



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MÉMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

*Spécialité : Chimie Macromoléculaire*

Par :

**Mlle MEZOUDJI Salima**

Sur le thème

---

## **Modification de l'amidon par un monomère organique, caractérisations et applications**

---

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

M <sup>f</sup> MDJAHED KOUIDER	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M BENHACHEM Fatima Zohra	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
M MANSRI Asma	Maitre de conférences B	Université de Tlemcen	Encadreuse
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Co-encadreur

*Laboratoire Matériaux et Structures (LMS)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

“ Le savoir que l’on ne complète pas chaque jour  
diminue tous les jours “

*REMERCIEMENTS*

*Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force et la santé qu'il m'a donnée pour faire ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bekr-Belkaid Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli. Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux personnes que j'y ai rencontrées.*

*J'adresse une attention particulière à mon encadreur Mme Asma .MANSRI Maitre Conférence B qui a été mon guide à travers ce travail, ses conseils et le temps précieux qu'il m'a accordé ont permis à cette recherche de prendre forme*

*J'adresse un sincère remerciement à mon Co-encadreur Mr. B .Bouras Maitre Conférence A pour ses conseils, leurs aides, leur soutien moral et leurs encouragements.*

*J'adresse un sincère remerciement à Mme Fatima Zohra BENHACHEM, Maitre Conférence B pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je suis très reconnaissant aux membres de l'équipe de formation de Messieurs A. MANSRI, L. TENNOUGA, K.I. BENABADJI, K. MEDJAHED pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements. J'adresse un sincère Merci résultant de deux années riches en enseignement.*

*Mes remerciements s'adressent également aussi aux doctorants à B. HANANE, B. WASSILA, B. AHMED, T. HOUCINE, B. ZAKARYA, qui nous ont fait comprendre qu'on est une grande famille.*

*Mes remerciements vont également à tous mes camarades, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail à L. ABDELLIA, M.ZEYNEB, L. HANANE, D. FERIEL, M.B. SANAA, M. LEILA, Y. FATIMA, B. FOUZIA, B. ALI, Qu'ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période. A ma famille pour leur présence et leur soutien, à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.*

*Un grand merci aux personnes les plus proches de mon cœur H. MOHAMED et M. NOUR-EL-HOUDA pour leurs encouragements et leur soutien.*

***Je dédie ce travail à ... ✍***

### ***A ma très chère mère***

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

### ***A mon très cher Grand-Père***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

### ***A ma très chère grand-mère***

*Ma chère grand-mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer L'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

### ***A mes très chères tantes, Wahiba, Wafaa, Amara, Nora et oncle Mohamed***

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

***Salima...***

## **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>2</b>

### **CHAPITRE I :SYNTHESE BIBIOGRAPHIQUE**

#### **PARTIE I : RAPPEL BIBIOGRAPHIQUE SUR L'AMIDON**

I.1.	Définition de l'amidon.....	5
I.2.	Composition de l'amidon .....	6
I.2.1.	L'amylose .....	7
I.2.2.	L'amylopectine.....	7
I.3.	Propriétés de l'amidon.....	9
I.3.1.	Propriétés chimiques.....	9
I.3.2.	Propriétés physiques.....	9
I.3.3.	Propriétés hydrothermiques.....	9
I.4.	Modification de l'amidon .....	10
I.4.1.	Amidon pré-gélatinisé.....	10
I.4.2.	Les amidons cationiques.....	10
I.4.3.	L'amidon acétylé.....	11
I.4.4.	L'amidon réticulée.....	11
I.4.5.	L'amidon oxydé.....	12
I.5.	Application de l'amidon .....	12

#### **PARTIE 2 : RAPPEL BIBIOGRAPHIQUE SUR LE PHENOLE**

I.2.1.	Définition du phénol.....	12
I.2.2.	Propriétés physico-chimiques du phénol .....	13
I.2.3.	Applications.....	14

#### **PARTIE 3 : Rappel sur les colorants**

I.3.1.	Généralité sur les colorants.....	14
I.3.2.	Classification des colorants.....	15
I.3.2.1.	Classification chimique.....	16
I.3.3.	Généralité sur le bleu de méthylène.....	18
I.3.3.1.	Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylènes.....	18

I.3.3.2.	Toxicité du bleu de méthylène.....	19
I.3.4.	Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	19
I.3.4.1.	Introduction.....	19
I.3.4.2.	Types d'adsorption.....	19
I.3.4.2.1.	Adsorption physique (ou physisorption).....	20
I.3.4.2.2.	Adsorption chimique (ou chimisorption).....	20
I.3.4.3.	Mécanisme d'adsorption.....	21
I.3.4.4.	Isotherme d'adsorption.....	21
I.3.4.4.1.	Classification des isothermes d'adsorption.....	21
I.3.4.4.2.	Les modèles d'adsorption.....	23
I.3.4.4.2.1	Isotherme de Langmuir.....	23
I.3.4.4.2.2	Le modèle de Freundlich.....	24
	REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES.....	25

## **CHAPITRE II RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.1.	Spectroscopie infrarouge (IR) (FIR).....	30
II.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	31
II.3.	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	32
II.4.1.	Etude spectrophotomètre de bleu de méthylène .....	34
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36

## **CHAPITRE III : RESULTAS ET DESCUTIONS**

### **PARTIE 1 : SYNTHESE ET CARACTIRISATION DE L'AMIDON PHENYLE**

#### **Poly(S-PHE)**

III.1.1.	Introduction.....	37
III.1.2.	Synthèse de l'amidon phénylé Poly(S-Phe).....	37
III.1.2.1.	Produit et Matériel .....	37

III.1.2.2.	Mode opératoire .....	37
III.1.2.3.	Test de solubilité.....	38
III.1.3.	Caractérisation de l'amidon phénylé Poly(S-Phe).....	38
III.1.3.1.	Spectroscopie IR(FIR).....	38
III.1.3.2.	Spectroscopie UV-Visible .....	41
III.1.3.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	42

## **PARTIE 2 :APPLICATION DE L'AMIDON PHENYLE DANS LA RETENTION DES COLORANTS**

III.2.1.	Introduction .....	43
III.2.2.	Etude de l'influence de pH sur l'adsorption du colorant par le Poly- SPhe.....	43
III.2.3.	Etude de l'effet de massed'adsorbant sur l'adsorption.....	44
III.2.4.	Cinétiques d'adsorption du colorant Blue de méthylène par Poly- SPhe.....	45
III.2.4.1.	Modèle de pseudo-premier ordre .....	46
III.2.4.2.	Modèle de pseudo-deuxième ordre .....	47
III.2.5.	Etude de l'effet de concentrationsurl'adsorption .....	49
III.2.5.1.	Isothermes de Langmuir.....	51
III.2.5.2.	Isothermes de Freundlich .....	51
III.2.6.	Etude de l'effet de température.....	53
III.2.6.1	Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption .....	54
	REFERENCES BIBIOGARFIQUE .....	55
	<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	57

## **LISTE DES FIGURES**

## CHAPITRE I

### PARTIE 1

<b>FigureI.1:</b>	Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre manioc et de pois.....	5
<b>FigureI.2:</b>	la structure chimique de l'amidon. ....	7
<b>FigureI.3:</b>	La structure chimique de l'amylose.....	7
<b>FigureI.4:</b>	Structure chimique de l'amylopectine.....	8
<b>FigureI.5:</b>	Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température. ....	9
<b>FigureI.6:</b>	Acétylation de l'amidon par L'anhydride acétique en milieu alcalin.....	11
<b>FigureI.7:</b>	Réticulation de l'amidon en présence de phosphore oxytrichlorure, en milieuAlcalin et pour une température comprise entre 30 / 50°C.....	11
<b>FigureI.8:</b>	Oxydation des fonctions de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium en milieu alcalin.....	12

### PARTIE 2

<b>FigureI.2.1:</b>	structure chimique du phénol .....	12
<b>FigureI.2.2:</b>	Cristaux de phénol.....	13
<b>FigureI.2.3:</b>	Phénol liquide.....	13

### PARTIE 3

<b>FigureI.3.1:</b>	Structure chimique du bleu de méthylène.....	18
<b>FigureI.3.2:</b>	Les Etapes de l'adsorption.....	21
<b>FigureI.3.3:</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i> .....	22

## CHAPITRE II

<b>FigureII.1:</b>	Principe de la spectroscopie infrarouge.....	30
<b>FigureII.2:</b>	principe d'une thermobalance.....	31
<b>FigureII.3:</b>	Appareil SPECORD,200 PLUS.....	33
<b>FigureII.4:</b>	schéma de principe d'une spectrophotométrie à double faisceau.....	34
<b>FigureII.5:</b>	Spectre UV-Visible de bleu de méthylène, Concentration 20 mg/l, Température.....	35
<b>FigureII.6:</b>	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	36



## CHAPITRE III

### PARTIE 1

<b>FigureIII.1.1:</b>	Spectres infra-rouge de l'amidon et de l'amidon phénylé (Poly-SPhe) à des différents pourcentages.....	39
<b>FigureIII.1.2:</b>	Spectre UV-VISIBLE du Poly(S-Phe) .....	41
<b>FigureIII.1.3:</b>	Thermogramme du l'amidon et de Poly-SPhe.....	42

### PARTIE 2

<b>FigureIII.2.1:</b>	Variation du pourcentage d'adsorption du colorant en fonction du pH.....	44
<b>FigureIII.2.2:</b>	Effet de la masse de Poly(S-Phe) sur la quantité adsorbée du colorant bleu de méthylène. ....	45
<b>FigureIII.2.3:</b>	Cinétiques d'adsorption de Bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) en solution à pH= 4 .....	46
<b>FigureIII.2.4:</b>	Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de bleu de méthylène sur Poly(S-Phe) .....	47
<b>FigureIII.2.5:</b>	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) .....	48
<b>FigureIII.2.6 :</b>	Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) .....	50
<b>FigureIII.2.7 :</b>	Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) selon Langmuir.....	51
<b>FigureIII.2.8 :</b>	Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) selon Freundlich.....	51
<b>FigureIII.2.9 :</b>	L'effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le S-Phe.. .....	53
<b>FigureIII.2.10</b>	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) .....	54

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1.1 :</b>	Caractéristiques principales des amidons .....	<b>6</b>
<b>Tableau I.1.2 :</b>	Degré moyen de polymérisation (DP) des fractions amylose, amylopectine de Différents amidons.....	<b>8</b>
<b>Tableau I.2.1 :</b>	propriétés physico-chimiques du phénol.....	<b>14</b>
<b>Tableau I.3.1 :</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. ....	<b>15</b>
<b>Tableau I.3.2 :</b>	Classification chimiques des colorants .....	<b>16</b>
<b>Tableau I.3.3 :</b>	Propriétés physico-chimique des colorants étudié.....	<b>18</b>
<b>Tableau I.3.4 :</b>	principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	<b>21</b>
<b>Tableau I.3.5 :</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i> .....	<b>23</b>
<b>Tableau III.1.1:</b>	Rendement des produits.....	<b>38</b>
<b>Tableau III.1.2:</b>	Tests de solubilité des biopolymère (S-PHE) à froid et à chaud..	<b>38</b>
<b>Tableau III.1.3:</b>	Attribution des différentes bandes de vibration des biopolymère de l'amidon (Starch) et de l'amidon phénylé (Poly-SPhe).....	<b>40</b>
<b>Tableau III.1.4:</b>	Pourcentage en poids de l'amidon et de Poly(S-Phe).....	<b>42</b>
<b>Tableau III.2.1:</b>	Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre.....	<b>48</b>
<b>Tableau III.2.2:</b>	Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant.....	<b>52</b>
<b>Tableau III.2.3:</b>	Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du colorantBleu de méthylène sur S-Phe à diverses températures.....	<b>55</b>

*Introduction  
générale*

### Introduction générale

Au cours des dernières années, la pollution provenant des eaux usées devenir un problème environnemental sérieux en raison des utilisations variées de colorants [1]. L'effluent organique coloré est produit dans le textile, le papier, le plastique, le cuir, la nourriture, et industries de traitement des minéraux [2]. Les effluents des industries manufacturières et textiles sont écartés dans les rivières et les lacs, en changeant leur vie biologique [3,4]. L'élimination de ces effluents dans l'eau peut être toxique pour les organismes aquatiques [5].

Environ 10-15% des colorants sont libérés dans l'environnement pendant la fabrication et l'utilisation. Depuis certains des colorants sont dangereux, contenant des colorants pose un problème environnemental important [6,7]. De nos jours, les techniques de traitement de l'eau les plus utilisées floculation, adsorption, dégradation catalysée, filtration, méthodes électrochimiques et méthodes biologiques [8-9]. Chaque technique a ses caractéristiques, avantages et champs d'application. Parmi eux, l'adsorption est largement appliquée dans la réhabilitation les eaux usées en raison de leur efficacité d'élimination élevée et de leur commodité [10-11].

L'élimination de ces colorants peut être réalisée par adsorption, précipitation ou échange d'ions. Adsorption activée les résines de carbone et synthétiques sont les plus populaires procédé pour éliminer les polluants cationiques. Malheureusement, ces adsorbants sont des matériaux coûteux comme le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération [12]. Les processus d'adsorption donnent les meilleurs résultats ils peuvent être utilisés pour supprimer différents types de matériaux à colorier, fournissant un traitement attrayant, en particulier si des adsorbants "bon marché" sont disponibles [13].

Il est donc essentiel de traiter ces eaux usées polluées de manière efficace en termes de coût en utilisant des bio-sorbants. Les biomatériaux disponibles en grandes quantités peuvent être utilisés comme adsorbants à faible coût, car ils représentent des ressources inutilisées largement disponibles et respectueuses de l'environnement [14]. Ces biosorbants ont beaucoup avantages par rapport aux traitements conventionnels ; ils sont économiques, non toxiques pour l'environnement et répandus [15-16].

Actuellement, les recherches sont orientées vers l'étude des biopolymères, en particulier l'amidon qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés

## INTRODUCTION GENERALE

intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [17].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux à base d'amidon et pour l'étude de leurs interactions avec un colorant textile bleu de méthylène.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

**Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les données essentielles de l'amidon et du phénol, les colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques, son impact sur l'environnement et la santé, aussi une généralité sur le phénomène d'adsorption.

**Le deuxième chapitre** traite la partie expérimentale, décrira l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que l'étude de notre colorant.

**Le troisième chapitre** est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du bleu de méthylène par, une étude spectrophotométrique, et nous avons étudié l'adsorption de ce colorant sur l'amidon phényle.

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention de colorant y est décrite et discutée notamment :

1. Le pH,
2. L'influence de la masse d'amidon,
3. Les cinétiques d'adsorption en fonction du temps,
4. Les isothermes d'adsorption sur le matériau,
5. La concentration en colorant,
6. La température de la solution.

Et enfin, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] W. Kangwansupamonkon, W. Jitbunpot, S. Kiatkamjornwong, Photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation, Polym. Degrad. Stab. 95 (2010) 1894–1902

[2] J. Orthman, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, Use of anion clay hydrotalcite to remove colored organics from aqueous solutions, Sep. Purif. Technol. 31 (2003) 53–59

## INTRODUCTION GENERALE

- [3] G.M. Walker, L. Hansen, J.A. Hanna, S.J. Allen, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Res.* 37 (2003) 2081–2089.
- [4] M. Stydini, I.K. Dimitris, X.E. Verykios, Visible light induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Appl. Catal. Environ.* 47 (2004) 189–201
- [5] ] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Cloirec, Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths, *Langmuir* 16 (2000) 8404–8409
- [6] F. He, W. Hu, Y. Li, Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, *Chemosphere* 57 (2004) 293–301.
- [7] A.R. Binupriya, M. Sathishkumar, C.S. Ku, S.-I. Yun, Sequestration of reactive blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides, *Colloids Surf. B* 76 (2010) 179–185.
- [8] G. S. Simate, S. E. Iyuke, S. Ndlovu, M. Heydenrych, The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes, *Water Res.* 4(2012) 1185-1197.
- [9] N. K. Srivastava, C. B. Majumder, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 1-8.
- [10] J. Dai, H. Yan, H. Yang, R. S. Cheng, Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 240-249.
- [11] G. R. Xie, X. Q. Shang, R. F. Liu, Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution, *Carbohydr. Polym.* 84(2011)430-438.
- [12] K .Medjahed , L.Tennouga ,A Mansri ,A. Chetouani ,B. Hammouti , Desbrières, Interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study, *Res Chem. Intermed.* 11164-012-0832-2,(2012)
- [13] S.M. de Oliveira Brito, H.M.C. Andrade, L.F. Soares, R.P. de Azevedo, Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 84–92.[14] Deans JR, Dixon BG (1992) Uptake of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> by novel biopolymers. *Water Research* 26: 469-472.

## INTRODUCTION GENERALE

[15] A. Özer, G. Akaya, M. Turabik, Biosorption of acid blue 290 (AB 290) and acid blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra*, J. Hazard. Mater. 135(1–3) (2006) 355–364.

[16] A. Çelekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt, Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra*, Chem. Eng. J. 152 (2009) 139–145.

[17] T. Panswad, S. Wongchaisuwan, , Mechanisms of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. Water Science and Technology 18, 139–144,(1986)

[16] A. Çelekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt, Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra*, Chem. Eng. J. 152 (2009) 139–145.

[17] T. Panswad, S. Wongchaisuwan, , Mechanisms of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. Water Science and Technology 18, 139–144,(1986)

*Chapitre I:*  
*Synthèse*  
*bibliographique*

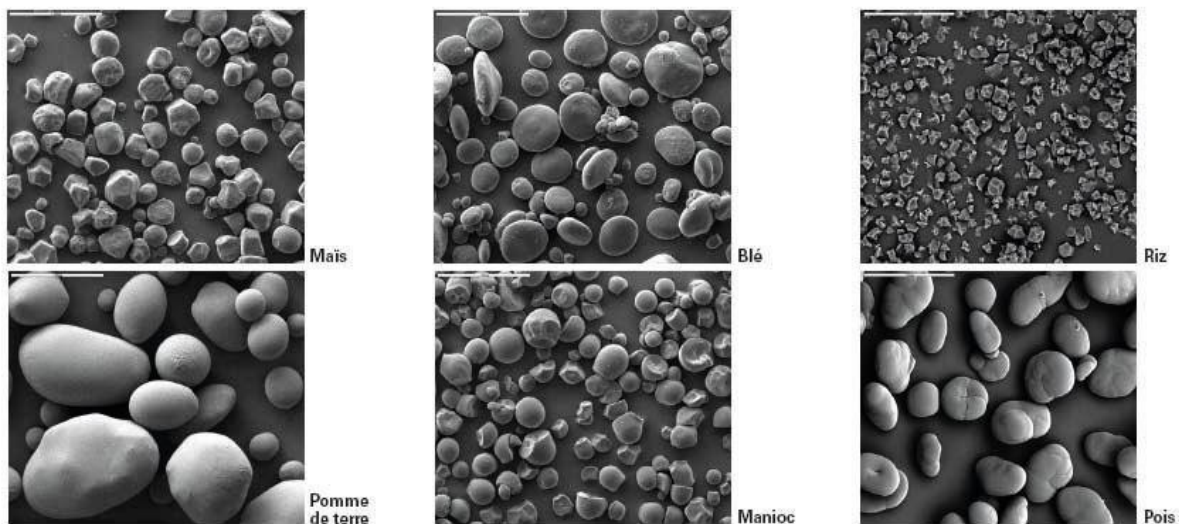


## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## PARTIE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'AMIDON

## I.1.Définition de l'amidon :

L'amidon est la réserve la plus abondant polysaccharide aux plantes. Aujourd'hui, les sources principales d'extraction d'amidon sont des tubercules, des racines et des graines, principalement du maïs, le tapioca, la pomme de terre, le blé et le riz. L'amidon peut facilement être extrait avec la haute pureté, aboutissant à une poudre blanche, insipide et inodore [1]. Il est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 à 70%), les légumineuses (25 à 50%), les tubercules (60 à 90%) et dans certains fruits [2] (FIG1). Ceux des bonnes propriétés organoleptiques le font une ressource intéressante pour des applications diversifiées (variées), non seulement dans la nourriture humaine et des aliments pour animaux, mais aussi comme matière première pour les industries non-alimentaires comme la pâte et le papier, des adhésifs. L'amidon est aussi biodégradable et peut présenter un comportement thermoplastique [1]. En 2010, l'amidon représentait 22,2% du marché mondial des emballages en bioplastique (Pierce, 2011).



**Figure I.1.1** : Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre manioc et de pois.

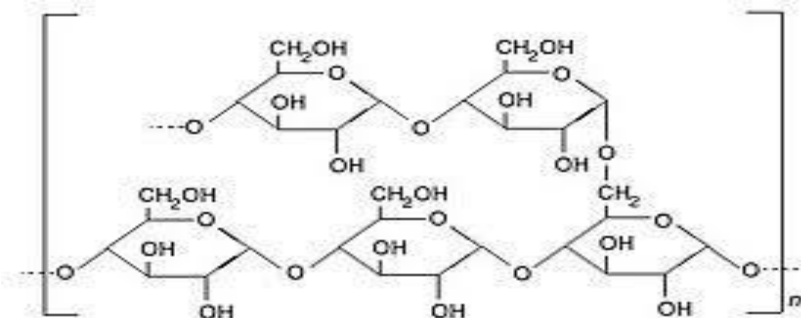
L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est employé sous forme hydrolysé [3].

**Tableau I.1.1** : Caractéristiques principales des amidons [4].

	Origine botanique	Forme	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Amylopectine (%)	Amylose (%)
Céréales	Blé	lenticulaire, rond	2 à 38	76 à 74	24 à 26
	Amylomaïs	sphérique déformé	4 à 22	30	70
	Maïs cireux	angulaire, polyédrique	5 à 25	> 99	< 1
	Maïs	angulaire, polyédrique	5 à 25	76 à 72	24 à 28
	Riz	polyédrique	3 à 8	73	17
Légumineuses	Pois	réniforme	5 à 10	65	35
Tubercules	Pomme de terre	ellipsoïdale	15 à 100	77	23
	manioc	rond, tronqué	5 à 35	83	17

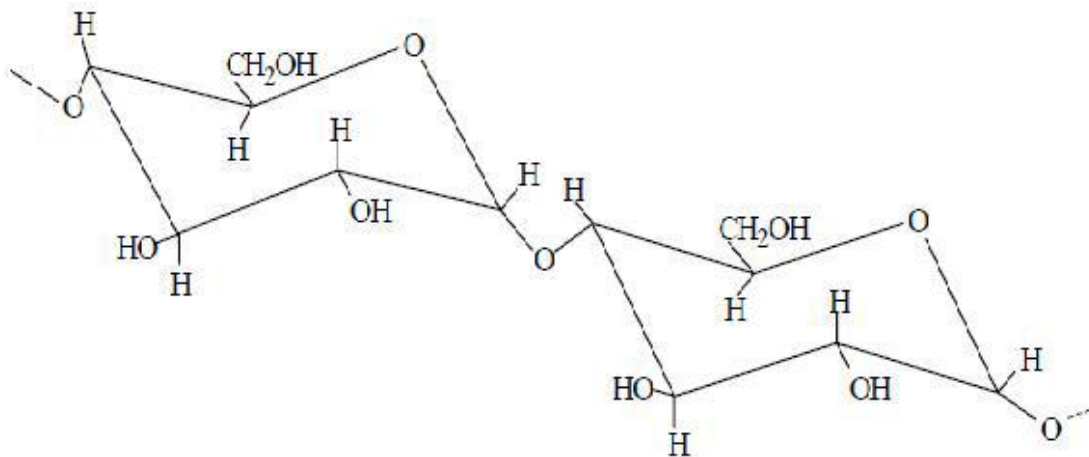
## I.2. Composition :

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

**Figure I.1.2.** la structure chimique de l'amidon.

**I.2.1 : L'amylose :**

L'amylose est une structure linéaire constituée par un enchaînement de résidus de D-glucose. L'amylose représente 20 à 30% de la masse en amidon [6]. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons  $\alpha$ -(1-6) [7]. Sa masse molaire moyenne est de  $10^5$  à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> et un degré dépolymérisation par nombre (DPn) de 324-4920 avec environ 9 à 20 points de branchements équivalents à 3-11 chaînes par molécule [8].



**Figure I.1.3.** Structure chimique de l'amylose

**I.2.2 : L'amylopectine :**

L'amylopectine (figure) est constituée de chaînes linéaires d'unités de glucose liées par des liaisons  $\alpha$ -1,4 glycosidiques et est fortement ramifiée aux positions  $\alpha$ -1,6 par de petites chaînes de glucose à des intervalles de 10 nm le long de l'axe de la molécule; il constitue entre 70 et 85% de l'amidon [9]. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre  $10^7$  et  $10^8$  g.mol<sup>-1</sup> [10]. 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 chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences Terminales. Le rapport de longues chaînes sur les courtes chaînes est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules, de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [11].

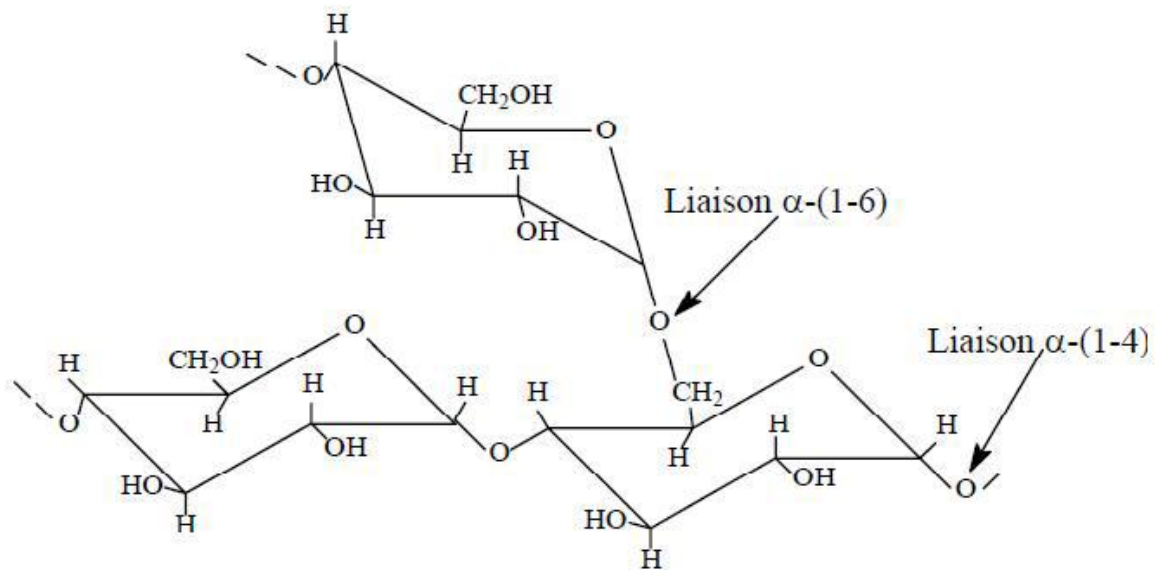


Figure I.1.4. Structure chimique de l'amylopectine

Tableau I.1.2 : Degré moyen de polymérisation (DP) des fractions amylose, amylopectine de Différents amidons [12].

Type d'amidon	Amylose	Amylopectine
Blé	1180	-
Pomme de terre	4920	9800
Maïs	990	7200
Riz	1100	13000

### I.3. Propriétés de l'amidon :

#### I.3.1 Propriétés chimiques :

Il y a trois types d'action qui sont influencée sur les amidons : chimique, thermique, enzymatique.

- ✓ Action thermique : elle change le goût et la couleur de l'amidon par dextrinisation.
- ✓ Action chimique et enzymatique : une hydrolyse partielle de l'amidon par les acides est conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une accroissement de température L'amidon peut aussi

subir l'action d'enzymes comme des enzymes animale (amylase), microbiennes ou végétales [13].

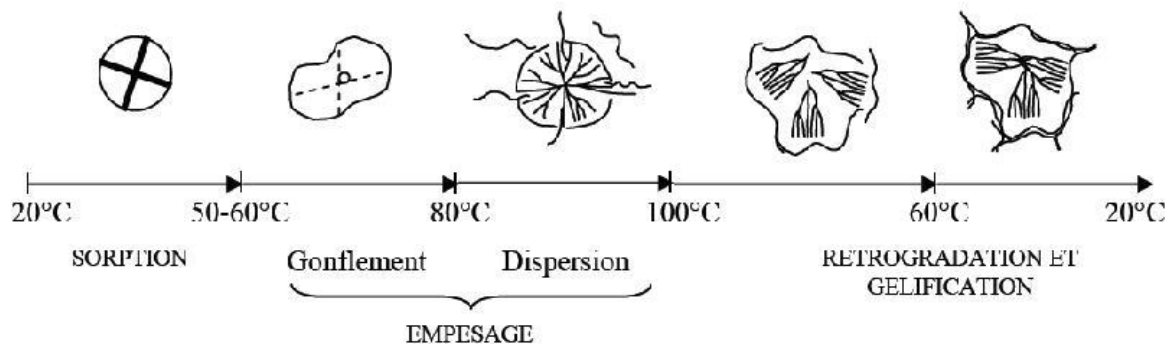
### I.3.2 Propriétés physiques :

Plusieurs facteurs physiques influencée sur les amidons tel que :

- ✓ Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme une solution colloïdale à chaud (70°C) qui épaissit en donnant un gel couramment appelé empois.
- ✓ Température de gélification : à partir de 50°C la gélification commence graduellement, elle dépend de la nature de l'amidon, de la taille des grains, de l'agitation moléculaire, et de l'eau employée [13].

### I.3.3 Propriétés hydrothermiques :

Les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau, à température ambiante. A une température supérieure à 60°C et en présence d'un excès d'eau, le grain d'amidon passe par trois états successive (fig.5) : gonflement, gélatinisation et solubilisation. C'est la rétrogradation (la formation d'un gel physique au cours du refroidissement) [3].



**Figure .I.1.5.** Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température.

## I.4 Modification de l'amidon :

### I.4.1 Amidon pré-gélatinisé :

L'amidon pré-gélatinisé (PGS) est de l'amidon qui a subi un processus de cuisson jusqu'à une gélatinisation complète et un processus de séchage simultané (ou ultérieur). Les méthodes de séchage comprennent le séchage au tambour, le séchage par pulvérisation et l'extrusion. La principale conséquence de ce traitement est la destruction de la structure granulaire, ce qui entraîne une fragmentation granulaire complète et l'absence de propriétés de biréfringence. Les principales propriétés de la SGP sont une augmentation de la capacité de gonflement, de la

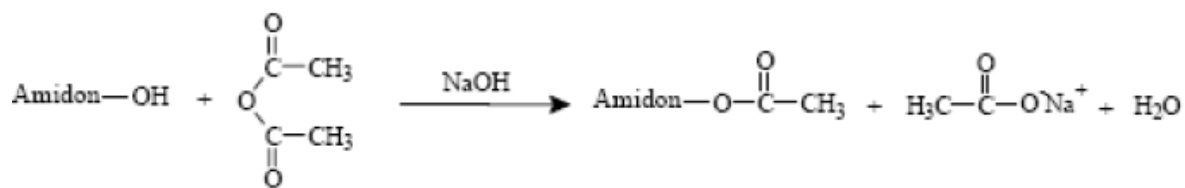
solubilité et de la dispersion de l'eau froide. La fonctionnalité du SGP dépend des conditions de cuisson, du séchage et de la source d'amidon (Ashogbon et Akintayo, 2014) [14]. Parmi les amidons physiquement modifiés, le PGS est principalement utilisé comme épaississant dans de nombreux produits instantanés, tels que les aliments pour bébés, les soupes et les desserts, en raison de sa capacité à former des pâtes et à se dissoudre dans l'eau froide. L'utilisation de SGP est préférée dans les aliments sensibles car elle ne nécessite pas de chauffage pour former une pâte (Majzoobi et al., 2011) [15].

#### **I.4.2 Les amidons cationiques :**

Les amidons cationiques sont généralement produits en faisant réagir de l'amidon avec des composés contenant des groupes ammonium tertiaire ou quaternaire, imine, amine, sulfurique ou phosphate. Les ions hydroxyle libres présents dans la molécule d'amidon natif sont couramment altérés en utilisant des monomères cationiques tels que le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (ETMAC) ou le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium (CTA) dans des procédés secs ou humides. La réaction cationique réduit la température de la pâte, augmente le pic de viscosité et entraîne divers changements dans les amidons provenant de différentes sources. Parmi les amidons modifiés, les matériaux cationiques à base d'amidon sont préférés par l'industrie textile car la charge positive introduite dans les chaînes moléculaires se conforme aux liaisons électrostatiques entre les charges négatives des fibres de cellulose (Hubbe, 2007)[16]. Il existe plusieurs applications pour les amidons cationiques (à savoir le traitement de l'eau comme floculant et comme additifs dans les produits textiles, le papier et les cosmétiques), préférés pour leur faible coût, leur excellent ajustement, leur biocompatibilité et leur dégradation rapide (Zhang, 2001) [17].

#### **I.4.3 L'amidon acétylé**

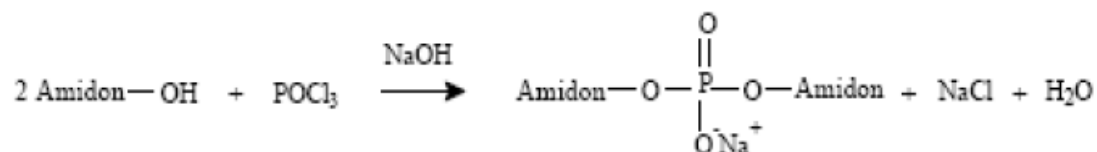
L'acétylation est une modification des molécules d'amidon polymère par l'introduction de groupes acétylés fonctionnels ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) qui réagissent avec les groupes hydroxyles libres présents dans les chaînes ramifiées du polymère d'amidon pour produire un ester spécifique (Sweedman et al., 2013 [18]). L'acétylation est la méthode de modification chimique la plus fréquente, conduisant à l'estérification native de l'amidon à l'aide de réactifs réactifs tels que l'acide acétique anhydre, l'acétate de vinyle en présence d'un catalyseur alcalin ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Wang, 2002)[19]. L'amidon acétylé augmente la capacité de gonflement et la solubilité par rapport à l'amidon natif (Berski et al., 2011) [20]. L'amidon acétylé avec un faible degré de substitution (0,01-0,2) a plusieurs applications dans des films conformes, des adhérents, des épaississants, des stabilisants, des texturants et des agents d'encapsulation (Elomaa et al., 2004) [21].



**Figure I.1.6 :** Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin

#### I.4.4 amidon réticulé :

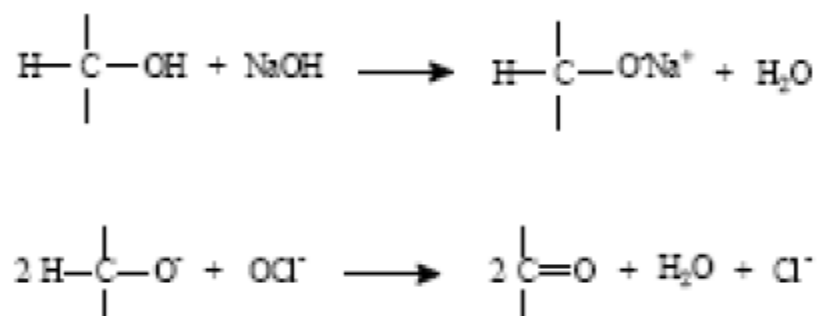
La réticulation d'un polymère se produit lorsque des chaînes linéaires ou ramifiées sont interconnectées de manière covalente et est connue comme une réticulation ou une ligature croisée. Les réactifs utilisés forment des liaisons éther ou ester avec des groupes hydroxyle dans les molécules d'amidon (Singh et al., 2007) [22]. La réticulation dans l'amidon augmente le degré de polymérisation et la masse moléculaire; les molécules d'amidon perdent leur solubilité dans l'eau et deviennent solubles dans les solvants organiques. Plusieurs agents sont utilisés pour réticuler l'amidon natif : le trimétaphosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium, l'épichlorhydrine et le chlorure de phosphoryle (POCl<sub>3</sub>). (Woo&Seib, 2002) [23].



**Figure I.1.7.** Réticulation de l'amidon en présence de phosphore oxytrichlorure, en milieu Alcalin et pour une température comprise entre 30 / 50°C

#### I.4.5 amidon oxydé :

Le traitement comprend la réaction avec un agent oxydant tel que l'hypochlorite de sodium ou le peroxyde. Ce type d'amidon est utilisé comme agent d'encollage de surface ou liant de revêtement et disponible dans différentes qualités de viscosité. Les amidons oxydés ont des longueurs de chaîne plus courtes que les amidons natifs. Il améliore la blancheur et réduit le contenu microbiologique. Les amidons oxydés sont les meilleurs épaississants pour les applications nécessitant des gels de faible rigidité. Cela améliore l'adhérence dans les pâtes et la panure [24].



**Figure I.1.8 :** Oxydation des fonctions de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium en milieu alcalin

### I.5 Application de l'amidon :

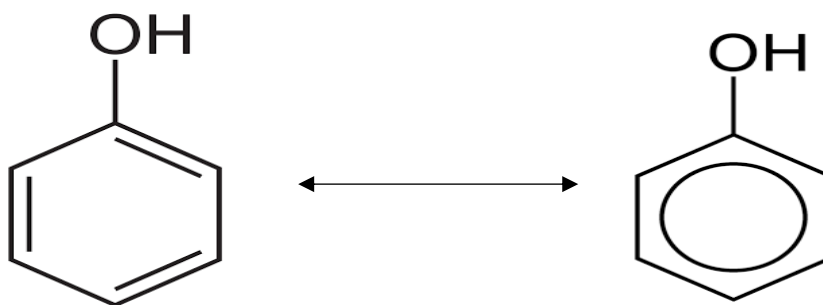
L'amidon modifié est utilisé pour un large éventail d'application comme l'extrusion, la production papetière, l'industrie pharmaceutique, la fabrication de colle et pour de nombreux produits alimentaires transformés comme les confiseries, les produits laitiers, la boulangerie, cosmétique, textile, le tissage, les produits extrudés, les pâtes et chapelure, garnitures et glaçages, viande. Dans les dernières années l'amidon est devenu une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, en tant que carburant. Néanmoins, dû à leurs valeurs nutritionnelles, les amidons sont surtout utilisés dans l'industrie agroalimentaire car ils exercent une grande influence sur la viscosité, le goût et la texture des produits dans lesquels ils sont incorporés [2].

## PARTIE 2 : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PHENOL

### I.2.1 Définition du phénol :

Le phénol est un dérivé du benzène et est le membre le plus simple du produit chimique phénolique. La molécule est constituée d'un phényle (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), lié à un groupe hydroxyle (-OH). Sa formule chimique est C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. Bien qu'ils partagent le même groupe fonctionnel avec les alcools, où le groupe -OH est attaché à un carbone aliphatique, la chimie des phénols est très différente de celle des alcools [25].





**Figure I.2.1.** : structure chimique du phénol

Le phénol (hydroxybenzène) est une substance incolore, cristalline, d'odeur caractéristique, soluble dans l'eau et les solvants organiques. Le phénol est synthétisé à l'échelle industrielle par extraction à partir du charbon goudron comme il est formé par la transformation de grandes quantités de cumène présent dans les plantes utilisées pour la production de goudron. Le phénol est également obtenu dans une réaction entre le chlorobenzène et l'hydroxyde de sodium, l'oxydation du toluène et Synthèse à partir de benzène et de propylène [26].



**Figure I.2.2.** Cristaux de phénol



**Figure I.2.3.** Phénol liquide

### I.2.2 Propriétés physico-chimiques du phénol :

Le phénol est un composé aromatique a été choisi comme un modèle de polluant organique car il contient une fonction  $-OH$  et un cycle aromatique comme de nombreux polluants organiques des eaux mais conserve une structure relativement simple. Sur le tableau suivant quelques propriétés physico-chimiques du phénol ont enregistré. [27]

**Tableau I.2.1** propriétés physico-chimiques du phénol

Propriété	Grandeur
-----------	----------

Formule moléculaire	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Masse molaire	94.11 g mol <sup>-1</sup>
Densité	1.07 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	40,5 ° C, 314 K, 105 ° F
Point d'ébullition	181,7 ° C, 455 K, 359 ° F
Solubilité dans l'eau	8,3 g / 100 ml (20 ° C)
Pression de vapeur	0,357 mm Hg à 20 ° C 2,48 mm Hg à 50 ° C 41,3 mm Hg à 100 ° C
Acidité (pKa)	9,95 (dans l'eau) 29,1 (dans l'acétonitrile)
Apparence	solide cristallin transparent

### I.2.3. APPLICATION DE PHENOL :

Le phénol est utilisé dans différentes branches de l'industrie :

- production d'alkylphénols, de crésols, de xylénols, de phénolsrésines, aniline et autres composés [26], huile, traitement du charbonet métallurgique [28]. Le phénol est également utilisé dans les pesticides, production d'explosifs, de colorants et de textiles [29]

## PARTIE 3: RAPPEL SUR LES COLORANTS :

### I.3.1 : GENERALITE SUR LES COLORANTS :

Les colorants sont une classe importante de polluants, et peuvent même être identifiés par l'œil humain. Élimination des colorants dans les ressources en eau précieuse doit être évitée, cependant, et pour cela diverses technologies de traitement sont en utilisation[30].

Les rejetsdes eaux colorés présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité[31].

De nombreuses techniques telles que l'échange d'ions, la précipitation chimique, la coagulation, l'ozonation et l'adsorption ont été développés pour éliminer ces colorants de la solution aqueuse. [30]Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellentChromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexesde métaux de transition. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [32].

**Tableau I.3.1** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

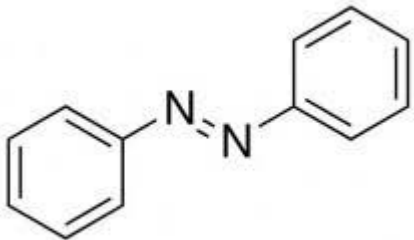
<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure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

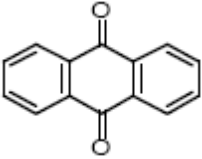
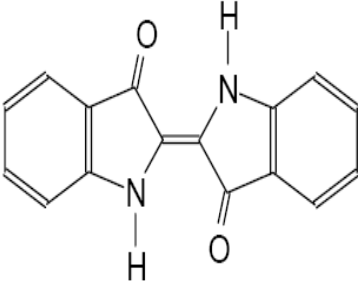
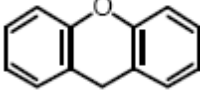
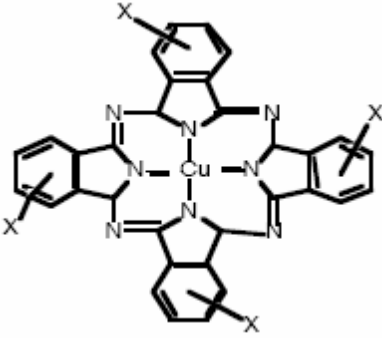
### I.3.2 Classification des colorants :

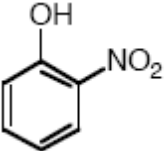
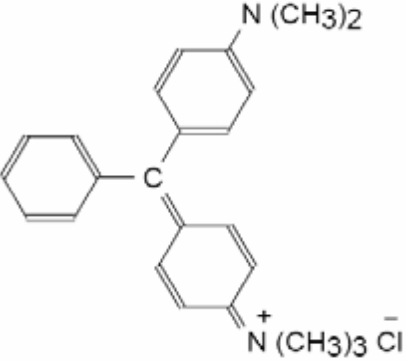
Les colorants peuvent être classifiés de plusieurs Manières, par leur application et par leur structure chimique soit organiques ou inorganiques, d'origine naturelle ou synthétique. [32]

#### I.3.2.1 Chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophore [33].

Colorants	Structures	Utilisations
<p><b>Azoïques</b> : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).</p>		<p>Teinture des fibres cellulosiques</p>

<p><b>Anthraquinoniques</b> : Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>.</p>		<p>Teinture de textile</p>
<p><b>Indigoïdes</b> : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par</p>		<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton)</p>
<p><b>Xanthènes</b> : Composés Hétérocycliques de formule C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>		<p>Teinture de textile</p>
<p>Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).</p>		<p>-colorants - pigments</p>

<p><b>Nitrés et nitrosés :</b> leur structure moléculaire est très simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)</p>		<p>Coloration de papier.</p>
<p><b>Triphénylméthanes :</b> Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique</p>		<p>- Colorants textile, - Indicateur de pH.</p>

### I.3.3. GENERALITE SUE LE BLEU DE METHYLEN :

Le bleu de méthylène (chlorure de méthylthionine) est un composé chimique aromatique hétérocyclique avec molécule formule (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, 3H<sub>2</sub>O) (Fig. 1) avec le nom chimique [3, 7-bis (Diméthylamino) –phenazathioniumchlorure de tétraméthylthionine chlorure.

Le bleu de méthylène (MB) est un colorant thiazine cationique bleu foncé à l'état oxydé alors qu'il est incolore dans sa forme réduite (bleu de leucométhylène) [34].

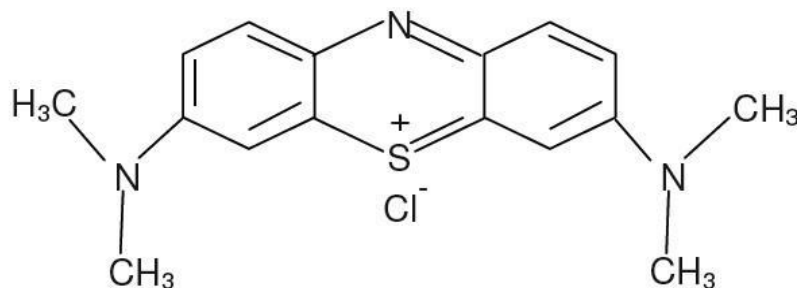


Figure. I.3.1 :Structure chimique du bleu de méthylène

## I.3.3 PROPRIÉTÉS PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ÉTUDIÉS :

<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
<b>Dénomination</b>	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraéthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
<b>Masse molaire (mg/l)</b>	319,85
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	40
<b>Ph</b>	5,9
<b>PKa</b>	3,8
<b>λ<sub>max</sub>(nm)</b>	665 où 662

## I.3.2 Toxicité du bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est utilisé chez l'homme depuis de nombreuses années, Il peut causer des douleurs thoraciques, des tremblements, une dyspnée ; des hypertensions, une anxiété, Anémie hémolytique, desquamation cutanée chez les nourrissons, Nausées, vomissements, douleurs abdominales, douleurs thoraciques, fièvre, hémolyse, Hyperpyrexie,

confusion, Hypotension, Décoloration bleutée de la peau (similaire à la cyanose) et même coloration de la peau si la dose est très élevée[35]. Le bleu de méthylène n'est pas toujours dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivant [36]. L'utilisation excessive de ce produit causera beaucoup des maladies :

- Par l'inhalation : respiration rapide et aussi l'augmentation de la fréquence

Cardiaque[36]

-Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [36]

- Par l'ingestion : nausée, confusions mentaux, transpiration Prodigieuse, cyanose et nécrose des tissus humains [37, 36,38].

### **I.3.4.Généralités sur phénomène d'adsorption**

#### **I.3.4.1. Introduction :**

L'adsorption est définie comme l'adhésion d'une espèce chimique à la surface des particules. Le physicien allemand Heinrich Kayser a inventé le terme «adsorption» en 1881. L'adsorption est un processus différent de l'absorption, dans lequel une substance diffuse dans un liquide ou un solide pour former une solution.

En adsorption, les particules de gaz ou de liquide se lient à la surface solide ou liquide que l'on appelle l'adsorbant. Les particules forment un film d'adsorbat atomique ou moléculaire [39].

#### **I.3.4.2. Types d'adsorption :**

La quantité d'énergie dégagée lors de la rétention ainsi que la nature des liaisons formées d'une molécule sur la surface d'un solide ont permis de distinguer deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique [40].

##### **I.3.4.2.1 Adsorption physique (ou physisorption) :**

Lorsque la force d'attraction existant entre l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles, les forces d'attraction de Vander Waal sont appelées adsorption physique ou physisorption. L'adsorption physique a lieu avec formation de multicouches d'adsorbat sur l'adsorbant. Il a une faible enthalpie d'adsorption, c'est-à-dire que  $\Delta H_{adsorption}$  est de 20-40KJ / mol. Il a lieu à basse température au-dessous du point d'ébullition de l'adsorbat. À mesure que la température augmente, le processus de Physisorption diminue[41].

##### **I.3.4.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption) :**

Lorsque la force d'attraction existant entre l'adsorbat et l'adsorbant sont des forces chimiques d'attraction ou de liaison chimique, le processus est appelé adsorption chimique ou

chimisorption. La chimisorption a lieu avec formation d'une seule couche d'adsorbat sur l'adsorbant. Il a une forte enthalpie d'adsorption[41]La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [42].

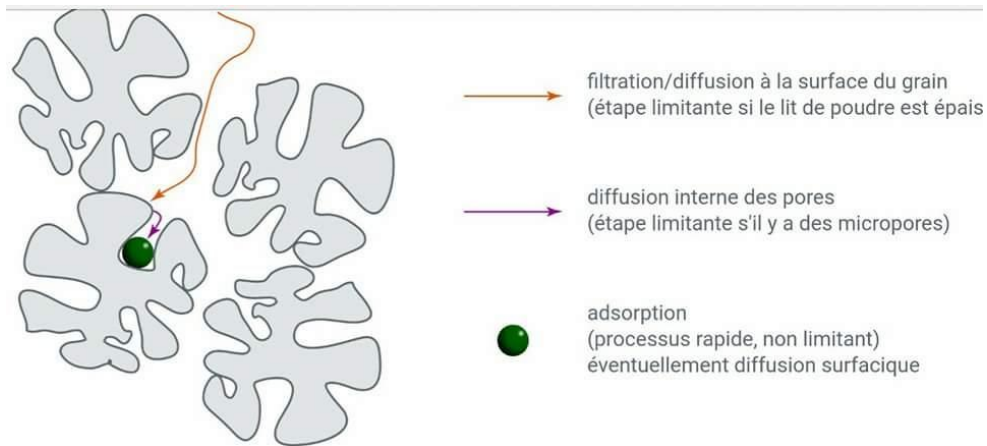
Cela peut avoir lieu à toute température. Avec les augmentations de température, la chimisorption augmente d'abord puis diminue [41]. Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

**Tableau I.3.4** : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Types de liaisons</b>	Liaison chimique	Liaison de Van der waals
<b>Température du processus</b>	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat
<b>Individualité des molécules</b>	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
<b>Désorption</b>	Difficile	Facile
<b>Cinétique</b>	Très lente	Rapide, indépendante de la Température
<b>Energie mise en jeu</b>	Elevée	Faible
<b>Type de formation</b>	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches



### I.3.4.3 Mécanisme d'adsorption :



**Figure I.3.2 :** Les Etapes de l'adsorption

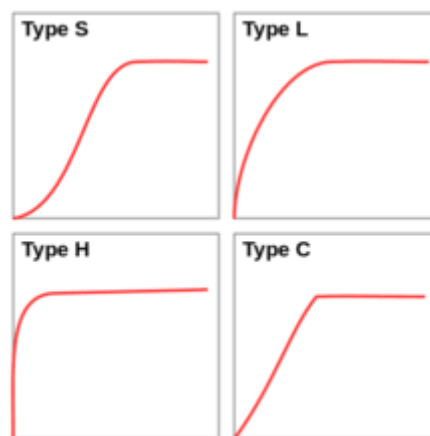
### I.3.4.4 ISOTHERME D'ADSORPTION :

Le processus d'adsorption est habituellement étudié à travers des graphes connus sous le nom d'isotherme d'adsorption. C'est le graphique entre les quantités d'adsorbat/adsorbées sur la surface de l'adsorbant et la pression à température constante. Différentes isothermes d'adsorption ont été la théorie de Freundlich, Langmuir et BET [43].

#### I.3.4.4.1 Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

**S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Illustre la forme de chaque type d'isothermes [44].



**Figure.I.3.3.** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [44].

<p><b>Classe S</b> (<math>1/n &gt; 1</math>)</p>	<p>L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption (<i>Osciz, 1982</i>)[45].</p>
<p><b>Classe L</b> (<math>1/n &lt; 1</math>)</p>	<p>Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [46].</p>
<p><b>Classe H</b> (<math>1/n \ll 1</math>)</p>	<p>La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [46]</p>
<p><b>Classe C</b> (<math>1/n = 1</math>)</p>	<p>Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [46]</p>

**I.3.4.4.2 Les modèles d'adsorption :****I.3.4.4.2.1. Isotherme de Langmuir :**

Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quelque soit le taux de recouvrement [47].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$qe = \frac{x}{m} = \frac{qm \cdot K \cdot Ce}{(1 + K \cdot Ce)}$$

Où

- **Qe** : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).
- **X** : masse de l'adsorbat adsorbés (mg).
- **m** : masse de l'adsorbant (g).
- **Qm** : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg. g<sup>-1</sup>).
- **K** : constante de Langmuir (l/mg).
- **Ce** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [48] :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{(qm \cdot K \cdot Ce)}$$

En portant 1/Q en fonction de 1/Ce on obtient une droite de pente 1/KQm et d'ordonnée à l'origine 1/Qm, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Qmet K.

La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide.

La valeur de Qm exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire [49].

- **Le modèle de Freundlich :**

En 1909, Freundlich a donné une expression empirique représentant la variation isotherme de l'adsorption d'une quantité de gaz adsorbée par la masse unitaire d'adsorbant solide avec

pression. Cette équation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Freundlich ou d'équation d'adsorption de Freundlich[50].

L'équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

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

Les valeurs du paramètre d'intensité,  $n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $n > 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Et lorsque  $n < 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [51].

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$$

En traçant  $\ln K_F$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] C.Menzel *Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences Department of Food Science Uppsala* Doctoral Thesis Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala 2014

[2] S.A.Bahrani *Modification des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon par Procédés Hydrothermiques : Contribution à l'étude des Transferts Couplés Chaleur-Masse* Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA) , 2012

[3] M.BEDREDDINE ,Hydroxyéthylamidon, synthèse, propriétés et applications, Mémoire de Master en Chimie ,2013

- [4] BULÉON (A.), COLONNA (P.), PLANCHOT (V.) et BALL (S.). – Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, p. 85-112; (1998).
- [5] Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, thèse de doctorat, Ahmed TARA. page 15.
- [6] S.BOUQUELET Polysaccharides alimentaires, - Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille,( USTL Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille1 ) 20 avril 2016
- [7] W; Banks., C.T.Greenwood., Starch and its Components. Ed. Banks W., Greenwood C.T., Edinburg Univ. Press, (1975).
- [8] John M., Schmidt J., Kneifel H., Iodine Maltosaccharine Complexes: Relation between Chain Length and Colour. *Carbohydr. Res.*, 119 p. 254-257, (1983).
- [9] Durrani, C. M., & Donald, A. M. (1995). Physical characterisation of amylopectin gels. *Polymer Gels and Networks*, 3(1), 1-27. [http:// dx.doi.org/10.1016/0966-7822\(94\)00005-R](http://dx.doi.org/10.1016/0966-7822(94)00005-R).
- [10] Blanshard J.M.V., Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato. Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. Nottingham University, (1997).
- [11] Colonna P., Mercier C., Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components. *Carbohydr. Res.*, 126 p. 233-247, (1984).
- [12] HIZUKURI (S.). – Towards an understanding of the fine structure of starch molecules. *Denpun Kagaku* 40, 133-147 ;(1993)
- [13] D. Henri,CuP , Jean-Louis,Malwiak , Marie-Irène et al. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992).
- [14] Ashogbon, A. O., & Akintayo, E. T. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review. *Starch/Staerke*, 66(1-2), 41-57.

- [15] Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Jamalian, J., Tongdang, T., & Mesbahi, G. (2011). Physicochemical properties of pre-gelatinized wheat starch produced by a twin drum drier. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 13(2), 193-202
- [16] Hubbe, M. A. (2007). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review. *BioResources*, 1(2), 281-318
- [17] Zhang, L. M. (2001). A review of starches and their derivatives for oilfield applications in China. *Stärke*, 53(9), 401-407. [18] Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 905-920. PMID:23218383.
- [19] Wang, Y. J., & Wang, L. (2002). Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. *Starch/Staerke*, 54(1), 25-30
- [20] Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M., & Achremowicz, B. (2011). Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 665-671.
- [21] Elomaa, M., Asplund, T., Soininen, P., Laatikainen, R., Peltonen, S., Hyvärinen, S., & Urtti, A. (2004). Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, 57(3), 261-267.
- [22] Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - a review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1-22.
- [23] Woo, K. S., & Seib, P. A. (2002). Cross-linked resistant starch: preparation and properties 1. *Cereal Chemistry*, 79(6), 819-825. ]
- [24] Types Of Modified Starch published: 23rd March, 2015
- [25] PHENOLS AND PH2NOLIC COMPOUNDS ,CENTRAL POLLUTIION CONTROL BOARD –ministry of environement, forests and ckilate chande ) pariveshBahwan,east Arjun nagar delhi -110032

[26] B. BOBRAŃSKI. Organic chemistry, PWN. Warszawa. 1973.

[27] K. Verschueren, « Handbook of environmental data on organic chemicals ». 2e éd. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983. p 983.

[28] BRUCE R., SANTODONATO J., NEAL M. Summary review of the health effects associated with phenol. Toxicol. Indust. Health. 3, 535, 1987.

[29] 10. BU DAVARI S., The Merck Index, 13th ed. Whitehouse station, NJ: Merck Co; Inc, pp. 1299-1367, 2001

[30] V.K. Gupta , Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review , Journal of Environmental Management, 90 (2009) 2313–2342

[31] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, 25 September 2014.

[32] Adeleh Afroozan, Ali Mohammad-khah\*, Farhad Shirini, A kinetic and thermodynamic study of methylene blue removal from aqueous solution by modified montmorillonite , Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran , journal of Applied Research in Water and Wastewater 4 (2015) 150-155,

[33] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).

[34] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 629–641.

[35] F.Z.SAIDI Mémoire de : MAGISTER En Chimie Option : Chimie Inorganique et Environnement Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée 2013

- [36] Wiklund L, Basu S, Miculescu A, et al. Neuro- and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue. *Ann N Y Acad Sci* 2007; 1122: 231-244
- [37] P. Barriot, V. Danel : Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999)
- [38] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [39] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [40] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.
- [41] A.M.Helmenstine, Ph.D. Adsorption Definition (Chemistry) Updated April 16, 2018
- [42] El Azzouzi. M, Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, *Thèse d'état.* (1999).
- [43] Adsorption and its type , *Chemistry Learning* March 5, 2009
- [44] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [45] Adsorption Isotherm , *Chemistry Learning* March 6, 2009
- [46] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47.755-765,(1974).
- [47] *Osciz; Adsorption. Ed. Ellis Horwood limited, John Wiley and sons,* (1982).
- [48] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [49] M.R.BABAA Thèse l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, 2004
- [50] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons* (1981).
- [51] P.C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, 353-419,* (1986)



[52} Freundlich Adsorption Isotherm, Chemistry Learning March 31, 2009

[53] HASNAIN M I, SIEWLANG L, FARIDHA A, ASAARI H, HAMIDI A , AZAM RAMLI N, DHAS A. 74, 2, 446-453, 2007.

*Chapitre II :*  
*Méthodes*  
*expérimentales*

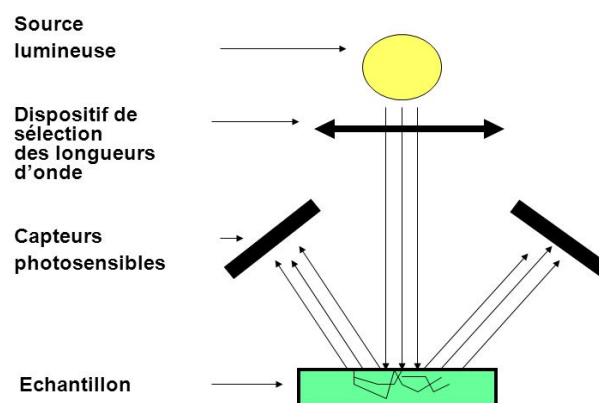
## CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1.Spectroscopie infrarouge (IR) (FIR) :

La spectroscopie infrarouge est certainement l'une des techniques analytiques les plus importantes disponible pour les scientifiques d'aujourd'hui. L'un des grands avantages de l'infrarouge spectroscopie est que pratiquement n'importe quel échantillon dans pratiquement n'importe quel état peut être étudié. Les liquides, solutions, pâtes, poudres, films, fibres, gaz et surfaces peuvent tous être examinés avec un choix judicieux de technique d'échantillonnage. C'est la conséquence de l'instrumentation améliorée, une variété de nouvelles techniques sensibles ont maintenant été développées afin d'examiner des échantillons autrefois intraitables [1].

- **Le Principe :**

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. Un spectre infrarouge est généralement obtenu en passant des infrarouges rayonnement à travers un échantillon et déterminer quelle fraction du rayonnement incident est absorbé à une énergie particulière. L'énergie à laquelle tout pic dans une absorption le spectre apparaît correspond à la fréquence d'une vibration d'une partie d'un échantillon molécule. Dans ce chapitre introductif, les idées de base et les définitions associées avec spectroscopie infrarouge sera décrit. Les vibrations des molécules vont être regardé ici, car ceux-ci sont cruciaux pour l'interprétation des spectres infrarouges [1].



**Figure II.1 :** Principe de la spectroscopie infrarouge

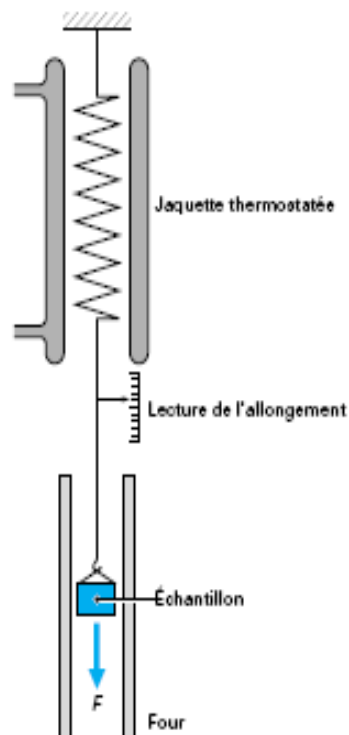
## II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Thermogravimétrie (TG) ou L'analyse Thermogravimétrique (TGA) est une méthode éprouvée Méthode d'analyse thermique. TGA est utilisé dans la recherche et le développement de divers substances et matériaux d'ingénierie- solide ou liquide - pour obtenir connaissances sur leur stabilité thermique et composition. Au cours des dernières décennies, TGA a été utilisé de plus en plus pour le contrôle de la qualité et l'assurance des matières premières et entrant biens ainsi que pour l'analyse de défaillance de pièces finies, en particulier dans le polymère industrie de transformation [2].

- **Principe de l'ATG :**

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

Thermo balance : mesure de la perte et/ou gain de masse en fonction du temps et/ou de la température [2].



**Figure II.2:** Principe d'une thermo balance

### **II.3. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE:**

La spectroscopie UV-Vis est une méthode destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances et qui peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides ou gazeux. Basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu elle permet de calculer la concentration d'un constituant en utilisant la loi de Beer-Lambert en solution ou la fonction de Kubelka-Munk [3] pour les solides.

Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le montage expérimental comporte une source de lumière rendue monochromatique, soit par un système dispersant (prisme), soit par un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé, une composante traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photo multiplicateur enregistre l'intensité de lumière et il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate de manière à obtenir un spectre électronique [3-4].

- **Uv-Visible des échantillons solide :**

Pour cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type SPECORD 200 PLUS.

Les spectrophotomètres UV / Vis SPECORD® PLUS peuvent être facilement connectés avec des systèmes de dissolution en ligne disponibles dans le commerce.

Des installations avec des systèmes de dissolution de divers fabricants sont présentes dans le monde entier, avec des nombres augmentant continuellement. Les photomètres sont complètement intégrés dans le logiciel du système de traitement du fournisseur de dissolution. La satisfaction élevée des utilisateurs démontre la fiabilité et la robustesse des spectrophotomètres installés.

Les avantages des photomètres SPECORD® PLUS, cette combinaison offre un système de test automatique sophistiqué pour les mesures UV / Vis en ligne [5].

#### **Avantage des photomètres :**

- Plage spectrale de 190 à 1100 nm
- Optique haute performance avec une performance haute résolution et une garantie à long terme de 10 ans.
- Excellente stabilité à long terme avec l'utilisation de la technologie CDD (Cooled Double Detection).

- Grand compartiment d'échantillon avec une opportunité de sortie pour les liquides
- Conforme à toutes les pharmacopées internationales ainsi qu'aux exigences de la FDA 21 CFR Part 11 [5].



**Figure II.3 : Appareil SPECORD, 200 PLUS**

- **Principe de l'UV-VISIBLE en solution :**

La spectroscopie par absorption ou transmission est utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative des solutions. La spectroscopie UV-Vis est basée sur la Lambert-Beer principe qui stipule que l'Absorbance d'une solution (A) est directement proportionnelle à sa longueur de trajet (l) et à concentration (c) lorsque la longueur d'onde de l'incidence la lumière reste fixe [6]. Ceci est résumé dans l'équation suivante,

$$A = \epsilon L c$$

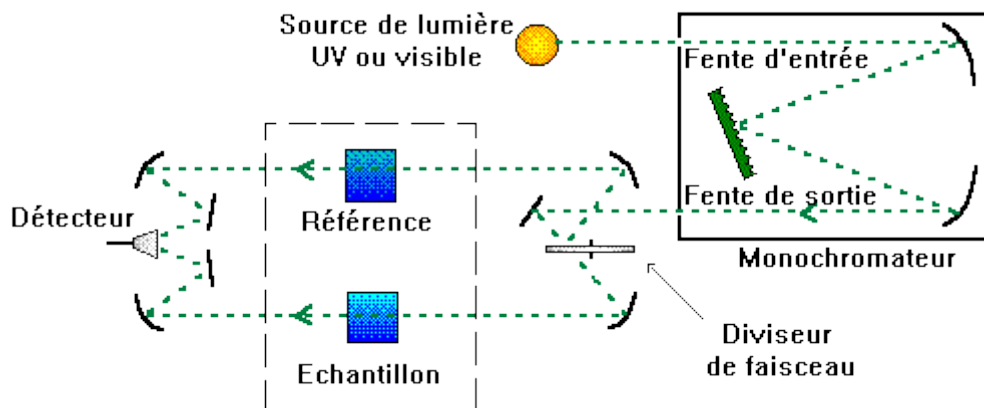
Où :

**A** : densité optique, nombre sans dimension ;

**$\epsilon$** : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

**l** : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$  ;

**C** : concentration de l'espèce à doser.

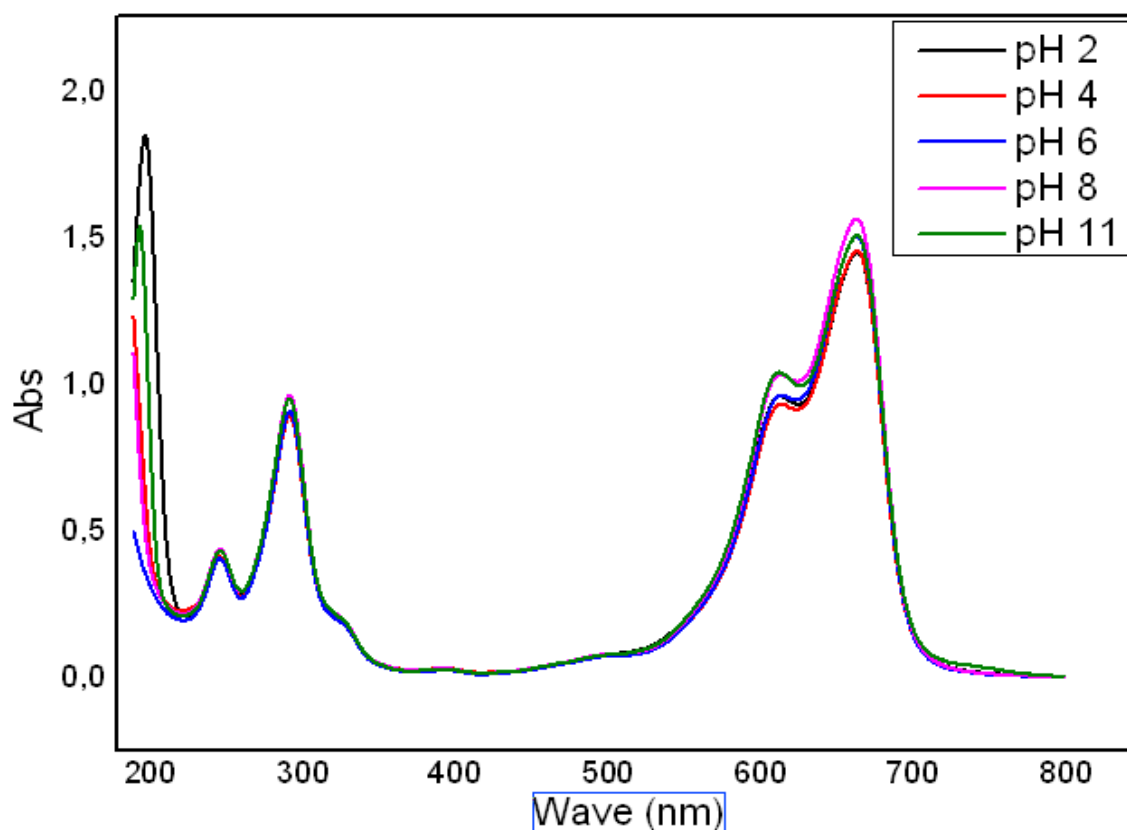


**Figure II.4** : Schéma de principe d'une spectrophotométrie à double faisceau

#### **II.4.1. Etude de bleu de méthylène par la spectrophotométrie UV-VISIBLE :**

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Optizen (V 1412), à la longueur d'onde 664 nm, il permet de réaliser un balayage radial allant de l'UV jusqu'au visible (200 à 900 nm). C'est un appareil à double faisceau, il comporte deux compartiments, le premier (à droite) contenant la cuve du blanc (référence) et le deuxième (à gauche) renfermant la cuve qui contiendra l'échantillon à analyser. La cuve est un petit récipient de forme parallélépipédique d'épaisseur  $l = 1 \text{ cm}$  (trajet optique). Avant de mesurer l'absorbance des solutions, pour chaque longueur d'onde, faire le "blanc" (c'est-à-dire mémoriser le spectre d'absorption de la lumière blanche comme ligne de référence).

Ensuite, verser la solution diluée à analyser dans la cuve du compartiment gauche, pour lire l'absorbance de celui-ci par rapport au blanc.



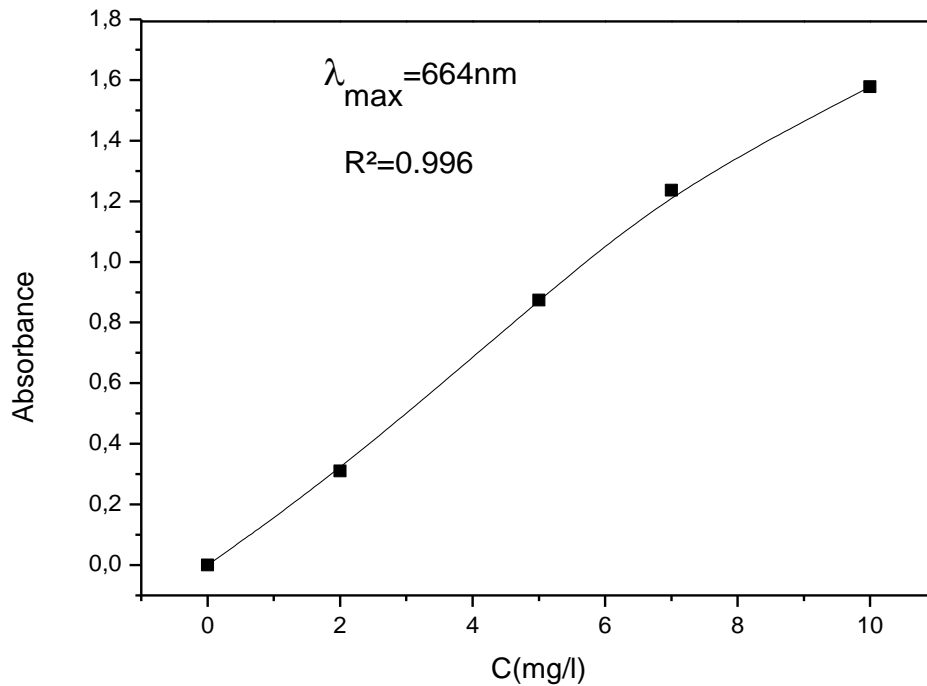
**Figure II.5** : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène, Concentration 20 mg/l, Température 25°C

On remarque sur la **Figure 5** que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 664$  nm. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le colorant bleu de méthylène. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée

**o Vérification de la loi de Beer-Lambert :**

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 664$  nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues (2 ; 5 ; 7 et 10 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés sur la figure 7.





**Figure II.6 :** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

La courbe ci-dessus (figure II.6) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

à  $t=0$  :  $A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0$

au temps  $t$  :  $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$  .

### References bibliographiques

- [1] Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications B. Stuart 2004 John Wiley & Sons
- [2] Thermogravimetric Analysis – TGA Technique, Instrument, Applications  
www.netzsch.com
- [3] V. R. Weidner, J.J.Hsia, Journal of the Optical Society of America, 1981, 71, 856-861.
- [4] P. Kubelka, Journal of the Optical Society of America, 1947, 5, 448-457.
- [5] Spectrophotometers/double-beam/specordr-plus.html
- [6] D.H.Faycal ,Formulation de matériaux composites pigmentaires à base de mica, des poly(4-vinylpyridine)(s) modifiés et des résines, 2014.

*Chapitre III*  
*Synthèse et*  
*caractérisation*

**CHAPITRE III : RESULTAS ET DISCUSSION****PARTIE 1 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'AMIDON PHÉNYLE (S-PHE)****III.1.1. Introduction :**

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de l'amidon phényle (Poly-SPhe). Ce biopolymère présente un autre intérêt découlant de l'omniprésence des sites importants, en l'occurrence la fonction alcool de phénol et l'hydrogène de l'amidon par étherification. La présence de ces sites nous permet de prévoir l'application de ces biopolymères dans différents domaines tels que rétention des colorants et métaux lourds.

Ensuite nous essayerons d'exploiter les spectres obtenus par les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie UV-Visible.

**III.1.2. Synthèse de l'amidon phénylé Poly(S-Phe) :****III.1.2.1. Produit et Matériels :**

Le bio polymère (Amidon) de formule ( $C_6H_{10}O_5$ ),  $MW=142.04g/cm^3$ ,  $T_F=884^\circ C$ ,  $T_B=1429^\circ C$ .

Le phénol Il est fourni par la société Aldrich.

L'éthanol absolu est utilisé comme non-solvant du biopolymère. Il est fourni par la société Aldrich

L'eau distillée est utilisé comme solvant, son pH est de l'ordre de 6.

**III.1.2.2. Mode opératoire :**

La synthèse de notre biopolymère à été effectuée par modification de l'amidon par un monomère organique (le phénol) selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant introduire un mélange de l'amidon et du phénol à des différents rapports suivant le tableau ci dessus dans 70 ml d'eau distillé.

L'ensemble est soumis sous agitation, à température de  $90^\circ C$  pendant 4h, l'ajustement de pH égale à 8. Laver les biopolymère formés dans l'éthanol et l'acétone plusieurs fois. Filtrer et sécher les biopolymère à l'étuve pendant 10 h.

**Tableau III.1.1 : Rendement des produits**

Phénol %	1%	10%	30%	50%
Amidon %	99%	90%	70%	50%

Masse finale (g)	1,44	2,5	2,38	2,52
Rendement %	12	70,8	95,8	78,75

III.1.2.3 Test de solubilité

Les biopolymère obtenus sont testés dans les solvants suivants (l'eau distillée, éthanol, acétone) à froid et à chaud. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

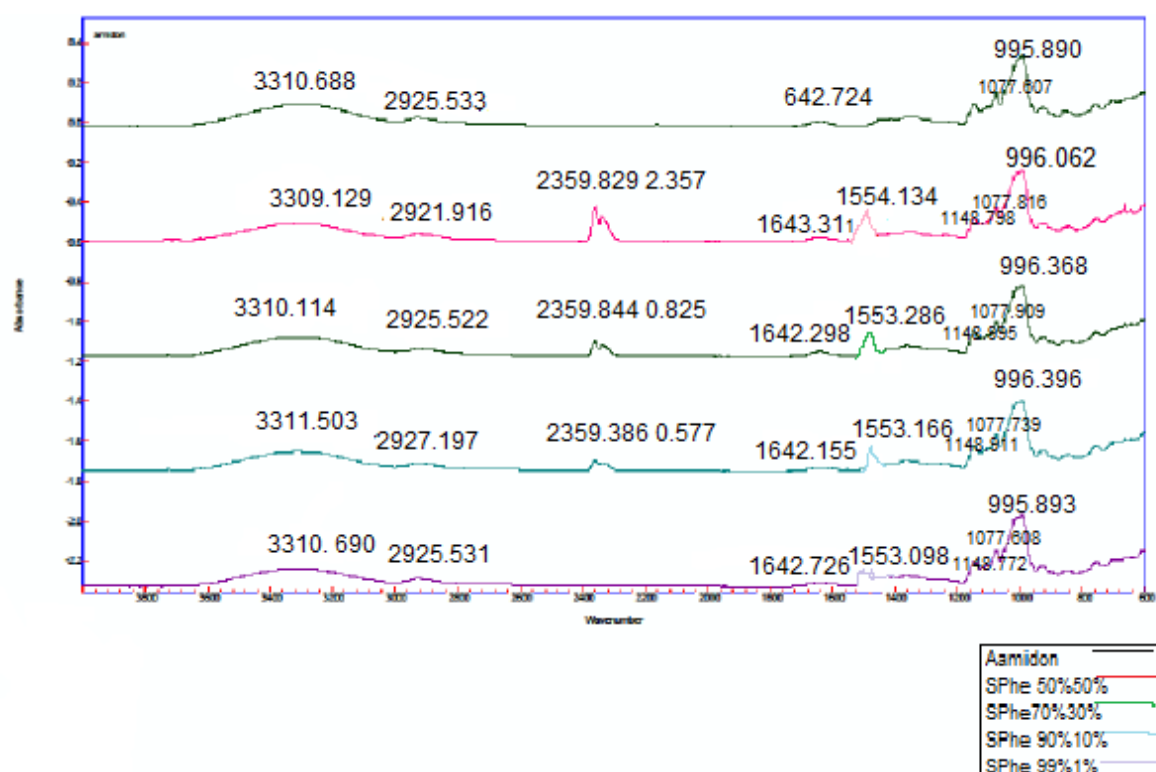
Tableau III. : Tests de solubilité des biopolymère (S-PHE) à froid et à chaud

Solvants	Eau distillé	Ethanol	Acétone
A froid	insoluble	insoluble	insoluble
A chaud (50°C)	Gonfle	insoluble	insoluble

III.1.3. Caractérisation de l'amidon phénylé (Poly-SPhe)

III.1.3.1. Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) :

La spectroscopie Infrarouge à la transformée de fourrier à été utilisée pour observer la modification des biopolymère en le comparant avec celle de départ. Les spectres Infra Rouge des biopolymère modifiée (Poly-SPhe) sont représentés dans la figure III.1.1.



**Figure III.1.1 :** Spectres infra-rouge de l'amidon et de l'amidon phénylé (Poly-SPhe) à des différents pourcentages (50%50%, 70%30%, 90%10%, 99%1%)

Les bandes spectrales FT-IR des groupes importants avec leur gamme respective de fréquences de tous les composés polymériques et sont données dans le tableau 2. L'analyse spectrale IR de poly-SPhe a observé la bande vibrationnelle pour  $\nu_{OH}$  dans la région 3300 à 33200  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences d'étirement des ciseaux de  $\nu_{C-O}$  et  $\text{CH}_2$  sont apparues à 1077  $\text{cm}^{-1}$ , 1458  $\text{cm}^{-1}$  pour le poly-SPhe respectivement. Les bandes observées à 2921-2927  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques  $\text{CH}_2$ . Dans la région 995 à 996  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la déformation hors du plan de  $=C-H$ . Une bande vibrationnelle pour la flexion  $\nu_{C-H}$  et  $\nu_{CH_2}$  wagging est apparue à 1148  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences d'étirement pour  $\nu_{C=C}$  aromatique sont apparues à 1553  $\text{cm}^{-1}$  dans le cycle benzène du phénol, cela confirme que il y a une modification de l'amidon par le phénol on remarque que la bande caractéristique existe que dans 3 spectres 50%, 30% ,10% et faiblement dans 1% (phénol) et elle existe pas dans le spectre de l'amidon seule ; et que la surface du pic augmente avec l'augmentation du pourcentage de phénol. [1]

**Le tableau III.1.3:** regroupe les attributions de bandes représentées sur le spectre de la **figure III.1.1**

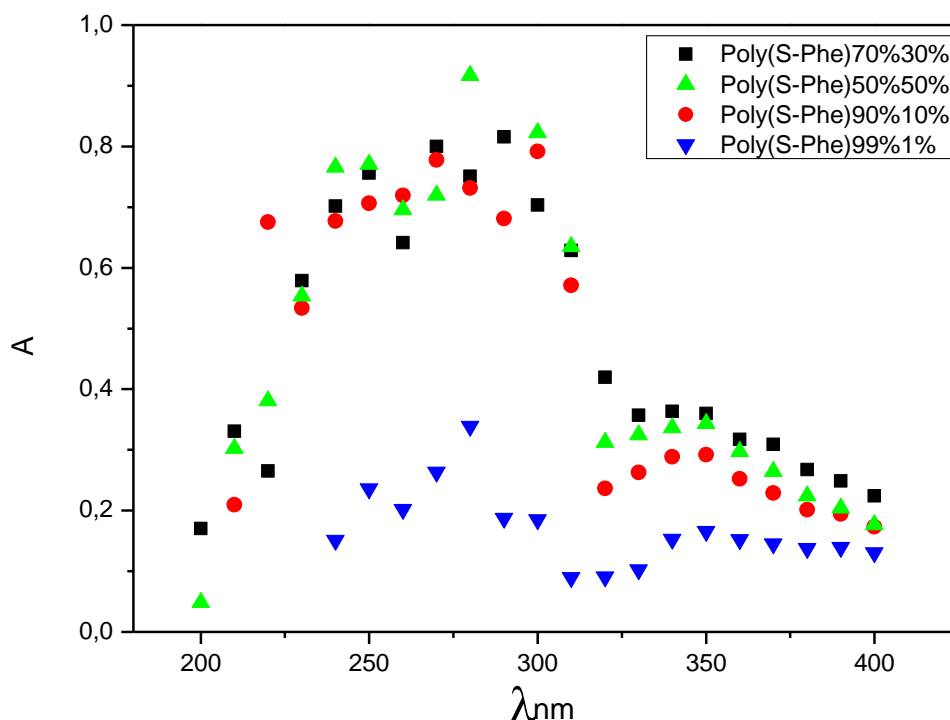
**Tableau III.1.3 :** Attribution des différentes bandes de vibration des biopolymère de l'amidon (Starch) et de l'amidon phénylé (Poly-SPhe)

Fréquences		Attribution	Nature
L'amidon (Starch)	L'amidon phénylé (Poly-SPhe)		
3310 $\text{cm}^{-1}$	3300 à 3310 $\text{cm}^{-1}$	O-H	Elongation
1077 $\text{cm}^{-1}$	1077 $\text{cm}^{-1}$	C-O	Elongation
1458 $\text{cm}^{-1}$	1458 $\text{cm}^{-1}$	$\text{CH}_2$ (C-H)	Déformation
2925 $\text{cm}^{-1}$	2921-2927 $\text{cm}^{-1}$	Vibrations d'étirement asymétriques et symétriques $\text{CH}_2$	Elongation
995 $\text{cm}^{-1}$	995 à 996 $\text{cm}^{-1}$	$=C-H$	Déformation
1148 $\text{cm}^{-1}$	1148 $\text{cm}^{-1}$	la flexion C-H et $\text{CH}_2$	Déformation
---	1553 $\text{cm}^{-1}$	C = C aromatique dans le cycle du phénol,	Elongation

On peut dire que l'IR a donné des informations importantes qui peuvent prouver une modification.

### III.1.3.2 Spectroscopie UV-Visible :

Nous avons établi les spectres d'adsorption représentés sur la figure III.1.2 pour les bio polymères préparée Poly(S-Phe).

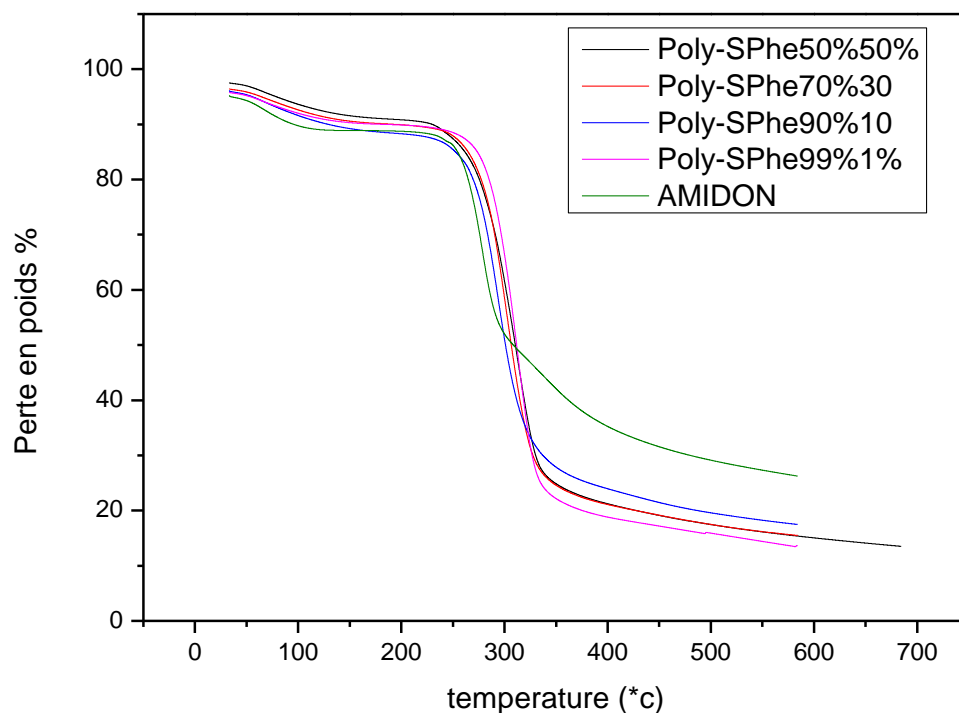


**Figure III.1.2 :** Spectre UV-VISIBLE du Poly(S-Phe)

D'après le spectre établi on a remarqué que il y a une bande caractéristique entre 250 et 300 dans les Quatre rapports qui montrant la présence de phéno, et elle grandit avec l'augmentation du pourcentage de phénol ; ceci prouve la modification de l'amidon par le phénol.

### III.1.3.3. Caractérisation par ATG :

L'analyse thermogravimétrique est une méthode importante pour l'étude de la stabilité thermique de ces bio polymères. Le thermo gramme des bio polymères modifié et de l'amidon est comparés et donnés sur la figure III.1.2.3



**Figure III.1.3** Thermogramme du l'amidon et de Poly(S-Phe)

**Tableau III.1.4:** Pourcentage en poids de l'amidon et de Poly(S-Phe)

Echantillon	Perte en masse (%)	
	entre 20 et 200°C (eau et solvants)	entre 300 et 700°C
Poly(S-Phe) 50%	4.41	64.11
Poly(S-Phe) 70%	3.28	61.01
Poly(S-Phe) 90%	3.73	60.12
Poly(S-Phe)99%	3.47	52.61
Amidon	4.51	36.13

L'analyse thermogravimétrique nous prouve qu'il y a une modification car le Poly(S-Phe) est plus rigide que l'amidon seule ; la  $T_{g_{amidon}}$  est environ de 230°C est la  $T_{g_{poly-SPhe}}$  est de 280°C à 300 °C ; en remarque aussi qu'il y a une grande différence de la perte en masse entre les rapports de Poly-SPhe et de l'amidon et que cette dernière diminue avec la diminution du pourcentage de phénol.

**Conclusion** : ces étapes de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ces nouveaux bio polymères (Poly-SPhe). Toutes les techniques de caractérisations confirment la présence de modifiant. L'amidon a été modifié par le phénol. Le biopolymère obtenu reste aussi hydrosoluble.

## **PARTIE 2 : APPLICATION DE L'AMIDON PHENYLE DANS LA RETENTION DES COLORANTS**

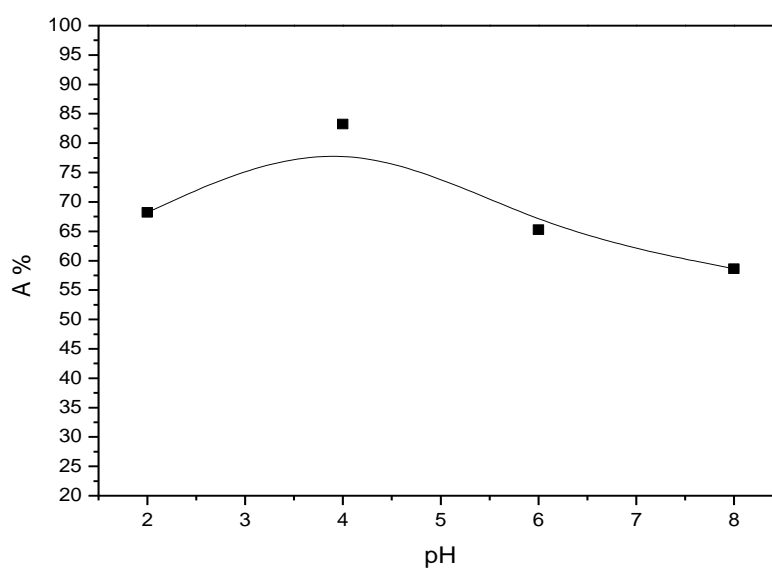
### **III.2.1. Introduction :**

Cette partie est consacré à une étude spectrophotométrique du colorant utilisé (Bleu de Méthylène), et nous avons étudié l'adsorption de ce colorant sur le nouveau bio polymères (Poly-SPhe 70%30%). L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention de colorant

### **III.2.2. Etude de l'influence de pH sur l'adsorption du colorant par le S-Phe :**

Le pH de la solution est un facteur important dans l'étude d'adsorption. En effet, la variation du pH de la solution de colorant pourrait influencer à la fois la structure d'absorbant et d'absorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans cette étude, nous avons étudié l'efficacité du colorant de bleu de méthylène en variant le pH de 2 à 8 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1N) ou de l'acide chlorhydrique HCl (0.1N). Sous ces conditions de pH, une masse de 0.15g de l'adsorbant (S-Phe) a été agitée dans 20 ml de la solution colorée à 30 mg/l. les résultats obtenus sont représentés sur la figure.III.2.1.





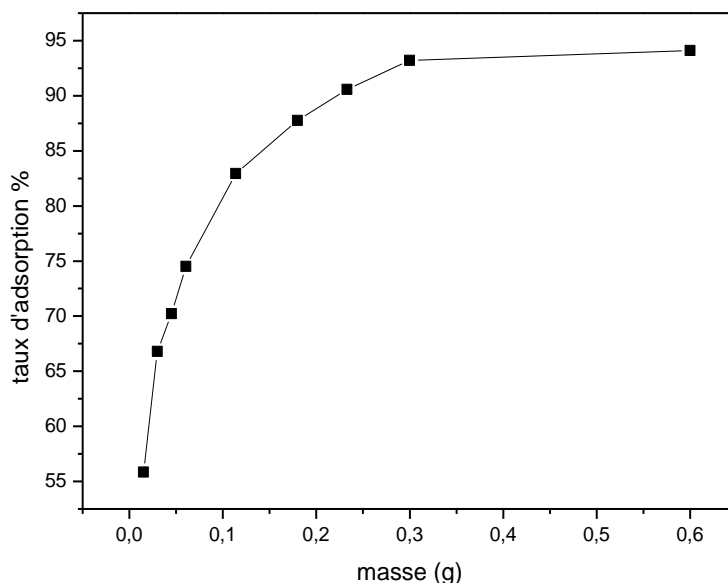
**FigureIII.2.1 :** Variation du pourcentage d'adsorption du colorant en fonction du pH.

(Adsorbant : Poly(S-Phe), concentration initiale en bleu de méthylène (concentration = 30mg/L, masse de l'adsorbant=0.18g, volume de la solution de colorant=20mL, t= 3h, T=295K)

En remarque que l'absorbance la plus forte est à pH = 4 faiblement acide et cela peut être expliqué par la libération de protons  $H^+$  et son interaction avec l'adsorbat.

### III.2.3. Etude de l'influence de La masse d'adsorbant sur l'adsorption :

Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de masses d'amidon sur l'adsorption du colorant ont été réalisées sur une gamme de masse initiale qui varie de 15 à 600 mg, à pH= 4,0 et une température de 25°C pour une durée de 3h. La concentration initiale de colorant dans cette étude a été fixée à 30mg/l. les résultats obtenus sont représentés sur la figureIII.2.2.



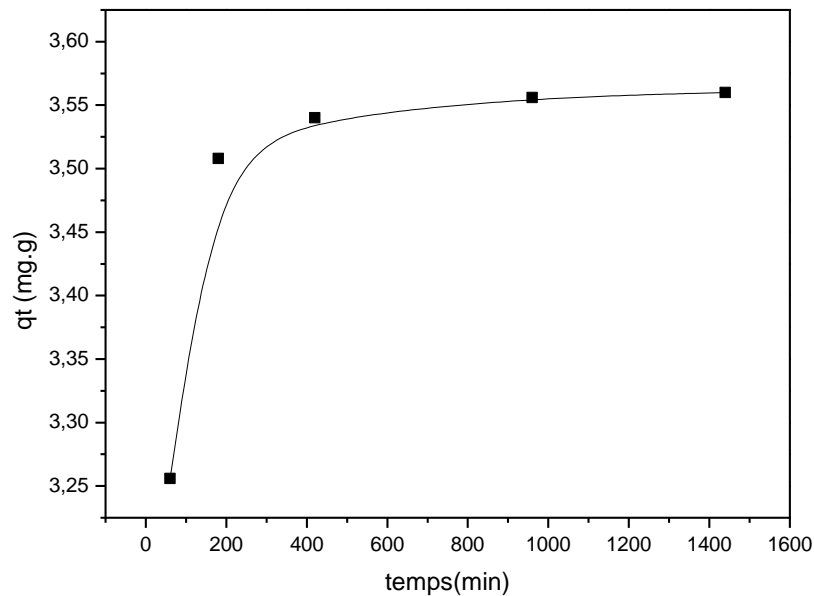
**FigureIII.2.2 :** Effet de la masse de Poly(S-Phe) sur l

a quantité adsorbée du colorant bleu de méthylène (volume de la solution=20mL, concentration initiale en colorant= 30mg/L à pH= 4, temps= 3h, T=295K)

Les résultats obtenus montrent que l'absorbance de Blue de méthylène augmente rapidement avec l'augmentation de la masse de poly-SPhe utilisé jusqu'à atteint un plateau équilibre, ceci est due à l'accessibilité des sites d'adsorption et la surface mise en contact.

### III.2.4. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu de méthylène par Poly(S-Phe) :

Le but de cette étude est La détermination du temps d'équilibre d'adsorption est primordiale dans notre étude, pour ce fait la variation de la quantité retenue en fonction du temps a été établie. les résultats obtenus sont représentés sur la figure.III.2.3.



**Figure III.2.3 :** Cinétiques d'adsorption de Bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) en solution à pH= 4 (v solution, m adsorbant) (20ml, 0.18g), concentration initiale de la solution de colorant (30mg/l, T=295K).

En analysant la courbe de la cinétique on constate que l'équilibre est atteint, brusquement après avoir dépassé les 3h donc chaque temps qui en est supérieur sera considéré comme temps d'équilibre.

#### III.2.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

Le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation suivante [2]:

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

Où

Qt : Quantité d'adsorbant adsorbée au temps t (mg.g-1),

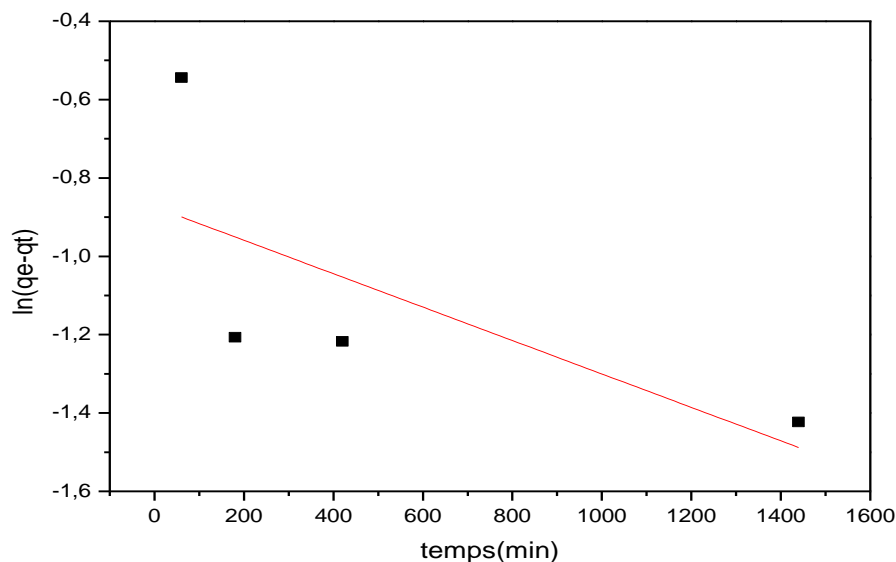
Qe : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-1) ;

$K_1$  : Constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre (min<sup>-1</sup>)

t : le temps (min).

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1.t$$



**Figure III.2.4 :** Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de bleu de méthylène sur Poly(S-Phe) (0.18g d'adsorbant, volume de la solution=20ml, concentration initiale en colorant=30mg/l à pH= 4, T=295K)

Ceci indique que les cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) il n'est pas d'accord avec la cinétique du premier ordre.

### III.2.4.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre :

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [Ho et al. (1998)] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation :

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

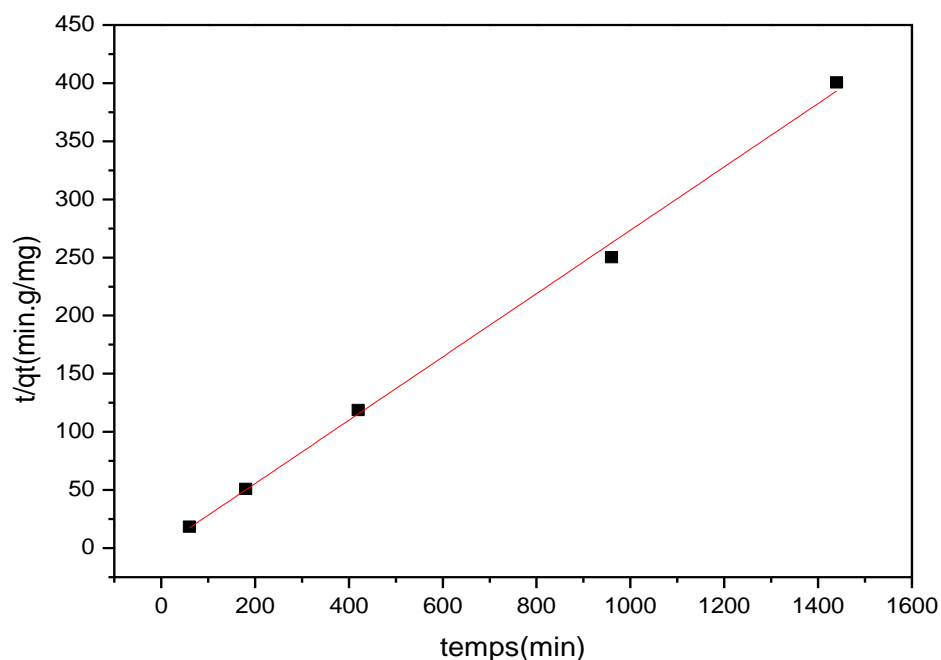
Où

$K_2$ : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 \cdot Qe^2} + \frac{t}{Qe}$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant  $\frac{t}{Qt}$  en fonction de t, nous devons obtenir une droite de pente  $\frac{1}{Qe}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{K_2 \cdot Qe^2}$



**Figure III.2.5 :** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) (0.18g d'adsorbant, volume de la solution=20mL, concentration initiale en colorant=30mg/L à pH= 4,T=295K)

**Tableau III.2.1:** Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre 30mg d'adsorbant, volume de la solution=20ml, concentration initiale en colorant= 30mg/l à pH= 4.0, T=295K

q <sub>e</sub> (Expérimental) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	q <sub>e</sub> (Calculé) (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calculé) (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3.836	0.417	0,0426	0.400	3.669	0.0772	0,9971

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [3]. D'après les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le Tableau 1, on remarque que le modèle de pseudo second ordre  $R^2 = 0.997$  est plus adapté que le modèles de pseudo premier ordre  $R^2 = 0.400$ .

On remarque aussi que les valeurs de la quantité d'adsorption calculées s'approchent des valeurs expérimentales. On peut dire que la cinétique d'adsorption de colorant sur l'adsorbant (Poly-SPhe) suit le modèle du pseudo seconde ordre.

### III.2.5. Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption :

Pour démontrer l'effet de la concentration de bleu de méthylène sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorants, elles étaient comprises entre 10 et 400 mg/L (**Figure III.2.6**), L'isotherme d'adsorption a été construite après une durée correspondant au temps nécessaire préalablement déterminé pendant la cinétique d'adsorption pour atteindre un équilibre.

Le calcul de la quantité du colorant adsorbée est donné par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V$$

Avec,

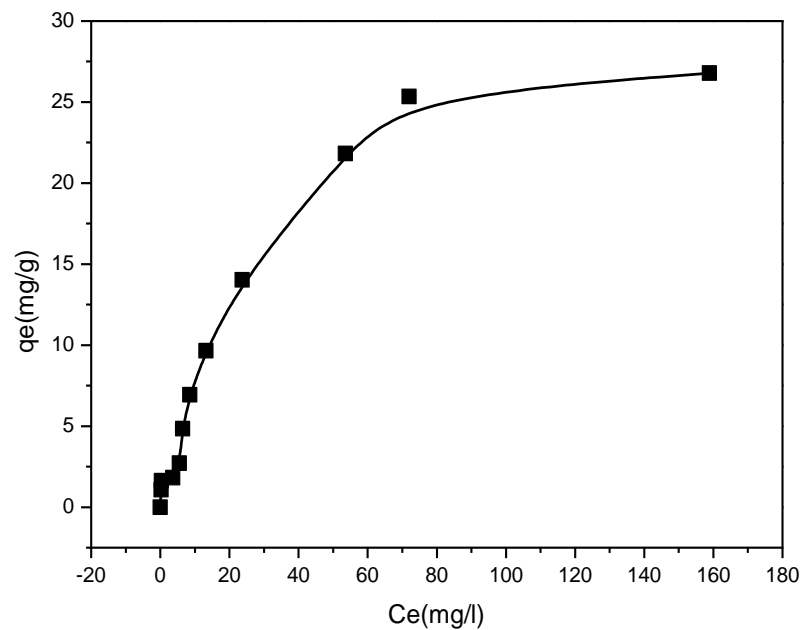
$C_i$  : Concentration initiale en colorant (mg.l-1) ;

$C_e$  : Concentration d'équilibre en colorant (mg.l-1) ;

$m$  : Masse d'adsorbant (g) ;

$Q_e$  : Quantité de colorant adsorbé par gramme d'amidon (mg.g-1) ;

$V$  : V solution de l'échantillon égale à 20 ml

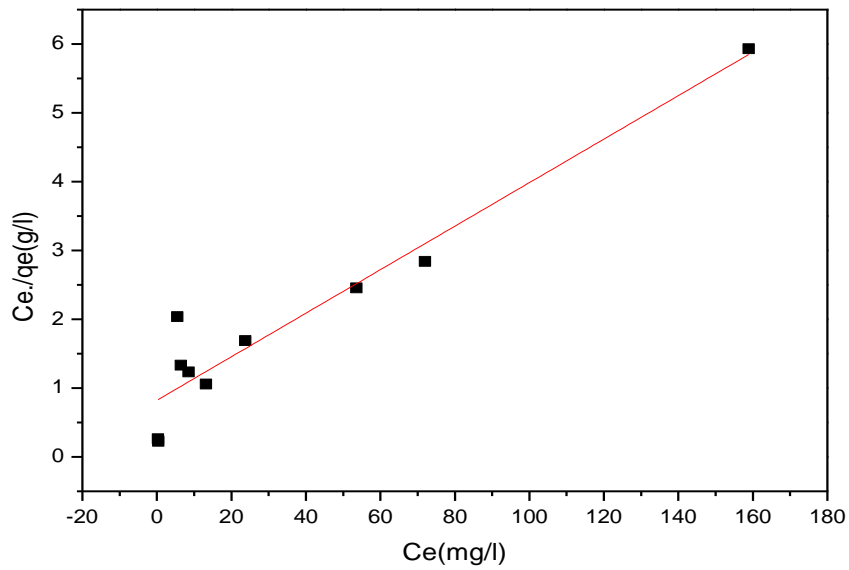


**Figure III.2. 6 :** Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) (volume de la solution=20ml, masse=0.18g à pH= 4,0 t=3h, T=295K)

La courbe montre que la quantité absorbée croît rapidement pour se stabiliser à une quantité maximale de l'adsorption de l'ordre de 300 mg/l. Quand la concentration initiale en colorant augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

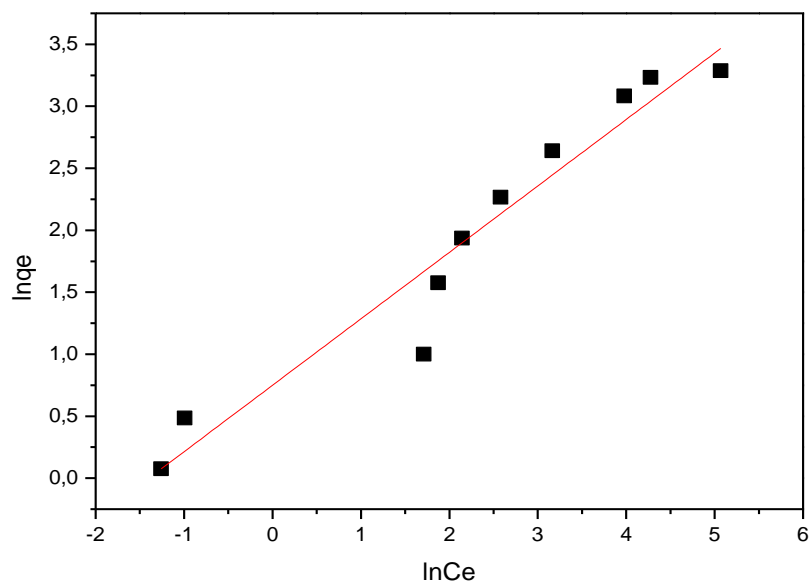
Les résultats montrent pour ce colorant que l'isotherme est de type L. qui correspond à la classification de Gilles et al. Ainsi nous allons appliquer les modèles de Langmuir et celui de Freundlich.

III.2.5.1. Isothermes de Langmuir :



**Figure III.2.7 :** Linéarisation de l’isotherme d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) selon Langmuir (volume de la solution=20mL, masse=0.18g à pH= 4.0, temps=3h, T=295K).

III.2.5.2. Isothermes de Freundlich :



**Figure III.2.8 :** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le S-Phe selon Freundlich (volume de la solution=20mL, masse=0.18g à pH= 4.0, temps= 3h, T=295K)

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont regroupés dans le **Tableau III.2.2**.

**Tableau III.2.2 :** Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant, volume de la solution=40mL, masse=0.18g à pH= 4.00, temps= 60min, T= 295K

Colorant bleu de méthylène	Paramètres de LANGMUIR				Paramètres de FREUNDLICH		
	$K_L$ (l/mg)	$Q_m$ (mg/g)	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
PH=4	0.0384	31.615	0.0074	0.907	2.116	1.865	0.933

Pour l'isotherme de Langmuir, les constantes  $R_L$  nous renseignent sur la qualité de l'adsorption. On remarque que la valeur de  $R_L$  est comprise entre 0 et 1 ce qui confirme que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant.

On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est toujours supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable pour ce type d'adsorbant. Le tableau montre que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle FREUNDLICH sont plus proches de 1 que ceux du modèle de LANGMUIR.

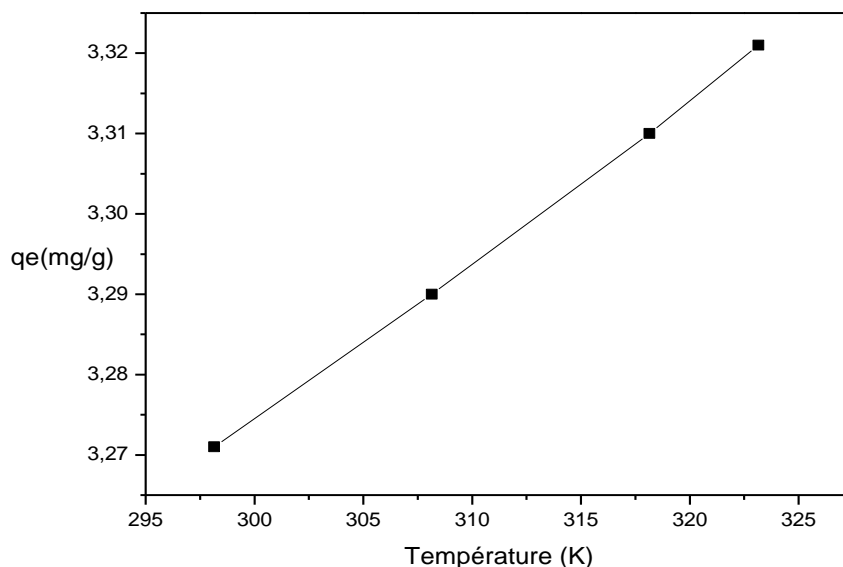
D'après les valeurs du paramètre d'intensité ( $1/n = 0.536$ ) qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité en constate que : [4]

- Lorsque  $1/n = 0$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles, et la capacité d'adsorption diminue.
- La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich.



**III.2.6. Influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène :**

Nous avons étudié l'influence de la température sur la quantité du colorant adsorbé dans la gamme de température de 25 à 50 °C, masse de Poly(S-Phe) est fixe = 0.18g, concentration de bleu de méthylène = 30 mg/l, pH= 4.0.



**Figure III.2.9 :** L'effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe). (Volume de la solution=20ml, masse=0.18g à pH= 4, temps= 3h)

On constate que l'augmentation de la température de 25 à 50 C induit une augmentation de la capacité d'adsorption et favorise la mobilité des ions de colorants et produira un effet de gonflement de la structure interne de l'adsorbant. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin [5, 6]. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquide et solides. Donc il est intéressant de noter que l'apport au chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. On peut conclure qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption du colorant et du mélange.

**III.2.6.1 Thermodynamique d'adsorption :**

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique, Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue.

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été calculés en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{C_e} = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}} \implies \ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

R : constante de gaz parfait (R = 8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

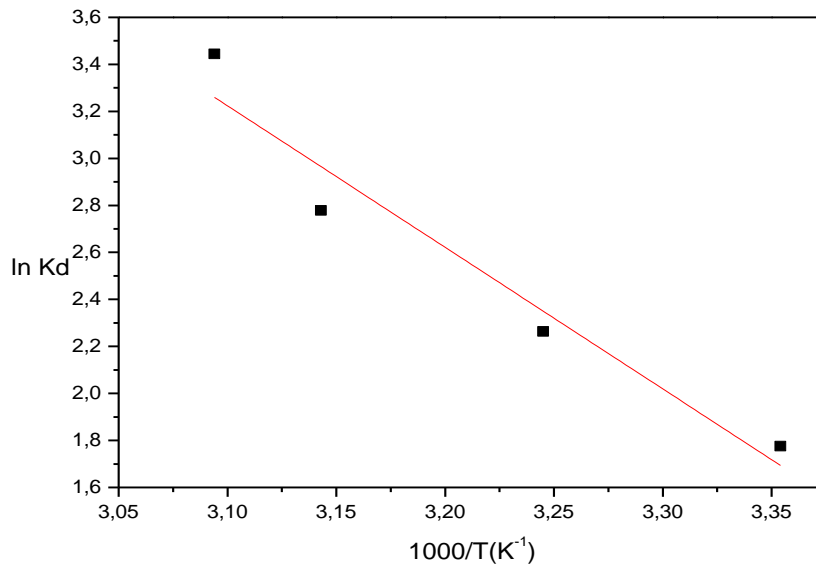
T : température absolue de solution (k)

$K_d$ : Coefficient de distribution qui peut être calculé comme :  $K_d = \frac{Q_e}{C_e}$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction  $\frac{1}{T}$  de (figure III.2.10).

$\Delta G^\circ$  peut être calculé en utilisant la relation ci-dessous :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \text{ et } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



**Figure III.2.10** : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le Poly(S-Phe) (volume de la solution=20ml, concentration initiale en colorant=30mg/l, masse=0.18g à pH= 4, t= 3h)

**Tableau III.2.3 :** Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du colorant Bleu de méthylène sur Poly(S-Phe) à diverses températures.  $m = 0.180$  g, Concentration =  $30$   $\text{mg.l}^{-1}$ ,  $V$  solution =  $20\text{ml}$ ,  $\text{pH} = 4$

$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )			
		25	35	45	50
50.050	182.00	-4399.503	-5818.209	-7350.730	-9252.888

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que Les valeurs de  $\Delta G$  deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus d'adsorption se fait avec une réaction spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ). La valeur positive de  $\Delta H^\circ$ , montrent que la réaction est endothermique.

On remarque que,  $\Delta G$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile. Ce résultat rejoint l'analyse faite à partir de la courbe représentée sur la figure III.2.9. En effet, pour les faibles températures ( $25^\circ\text{C}$ ), le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les températures supérieures à  $25^\circ\text{C}$ , un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption.

Les valeurs positives de  $\Delta S$ , montrent que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

Ces valeurs nous indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'adsorbant se fait selon un processus de physisorption qui implique plutôt des interactions électrostatiques que des liaisons chimiques.

#### Références bibliographiques :

- [1] N.Nishat, A.Malik, A.Kumar polymérisation reaction of starch-phénol for the preparation of linseed oil epoxy PS-PMMA copolymer blend and transition metal based coordination polymer 10.17628/ECB.2014.3.149,(2014)
- [2] V.K. Gupta, Bina Gupta, ArshiRastogi , Shilpi Agarwal , ArunimaNayak, A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113, Journal of Hazardous Materials 186,891–901, (2011).

[3] Y S HO. Water Res. 37 2323-2330, (2003)

[4] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N.

AzamRamli, Jaya Paul A. Dhas, "Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palmash", Dyes and pigments, Vol. 74, n°.2, Paris, 446-453, (2007)

[5] H Yoshida, A.Okamoto, Kataoka T, Equilibria Chem. Eng. Sci. 48 2267-2272. (1993)

[6] S M. Venkat, D M. Indra, C S .Vimal. Dyes and Pigments. 73 269-278. (2007)

*Conclusion  
générale*

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail, consiste à utiliser des biopolymères préparés et caractérisés au laboratoire LAEPO dans le cadre d'un précédent travail comme absorbants de colorant bleu de méthylène.

Dans un premier temps, nous avons analysé nos biopolymères par analyse infrarouge nous a montré que le l'amidon est bien modifié par le phénol. En effet la comparaison établie entre le spectre de l'amidon seule et les Poly(S-Phe) nous a montré qu'il y a apparition d'une bande caractéristique du cycle aromatique du phénol.

Aussi une analyse thermogravimétrique qui nous a confirmé la modification de nos biopolymères.

L'influence de certains paramètres opératoires sur l'adsorption tels que : le pH, la concentration du colorant, la masse de polymère, le temps de contact et la température a été mise en évidence.

Nous avons constaté que le pH a une influence sur l'adsorption du colorant. Nous avons observé que à pH=4 (faiblement acide) on a une meilleure adsorption. Ceci expliqué que le bleu de méthylène est adsorbée avec des pont d'hydrogène.

Le modèle de la réaction d'adsorption est du deuxième ordre par rapport à l'adsorbat. Il donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption ( $R^2$  proche de 1) par rapport au modèle du 1er ordre.

Le taux de décoloration augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à atteindre l'équilibre environ 3h ainsi, qu'avec l'augmentation de la masse initiale de Poly(S-Phe) utilisé, pour atteindre 92,1 % d'adsorption et une masse initiale de 180 mg pour une concentration de colorant de 30 mg/l.

L'effet de la concentration initiale a une influence sur la capacité et sur la cinétique d'adsorption du colorant. En effet, elle diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en colorant allant de 10 à 300 mg/L. Ils nous ont permis d'estimer la quantité maximale et le type d'isotherme pour l'adsorbant, qui suit un isotherme de type L.

Les linéarisations suivant les modèles de Freundlich et de Langmuir ont été réalisées. Le modèle de Freundlich reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption du colorant bleu de méthylène.

La température montre un effet marqué sur le taux d'adsorption, Nous constatons que

## CONCLUSION GENERALE

L'augmentation de la température entre 25 à 50 °C induit une augmentation de la capacité d'adsorption.

L'adsorption est endothermique et la valeur de l'enthalpie  $\Delta H$  qui était inférieure à 60 KJoule/mol a confirmé qu'il s'agissait d'une adsorption physique. On a aussi noté que l'adsorption était spontanée et qu'elle se fait aléatoirement.

A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que les adsorbants utilisés à base d'amidon sont de très bons matériaux d'adsorption du colorant bleu de méthylène.

### **Perspectives**

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer les polymères à base de polysaccharides (amidon) et du monomère organique (phénol) dans la rétention des métaux lourds par complexation, dans les peintures et la corrosion.

Nous pouvons aussi caractériser notre nouveaux bio polymères Poly(S-Phe) par d'autres méthodes comme la DSC, l'RMN le MEB .

## ملخص

ATG و IR الهدف من هذا العمل هو تحضير بوليمرات حيوية جديدة تعتمد على النشا والفينول لاستخدامها في معالجة المياه. حددت .  
مكونات المركبات الناتجة بثلاث طرق هي الأشعة فوق البنفسجية المرئية ،

نحن مهتمون في هذه الدراسة بعملية امتزاز صبغ أزرق الميتلين بواسطة هذه المركبات.

تأثير العوامل التجريبية المختلفة مثل درجة الحموضة والكتلة، التركيز ودرجة الحرارة والوقت درست كذلك. حيث تبين أن درجة الحموضة الأساسية ودرجة حرارة 50 درجة مئوية هي الظروف الأكثر ملاءمة لامتزاز هذه الصبغة. حركية الامتزاز تتبع نموذج من الرتبة الثانية. النموذج الأكثر ملائمة لعملية امتزاز الصبغ هو نموذج لنغيمير و فراند ليش في نطاق التركيزات التي تمت دراستها

**الكلمات المفتاحية:** بولي (S-Phe) النشا ، الفينول ، الامتزاز ، البوليمرات الحيوية

## Résumé

L'objectif de présent travail est la préparation des nouveaux biopolymères à base d'amidon et du phénol pour les utiliser dans les traitements des eaux. Les produits obtenus sont caractérisés par trois méthodes à savoir UV-visible, ATG et IR. Dans cette étude nous nous sommes intéressées à l'adsorption d'un colorant cationique bleu de méthylène (BM) par ces bios matériaux (Poly (S-Phe)) L'influence des différents paramètres expérimentaux tels que le pH, la masse, la concentration, la température et le temps ont été étudiés. Les pH basiques et la température de 50°C se sont avérés les conditions les plus favorables à l'adsorption de ce colorant. Les cinétiques d'adsorption suivant un modèle du 2ème ordre. Les isothermes d'adsorption peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles des Langmuir et Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées.

**Mots clés :** Poly (S-Phe), amidon, phénol, adsorption, biopolymers

## Abstract

The objective of this work is the preparation of new starch and phenol-based biopolymers for use in water treatment. The obtained products are characterized by three methods namely UV-visible, ATG and IR. In this study we are interested in the adsorption of a cationic dye methylene blue (BM) by these materials (Poly (S-Phe)). The influence of different experimental parameters such as pH, mass, concentration, temperature and time are studied. The basic pH and temperature of 50°C are proved to be the most favorable conditions for adsorption of this dye. Adsorption kinetics follows a 2nd order model. Adsorption isotherms can be satisfactorily modeled by the Langmuir and Freundlich models in the range of the studied concentrations

**Keywords :** Poly (S-Phe), starch, phenol, adsorption, biopolymers.