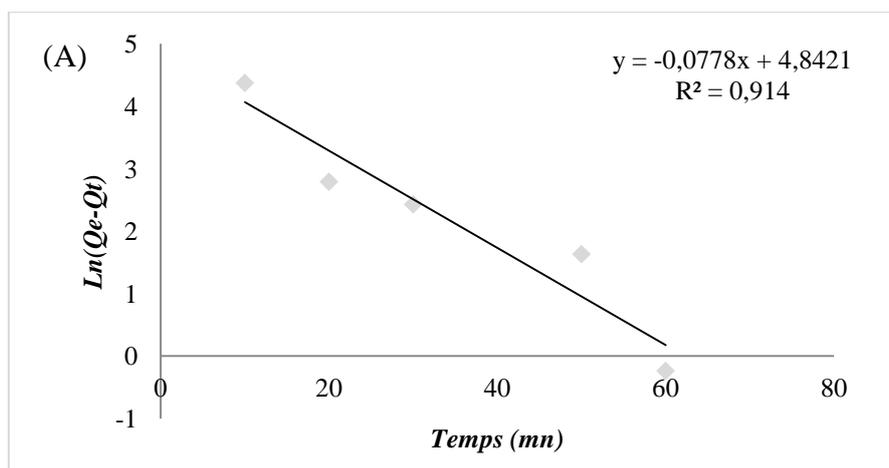


Figure 43: Cinétique d'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif

Les trois courbes ont des allures similaires, celles des cinétiques de type L. Elles présentent une phase d'adsorption rapide durant laquelle la majeure partie de la quantité limite est adsorbée puis, une phase plus lente. L'équilibre est atteint au bout de 45 minutes environ.

L'application des modèles cinétiques donne les résultats illustrés par les figures 44 et 45 :



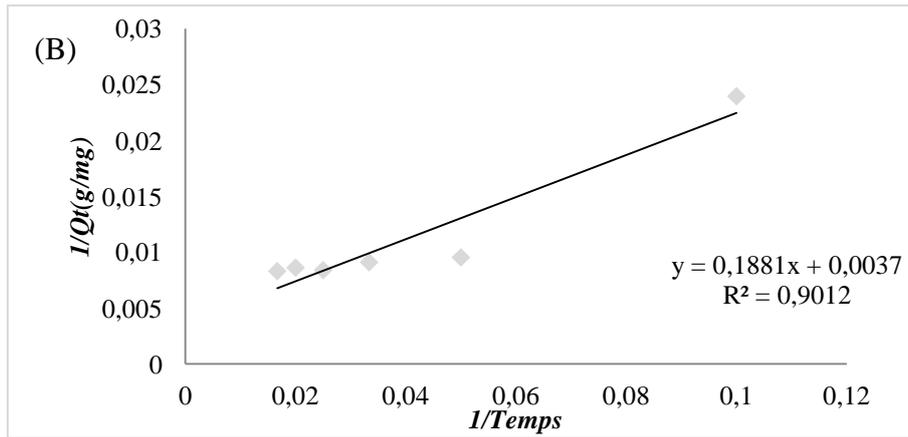


Figure 44: Cinétique de (A) pseudo premier ordre et (B) second ordre relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif

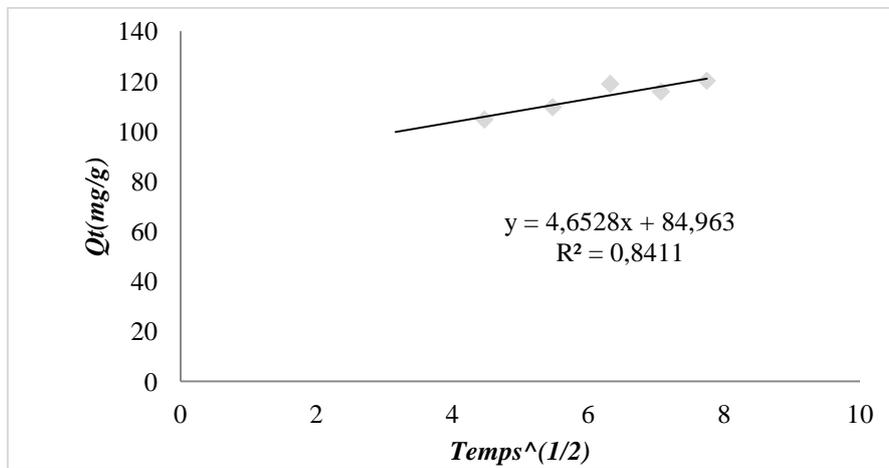


Figure 45: Courbe de Morris-weber relative à l'adsorption du bleu Maxilon sur le charbon actif

L'ensemble des valeurs relatives au pseudo premier ordre et pseudo second ordre, sont regroupées dans le tableau 7 :

Tableau 7: Paramètre de cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour d'adsorption du RM et BM sur le charbon actif

	<i>Pseudo premier ordre</i>			<i>Pseudo second ordre</i>		
	R^2	K_1	q_e	R^2	K_2	H
RM sur charbon	0,9894	0,066	28,0223	0,997	0,0043	66,6667
BM sur charbon	0,914	0,078	127,2304	0,9012	0,00004	5,4945

Tableau 8: Paramètre de cinétiques de la diffusion intra particulaire pour l' d'adsorption du RM et BM sur le charbon actif

	Intra particulaire		
	R ²	K _i	C
RM sur charbon	0,84	3,262	94,77
BM sur charbon	0,8411	4,599	85,4

Le modèle de diffusion intra particulaire ne parvient pas à fournir des coefficients de corrélation satisfaisant et ne peut donc pas modéliser l'adsorption du bleu Maxilon sur l'amidon de pomme de terre.

3.5 Types et modélisations des isothermes d'adsorption des deux colorants sur charbon actif :

3.5.1 Isothermes d'adsorption :

Les mêmes essais que ceux réalisés sur l'amidon, ont été réalisés sur le charbon actif. Les expériences de variation de masse permettent de tracer les isothermes illustrées par les figures 46 et 47.

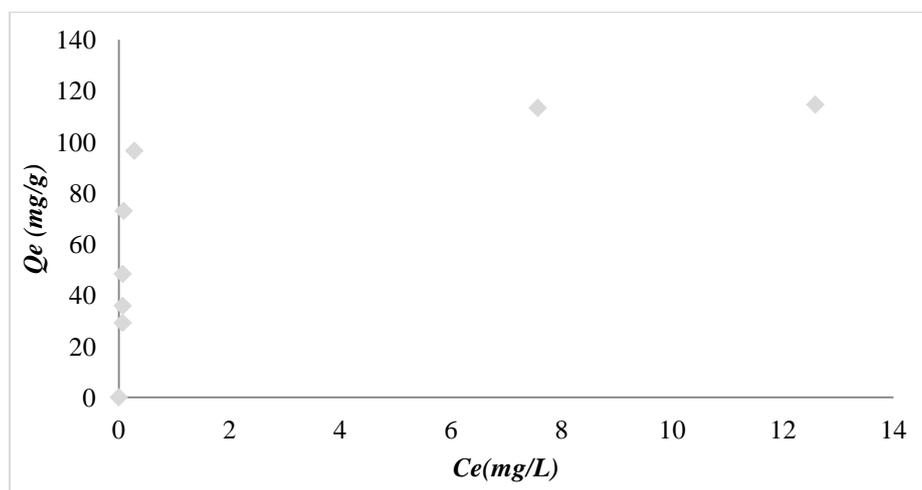


Figure 46: Isotherme d'adsorption du rouge Maxilon sur charbon actif

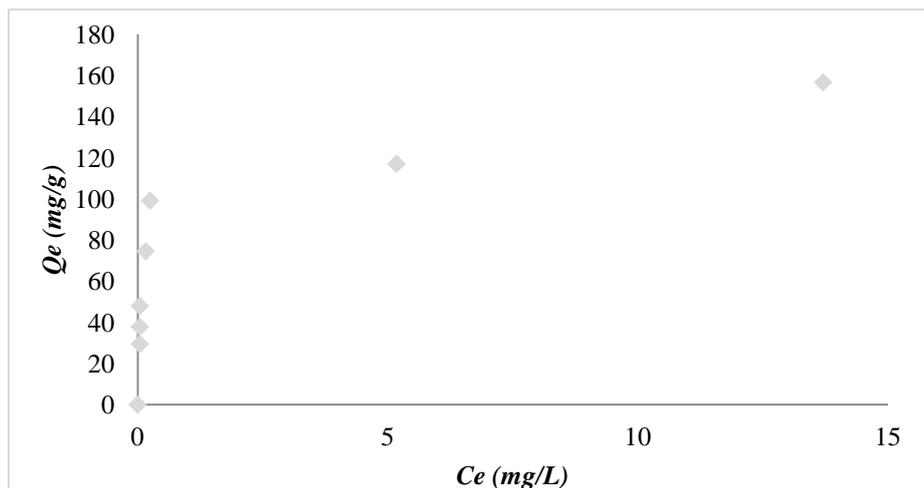


Figure 47: Isotherme d'adsorption du bleu Maxilon sur charbon actif

Ces isothermes ont des allures telles, que l'on distingue nettement deux phases. Une première de pente importante, durant laquelle est adsorbée presque la totalité de la quantité adsorbée à l'équilibre. Une deuxième de pente très faible et qui constitue un plateau d'adsorption. Ces isothermes sont donc de type H.

3.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'application de ce modèle aux données d'adsorption permettent de tracer les courbes 48, 49, 50 et 51 :

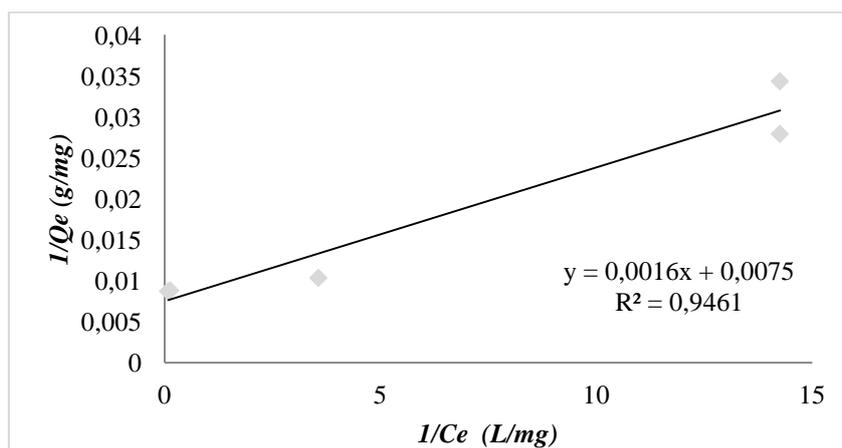


Figure 48: Isotherme d'adsorption de Langmuir du rouge Maxilon sur le charbon actif

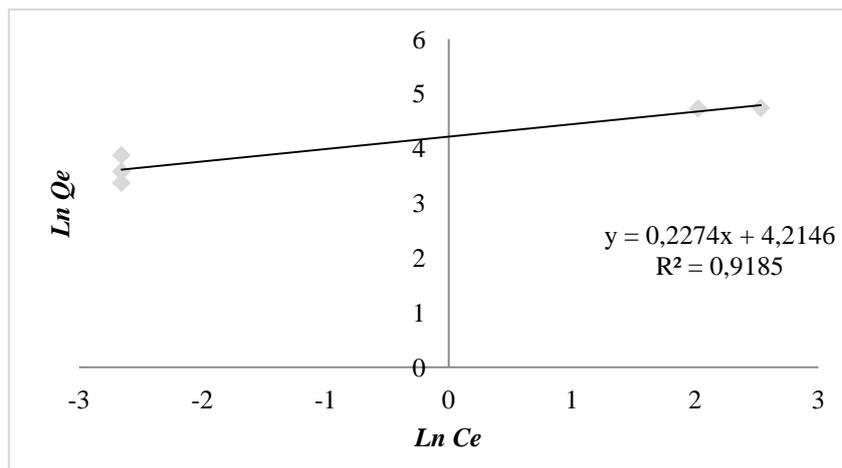


Figure 49: Isotherme d'adsorption de Freundlich du rouge Maxilon sur le charbon actif

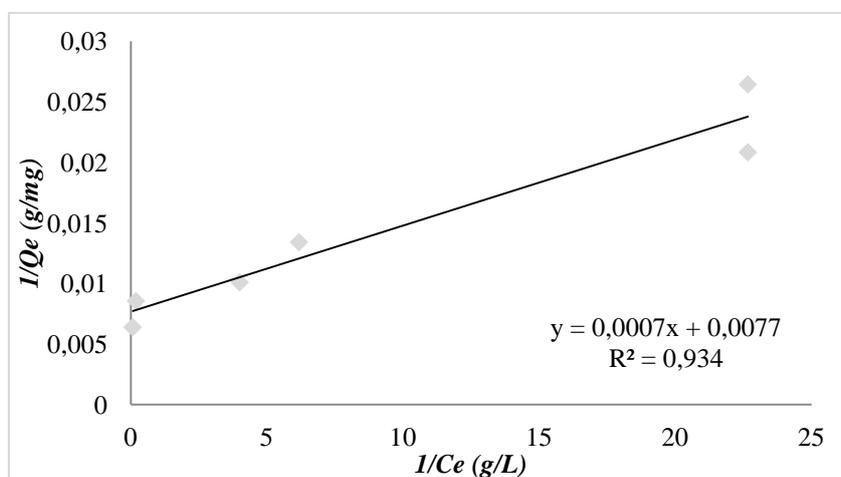


Figure 50: Isotherme d'adsorption de Langmuir du bleu Maxilon sur le charbon actif

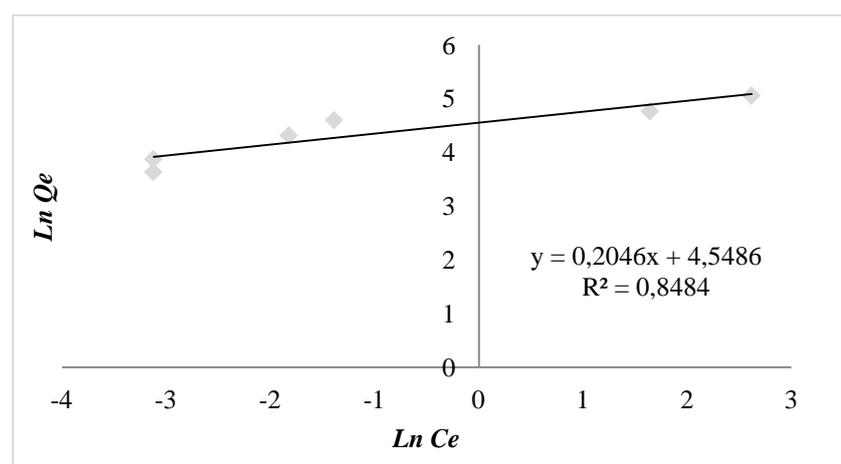


Figure 51: Isotherme d'adsorption de Freundlich du bleu Maxilon sur le charbon actif

Le modèle de Langmuir offre des coefficients de corrélation meilleurs que celui de Freundlich pour les deux colorants. Pour le rouge Maxilon, la capacité d'adsorption ultime $Q_{max} = 133.33$ mg/g et la constante adimensionnelle $b=4.68$ renseigne sur l'affinité du rouge Maxilon pour charbon actif. Pour le bleu Maxilon, la capacité d'adsorption maximale est de 129.87mg/g. Le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'équilibre d'adsorption.

Tableau 9: Les paramètres de Langmuir et Freundlich du RM et BM sur charbon actif

	Rouge Maxilon GRL		Bleu Maxilon GRL	
Modèle de Langmuir	$R^2=0,9461$	$Q_{max}=133,333$ mg/g	$R^2=0,934$	$Q_{max}=129,8701$ mg/g
		$b=4,6875$		
Modèle de Freundlich	$R^2=0,918$	$n=4,4053$	$R^2=0,848$	$n=4,902$
		$K_F=67,6265$		

Nous notons que des écarts importants dans les capacités d'adsorption des deux matériaux testés, aussi bien d'après la constante de Langmuir (q_m) que d'après la constante de Freundlich (K_f). Les capacités d'adsorption du charbon actif sont plus élevées que celles de l'amidon. D'autre part, les cinétiques de l'amidon et du charbon suivent une cinétique de pseudo – second ordre pour les deux colorants.

***Conclusion et
perspectives***

Cette étude s'inscrit dans une logique de développement durable des industries, en se proposant d'étudier les paramètres nécessaires à la description du phénomène d'adsorption de deux colorants basiques : le rouge et le bleu Maxilon, sur de l'amidon.

L'influence de paramètres tels que le temps de contact, la concentration d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation, la température et la concentration initial du colorant, a été étudiée. Il en ressort que l'adsorption sur amidon est liée à plusieurs paramètres relatifs au milieu.

À la lumière de cette étude en batch, nous constatons que l'élimination par l'amidon des deux colorants étudiés, est nettement meilleure à pH basique. En effet, en faisant varier le pH de 1 à 11 les taux d'élimination passent de 26.72% à 82.75% pour le RM et de 8.86% à 90% pour le BM.

Une concentration de 10g/L assure une épuration optimale au temps d'équilibre. Ce dernier est de 3 heures indépendamment du colorant et de sa concentration initiale. L'étude cinétique montre que l'adsorption de nos colorants sur amidon suit une loi de pseudo second ordre.

Le tracé des isothermes montre que le modèle de Langmuir décrit fidèlement l'adsorption des deux colorants utilisés sur chacun des supports, l'amidon et le charbon. Selon ce modèle, les capacités d'adsorption maximales sont de 28,57mg/g pour le RM et 6,62mg/g pour le BM sur l'amidon, et 133,33mg/g pour RM et 129,87mg/g pour le BM sur charbon actif.

Si les performances brutes de l'amidon, sont inférieures à celles du charbon actif, cet écart est à pondérer. En effet outre les avantages écologiques évidents que peut présenter un matériau biodégradable comme l'amidon, son coût de production à l'échelle industrielle, serait nettement inférieur à celui du charbon actif.

D'autre part, l'amidon bénéficie d'un potentiel de progression conséquent. En effet, si le présent travail a porté sur l'amidon natif, il est intéressant de mener des études similaires sur des amidons modifiés chimiquement. De plus et en raison de la sélectivité du phénomène d'adsorption, il serait pertinent de se pencher sur les performances des amidons natifs et modifiés, vis-à-vis d'autres classes de colorants.

Au regard des résultats obtenus, il est possible de considérer les amidons d'une manière générale et ceux extraits de pomme de terre en particulier, comme une probable alternative aux adsorbants actuellement disponibles.

Références bibliographiques :

- [1] CAR/PP, «2002».
- [2] I. Brossard, Technologie des Textiles, Paris, 1997.
- [3] D. Sophie, «Les emballages biodégradables,» *Fiche technique emballage*, 2004.
- [4] D. French, Organization of Starch Granules, 1984.
- [5] J. M. Williams, Starch and its Derivatives, 1968.
- [6] T. J. Schoh, Carbohydrate Chemistry, New York, 1945.
- [7] D. French, Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules, 1972.
- [8] P. A. Seib, Wheat starch: isolation, structure and properties, 1994.
- [9] C. G. W. Banks, Starch and its Components, 1975.
- [10] C. M. P. Colonna, Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components, 1984.
- [11] E. V. S. S. De Baets, Biopolymers Biology Chemistry Biotechnology Applications. Polysaccharides II, 2002.
- [12] C. Biliaderis, Structures and phase transitions of starch polymers, 1998.
- [13] P. C. P. B. A. Buléon, Starch granule: structure and biosynthesis, 1998.
- [14] T. K. W. R. Morrison, Methods in Plant Biochemistry, 1990.
- [15] J. S. K. M. John, Iodine Maltosaccharine Complexes: Relation between Chain Length and Colour, 1983.
- [16] H. S. J. E. S. J. Huang, Characterization of differently sized granule fraction of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl acetate, 2007.
- [17] J. Blanshard, Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato., Nottingham, 2007.
- [18] J. M. C. C. R. & G. A. Robin, Lintnerized Starches Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch, 1974.

- [19]R. J.P., Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique et enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine, Paris, 1976.
- [20]P. C. A. Buleon, « Structure et transition de phase des amidons,» *Revue de l'institut nationale de la recherche botanique*, Vols. %1 sur %21 - 7, 2004.
- [21]D. Djabali, immobilisation de la 5-amylase (de source : aspergillus oryzae) sur un polysaccharide biodégradable: Amidon de pomme de terre locale, Thèse de doctorat d'état, 2007.
- [22]P. C. A. Buleon, «Structure et transition de phase des amidons,» *Revue de l'institut nationale de la recherche agronomique*, Vols. %1 sur %21 - 7, 2004.
- [23]V. C. C. V. M. Capon, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes: Culture et technique, 1999.
- [24]Z. C. J. L. Zhenwang L., «15th World Conference On Non Destructive Testing,» 2000.
- [25]J. S. R. Perrin., Chimie industrielle, Paris, 1995.
- [26]Danish Environmental Protection Agency, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [27]P. J. A. K. C. Bauer, Photochem. Photobiol, 2001.
- [28]M. V. M. Stolte, Acta Endosc, 2001.
- [29]H. D. A. J. O. C.F.I. Jabs, Gynecol, 2001.
- [30]R. P. E. H. S. Moncada, Pharmacol, 1991.
- [31]A. Colin, Chimie organique, Paris, 1970.
- [32]G. D. T. M. C. G. D. K. E.R. Nestmann, Cancer Research, 1979.
- [33]X. R. N. Rosenberg, «Rhinite et asthme professionnels aux colorants,» *Document pour le médecin de travail*, vol. 34, 1988.
- [34]M. Hedyatullah, Les colorants synthétiques, 1976.
- [35]J. S. R. Perrin., Chimie industrielle, Paris, 1995.
- [36]R. E. T. N. M. J.-D. T. T. J.A. Hawkins., Veterinar Parasitology, 1985.
- [37]P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, 1995.
- [38]F. Edeline, L'épuration physico-chimique, theorie et technologie de l'eau, Liege: Cebedoc SPRL, 1998.

- [39]F. C.-M. D. F.-J. C. M.-C. R. Urbago-Perez, «Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 92, 2006.
- [40]N. Naib, Etude du procede d'adsorption du phenol sur charbon actif a base de grignon d'olive, modelisation par les plans d'experience, Boumerdes: Universite M'hamed Bougara, 2006.
- [41]W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Liege: Cebedoc SPRL, 1996.
- [42]C. Cardot, Genie de l'environnement, les traitements de l'eau, procedes physico-chimiques et biologiques, cours et problemes resolus, Editions Ellipses, 1999.
- [43]S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, 1898.
- [44]D. W. C. F. S.Y. Quek, «The use of sago waste for the sorption of lead and copper,» *Water SA*, vol. 24, n° 13, 1998.
- [45]S. M. H. M. B. S. I. M. Akhtar, «Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions,» *Chemosphere*, Vols. 1 sur 21829 - 1838, n° 166, 2007.
- [46]K. P. T. Sarvinder Singh, «Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina,» *Separation and purification technology*, vol. 36, n° 12, pp. 139-147, 2004.
- [47]C. S. D. H. A. Giles, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, 1974.
- [48]J. Tóth, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, 1995.
- [49]J. Pignatello, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, 2000.
- [50]S. P. M. G. M. Karimi-Lotfabad, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, 1996.
- [51]R. Desjardins, Traitement des eaux, 2ème édition, Montreal, 1997.
- [52]I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, 1918.
- [53]Ennoblement: Analyse d'un dossier et rédaction d'un mode opératoire, 2008.

- [54]N. Boudries, Contribution à la caractérisation physicochimique et à l'hydrolyse d'amidon de sorgho et de mil chandelle, cultivés au sud de l'Algérie, Thèse de doctorat, 2010.
- [55]S. B. Annou, Aptitudes technologiques de quelques variétés de blé dur local: interaction amidon-proéine, Thèse de magister, 2002/2003.
- [56]R. H. L. Jayakody, Studies on tuber root starches: Structure and physicochemical properties of Innala (*Solenostemon Rotundifolius*) starches grown in Sri Lanka, vol. 38, Food Research International, 2006, pp. 615 - 629.
- [57]E. D. D. Bertrand, La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Paris: Lavoisier, 2006.
- [58]E. D. R. J. E.D.P De Robertis, Biologie cellulaire et moléculaire, vol. 175, Paris: Les presses de l'université Laval, Québec, 1948.
- [59]A. H. S. S. Y. Koriche, «Modélisation de la méthode d'extraction du biopolymère amidon: Application à l'adsorption des ions métalliques,» *Revue des énergies renouvelables*, Vols. 1 sur 2157 - 163, 2008.
- [60]J.-I. Wertz, L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché, Document Valbiom - Gembloux Agro Bio Tech, 2011.

ملخص:

عمليات معالجة النفايات السائلة الملونة عن طريق الامتزاز هي الأكثر شهرة لأنه يسمح لتركيز الملوثات بفعالية وبسيطة لتنفيذ.

هذا العمل يساهم في دراسة الأجهزة الماصة بديلة، ألا وهي البوليمر الحيوي: نشا.

وقد أظهرت الدراسة من المعلمات التي تؤثر على امتصاص والنمذجة الحركية ومعزولة، أن النشا والصفات هامة مقارنة مع الكربون المنشط.

كلمات البحث: الامتزاز، البوليمر الحيوي، والنشا، والكربون المنشط، نماذج

Résumé:

Les procédés de traitement des effluents colorés par adsorption sont les plus répandus car ils permettent de concentrer le polluant efficacement et sont simples à mettre en œuvre.

Ce travail contribue à l'étude d'adsorbants alternatifs, en l'occurrence, un biopolymère : l'amidon.

L'étude des paramètres influençant l'adsorption, ainsi que la modélisation des cinétiques et des isothermes, a montré que l'amidon possède des qualités appréciables, comparativement au charbon actif.

Mots clés : Adsorption, Biopolymère, Amidon, Charbon Actif, Modèles

Abstract:

Treatment processes of adsorption colored effluents are most spread because they can effectively concentrate the pollutants and are simple to implement.

This work contributes to the study of alternative adsorbents, namely, a biopolymer: starch.

The study of the parameters influencing the adsorption and kinetic modeling and insulated, has shown that the starch has significant qualities compared to activated carbon.

Keywords: Adsorption, biopolymer, starch, Activated Carbon, Models

