



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et
Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي بوردج

بوجردج

Université Mohamed

El Bachir El Ibrahim

de Bordj Bou Arreridj



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : **Master**

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

THÈME

**Elimination d'un colorant par adsorption
sur l'amidon**

Préparé par : Mohemmed Yahiaoui Asma

Traiki Chaima

Soutenu le : 15 /09/2021

Mme M.Assassi	Président:	M.C.A	Université Bordj Bou arreridj
Mme S.Boufassa	Rapporteur	M.C.A	Université Bordj Bou arreridj
Mr A.Hellati	Co-rapporteur	M.C.A	Université Bordj Bou arreridj
Mme H.Faid	Examineur	M.C.A	Université Bordj Bou arreridj

Année Universitaire 2020-2021

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous donné pour faire ce travail.

Mes remerciements spéciaux vont au Dr.S.Boufassa notre encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans notre travail. Nous exprimons également nos gratitudes au Dr.A. Hellati pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour ses conseils judicieux.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction.....	04
I.2. Historique.....	05
I.3. Définition de l'adsorption	05
I.4. Nature de l'adsorption.....	05
I.4.1. L'adsorption physique (ou physisorption).....	06
I.4.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	06
I.5. Mécanismes d'adsorption.....	07
I.6. Les facteurs influençant l'adsorption	08
I.6.1. Les caractéristiques de d'adsorbant.....	08
I.6.2. Les caractéristiques de l'adsorbat.....	09
I.6.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu.....	09
I.7. Isothermes d'adsorption	09
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	10
I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
I.7.2.1. Modèle de Langmuir	11
I.7.2.2. Modèle de Freundlich.....	13
I.8. Domaine d'application de l'adsorption	14
Références	16

Chapitre II : les colorants

II. Généralités.....	19
II.1. Définition.....	19
II. 2. Différents types de colorants	21
II.2.1. Colorants utilisés dans le textile.....	22

II.2.1.1. Les colorants à mordant.....	22
II.2.1.2. Les colorants acides.....	22
II.2.1.3. Les colorants directs (ou substantifs).....	23
II.2.1.4. Les colorants cationiques (ou basiques).....	23
II.2.1.5. Les colorants azoïques insolubles.....	24
II.2.2. colorants utilisés dans l'alimentation.....	26
II.3. Classification des colorants.....	27
II.3.1. Classification chimique.....	27
II.3. 1.1. Colorants azoïques.....	27
II.3.1. 2. Colorants anthraquinoniques.....	28
II.3.1.3. Colorants polyméthiniques.....	28
II.3.2. Classification tinctoriale	28
II.4. Toxicité des colorants.....	29
II. 4.1. Toxicité par les rejets industriels.....	29
II.4.2 Toxicité par les colorants alimentaires.....	31
II.5. Procédés d'élimination des colorants.....	32
II.5.1. Procédés chimiques.....	32
II.5.1.1. Les procédés d'oxydation classique.....	32
II.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	33
II.5.2. Procédés physicochimiques.....	34
II.5.2.1. La coagulation-précipitation.....	34
II.5.2.2. Les techniques membranaires.....	34
II.5.2.3. L'échange d'ions.....	34
II.5.2.4. L'adsorption.....	35
Références.....	36

Chapitre III : les amidons

III.1. Introduction.....	39
III.2. L'amidon natif.....	39
III.2.1. Structure physique et chimique	39

III.2.2. Propriétés physiques	43
III.2.3. Propriétés chimiques	43
III.3. Les amidons modifiés.....	43
II.3.1. Action de la chaleur et traitement acide	44
II.3.2. Traitement enzymatique	44
II.3.3. Traitements chimiques	45
II.3.4. Traitements par irradiation	46
CONCLUSION	47
Références	48

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1. Définition du bleu de méthylène.....	50
IV.2. Propriétés physique de bleu de méthylène.....	50
IV.3. Propriétés chimique de bleu de méthylène.....	50
IV.4. Utilisation du bleu de méthylène.....	51
IV.5. Choix des matériaux adsorbants	52
IV.6. Préparation des solutions et méthode d'analyse.....	52
IV.7. Effet du temps de contact du bleu de méthylène avec l'amidon.....	55
IV.8. Isotherme de l'adsorption	56
IV.8.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	57
IV.8.2. Isotherme de Freundlich	59
Références	60
Conclusion	62
Résumé	

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	07
Tableau II.1 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	21
Tableau II.2 :	Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	29
Tableau III.1:	Teneurs en amylose et amylopectine d'amidons d'origines botaniques diverses	42
Tableau IV.1:	Résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié	58
Tableau IV.2:	Résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié	59

Liste des figures

Figure I.1 :	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .	04
Figure I.2:	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	06
Figure I.3:	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	11
Figure II.1 :	Colorant C.I.mordant bleue	22
Figure II.2 :	Colorant C.I.acid red	23
Figure II .3 :	Colorant direct CI bleue	23
Figure II.4 :	Colorant CI Basic green	24
Figure II.5 :	Colorant CI Disperse Yellow	25
Figure II.6 :	Pigment synthétique	26
Figure II.7 :	Structure chimique du Jaune AB	27
Figure II.8 :	Structure chimique du Jaune OB	27
Figure III.1:	Structure et ultra structure d'un grain d'amidon	40
Figure III.2 :	Structure de l'amylose	41
Figure III.3:	Structure de l'Amylopectine	41
Figure III.4:	conformation des deux structures	42
Figure III.5:	Digestion de l'amidon par l'amylase	45
figure IV.1 :	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	54
Figure IV.2:	Effet du temps de contact du bleu de méthylène avec l'amidon	55
Figure IV.3 :	isotherme d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur l'amidon	56
Figure IV.4 :	Courbe de linéarisation selon Langmuir de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'amidon à T = 25°C	57
Figure IV.5:	Courbe de linéarisation selon Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'amidon	58

Introduction générale

Introduction générale

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [1].

Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois en la matière mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de natures métallique, tels que le cuivre et le fer, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants. ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes [2].

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux.

Introduction générale

Depuis un demi-siècle, de nombreux laboratoires de différents horizons s'intéressent à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels; C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base d'amidon disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse.

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans la continuité des précédents travaux de recherche du laboratoire de chimie inorganique et environnement de l'université de Bordj Bou Arreridj, a pour intérêt principal l'utilisation des matériaux naturels.

C'est dans ce contexte général que se propose cette étude ayant pour objectif principal l'étude de la possibilité d'utiliser l'amidon comme adsorbant pour la rétention du bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons résumé quelques informations indispensables sur le phénomène de l'adsorption, dans le deuxième chapitre nous avons illustré types, classification et toxicité des colorants. Dans le troisième chapitre, on donne une description de l'amidon, le quatrième chapitre comporte la méthodologie adoptée, le matériel employé, ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

CHAPITRE N° I
CHAPITRE N° I
Généralités sur l'adsorption
Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals[1]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2], comme montre la (figure I.1).

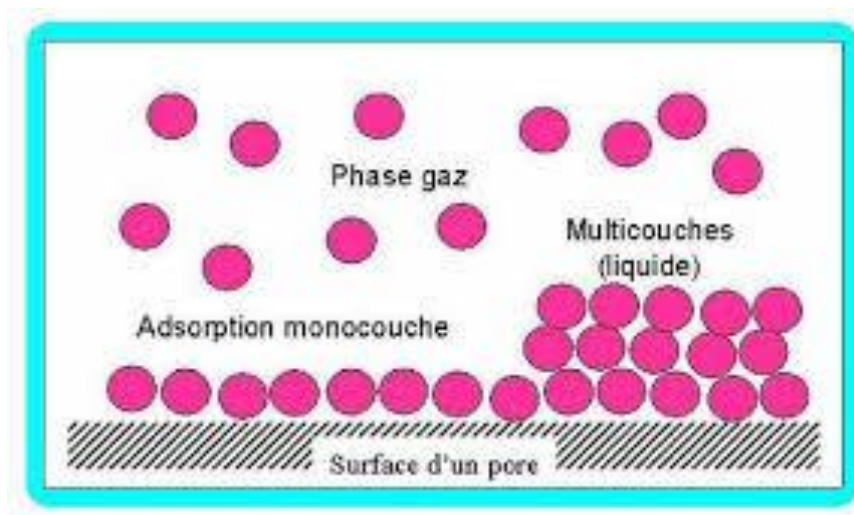


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [2].

I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [3].

I.3. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [3].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [4].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [5].

I.4. Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

I.4.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [6].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [7].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [8].

I.4.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [6].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [7].

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Processus Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.5. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C'est à dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [9].

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [8].

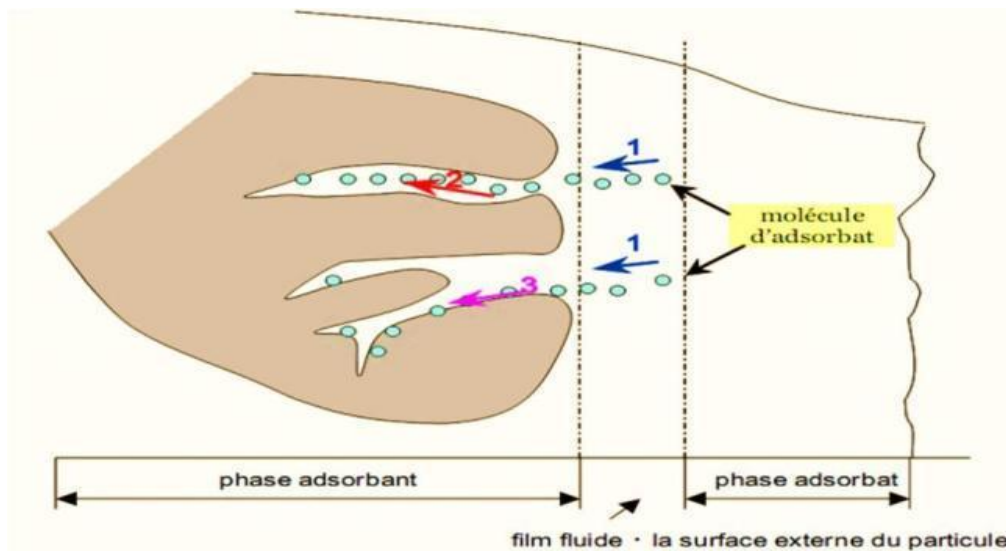


Figure I.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [9].

I.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [8] sont :

I.6.1. Les caractéristiques de d'adsorbant :

- ✓ volume poreux et fonctions superficielles ;

- ✓ **Polarité** : Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.
L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [10, 11].
- ✓ **La surface spécifique** : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [12]. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions [12].

I.6.2. Les caractéristiques de l'adsorbat :

La polarité Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée pour le soluté que pour le solvant, plus l'adsorption est forte. [13].

La solubilité : La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [14].

Masse moléculaire de l'adsorbat : Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [14].

I.6.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu :

La température : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [13].

L'agitation : L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [13].

Le pH : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption[13].

I.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température **T** et de la pression de la vapeur **P**.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-1})$$

N_a : représente le nombre de moles adsorbées. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [15].

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (\text{I-2})$$

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll[16].

✓ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 °A [17].

✓ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500A.

✓ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

✓ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

✓ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [17].

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (I.3).

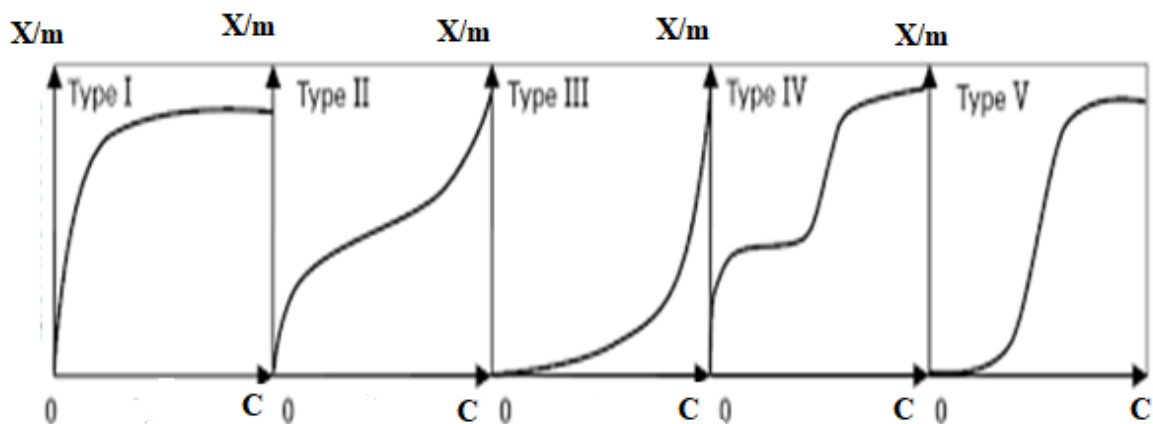


Figure I.3: Les différents types d'isothermes d'adsorption [18].

I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.2.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S . La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [19, 20]. L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I-3})$$

Où:

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'absorption) (mg/g) ;

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

q_m : capacité d'absorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

K_L : coefficient d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$) c'est la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm} \frac{1}{KL} + \frac{C_e}{qm} \quad \text{avec } b=KL \quad \text{(I-4)}$$

Le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+KL.C_e} \quad \text{(I-5)}$$

Où:

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 > R_L > 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

I.7.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [21]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I-6})$$

Où :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{I-7})$$

. La valeur $\frac{1}{n}$ de représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

I.9. Domaine d'application de l'adsorption :

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [17] :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;

- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
- Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

Références

- [1] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007
- [2] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [3] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [4] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [5] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri - Constantine, 2012.
- [6] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [7] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotus mutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [8] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [9] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [10] Degremont, Memoto Technique de l'eau Lavoisier et documentation. Degermot suez : 1989
- [11] Chittour Chams Eddine, Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^e Edition : Office des publications universitaires, 2004, p 415
- [12] T.Sato, R.Ruch ; «Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption »; Marcel Dekker ; Surfactant Science Series. New York ; 1980 ; Volume 32 ; Chapitre I ,
- [13] G.Mahuzier, M.Hamon, P.Prognon, D.Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation »; Elsevier/Masson ; 3^eme édition ; 1999.

- [14] Loughi L, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de magister, 2014.
- [15] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [16] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara-Boumerdès, 20092010.
- [17] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [18] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamedBougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [19] P.WVITHEIR, Le pétrole, raffinage et génie chimique, 2eme édition, Tome 1, (1972).
- [20] A. MELLAH, A. BOUALIA, KMENACER, T. AISSAOUI, A. SILEM, applied science, 7 (1993) 431-445.
- [21] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, 15/11/2011.
- [22] ChouatM. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

CHAPITRE N°II

CHAPITRE N°II

Les colorants

II.1- Généralités

II.1.1.Définition:

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant commun produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 780 nm) [1].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation[2].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore,[3], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau (II-1).D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes

Les chromophores sont les groupes responsables de la coloration des molécules. On a pu identifier les différents types de chromophores. Ils peuvent être :

- Un chromophore qualifié de radical, c'est - à - dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée (un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple).
 - Un chromophore bi- radical, il s'agit de deux atomes non saturés, par exemple le groupe azoïque découvert par Witt, $-N=N-$ où chaque atome d'azote n'a que sept électrons autour de lui.
 - Un chromophore ionique, par exemple dans le triphényl méthyle: $(C_6H_5)_3C^+$ dans lequel le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé.
 - Un chromophore bi- polaire, où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle ($C = O$) du fait que la double liaison est plus attirée par l'oxygène.
- La théorie qui unit la constitution chimique d'une molécule à sa couleur a été élaborée graduellement, chaque théorie nous permettant ainsi de se rapprocher petit à petit d'une théorie plus précise.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores ,auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène ,pérylène, ...etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy....etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées [4].

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.[5]

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

II .2.Différents types de colorants :

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le

fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [6 ,7].

II.2.1. colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement [6] :

II.2.1.1. Les colorants à mordant :

Qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en **figure (II-1)**.

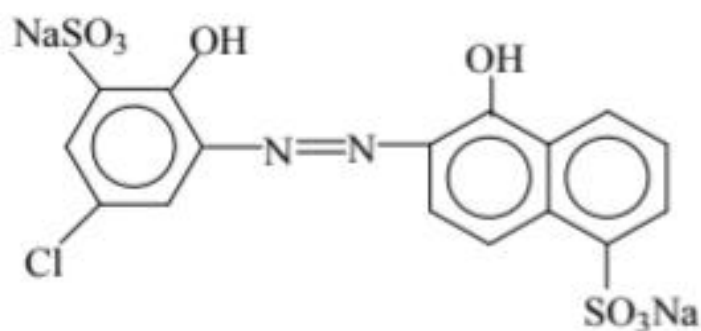


Figure II.1 : Colorant C.I.mordant bleue 9

II.2.1.2. Les colorants acides :

Qui permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonâtes qui permettent leur solubilisation dans l'eau .Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La **figure (II-2)** illustre un exemple de ce colorant.

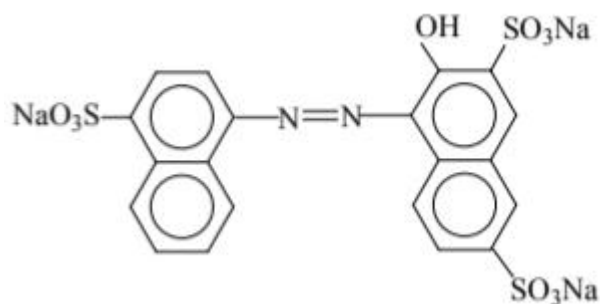


Figure II.2 :Colorant C.I. acid red 27

II.2.1.3. Les colorants directs (ou substantifs) :

Qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillage. Un exemple de structure est donné en **Figure (II-3)**.

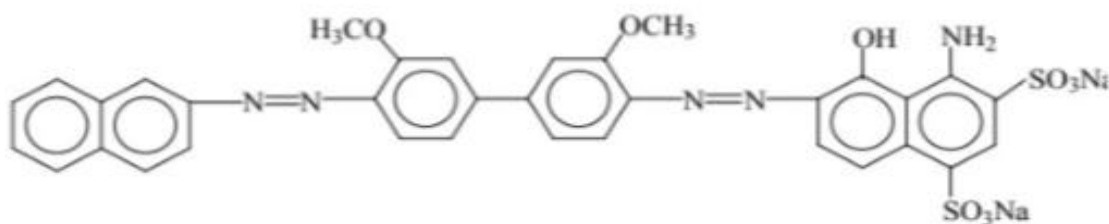


Figure II.3 : Colorant direct CI bleue 1

II.2.1.4. Les colorants cationiques (ou basiques) :

Qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la **figure (II-4)**).

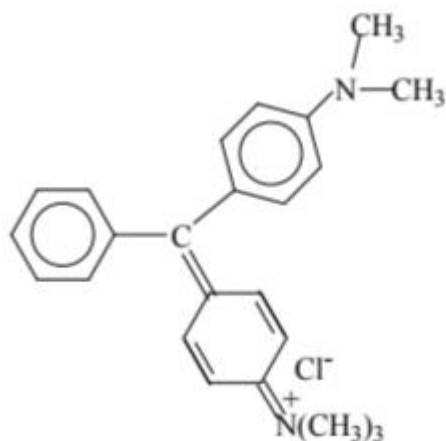
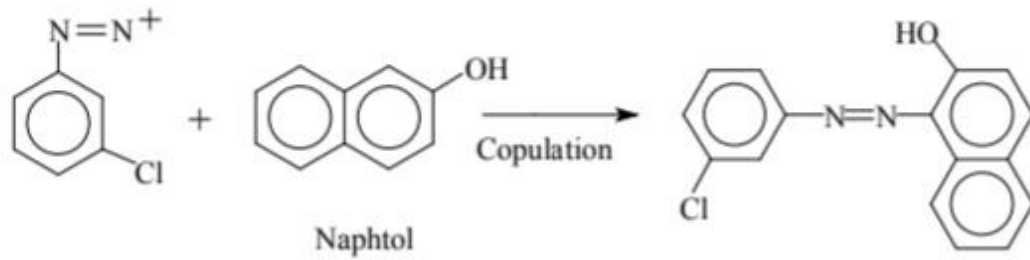


Figure II.4 :Colorant CI Basic green4

II.2.1.5. Les colorants azoïques insolubles :

Qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. L'ensemble est schématisé par les réactions suivantes [8] :





Un exemple est représenté en **figure (II -5)**.

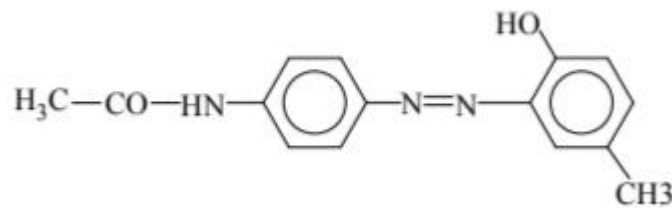


Figure II.5 :Colorant CI Disperse Yellow 3

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques.

Un exemple de pigment synthétique est montré dans la **figure (II-6)**.

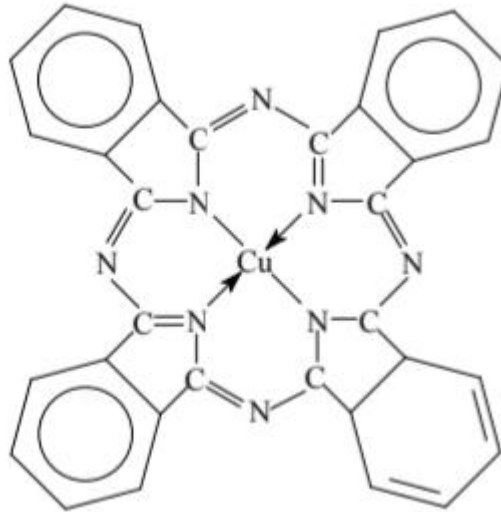


Figure II.6 : Pigment synthétique

II.2.2. Colorants utilisés dans l'alimentation :

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement ou depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que [7] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.

- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

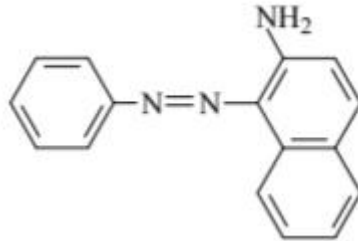


Figure II.7 : Structure chimique du Jaune AB

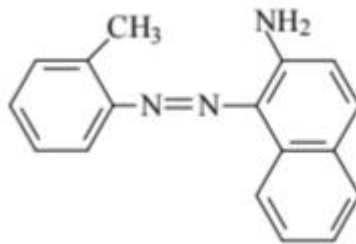


Figure II.8 : Structure chimique du Jaune OB

II.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [7].

II.3.1. Classification chimique

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

II.3. 1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [9]. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, ils représentent plus de

50% de la production mondiale [10]. Selon le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques [11]. Ils répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs, réactifs solubles dans l'eau, dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau [12].

II.3.1.2. Colorants anthraquinoniques:

Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [13]. Ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [14].

II.3.1.3. Colorants polyméthiniques:

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine (N) substitué [11].

II.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le **tableau II-2** on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau II-2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [15].

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ;colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement àcellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

II.4.Toxicité des colorants

II.4.1. Toxicité par les rejets industriels :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution

de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, en gendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [15].

Les données bibliographiques ont mentionné que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A [15-16].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.[15-17].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement[15-17].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [15-17].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [17].
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, les andolans[15-18].

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

II.4.2. Toxicité par les colorants alimentaires :

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. [17] :

LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, **JUHLIN** (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. **GATELAIN**(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant. L'érythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de tout essortes. **CLEMENT** a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des

effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux. Nous citons quelques exemples :

- Les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc....
- Les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. ...
- Les dérivées du diphenylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc. ...

Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

II.5. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

II.5.1. Procédés chimiques

II.5.1.1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration[19].

II.5.1.1. a. L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [20], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

II.5.1.1. b. L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [21].

II.5.1.1. c. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [20]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

II.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [21].

II.5.1.2. a. Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [20].

II.5.1.2. b. Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [22].

II.5.1.2. c. Procédés d'oxydation avancée photochimique

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [21].

II.5.3. Procédés physicochimiques

II.5.3.1. La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [23]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrinediméthylamine.

II.5.2.2. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques

membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [24,25] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

II.5.3.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un au treion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [22].

II.5.3.4. L'adsorption

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

Références

- [1] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [2] Pagga U, Brow D, The degradation of dyestuffs part II :behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, **15**, 4, 479-491, (1986).
- [3] Willmot N.J., Guthrie J.T., Nelson G., The biotechnology approach to colors removal from textile effluent, *JSDC*, **114**, 38-41, (1998).
- [4] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, *15th world conference on Non-Destructive Testing*, Rome, 15-21, October (2000).
- [5] H. Qiu hong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghshereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308(2007). 191-199
- [6] Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4^{ème} édition AFNOR (1985)
- [7] Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelearts. Malone S.A. Edition (1986)
- [8] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15^{ème} édition. Dunod éditeur (1990).
- [9] Dulin D., Drossman H., and Mill T., *Environ. Sci. Technol.*, 20, no 1, 72-77 (1986).
- [10] Tissot A., Boule P., and Lemaire J., *Chemosphere*, 12, no 6, 859-872, (1983).
- [11] Boule P., Guyon C., Tissot A. and Lemaire J., *Journal de chimie Physique*, 82, no 5, 513-16 (1985).
- [12] Joschek H. I. and Miller S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, no 14, 3273-3281 (1966).
- [13] Boule P., Guyon C. and Lemaire J., *Chemosphere*, 13, no 5/6, 603-613, (1982).
- [14] Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 18, 2, 202-207 (1970).
- [15] Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de Ain. DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [16] Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser.*, A, 21, 169-179 (1980).
- [17] Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} édition (1977).
- [18] Balakina T.D and Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267

- (1987).
- [19] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris(2007).
- [20] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [21] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [22] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [23] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155
- [24] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [25] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [26] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.

CHAPITRE N°III
CHAPITRE N°III
LES AMIDONS

III .1.Introduction

Les amidons sont des polysaccharides d'origine végétale se trouvant principalement dans les grains de céréales et dans les tubercules. Certains fruits peuvent également être riches en amidon. Les amidons diffèrent les uns des autres par la forme et la taille de leurs granules, et par les proportions respectives des chaînes d'amylose et d'amylopectine qui conditionnent leurs propriétés physiques. Le rôle nutritionnel des amidons est particulièrement important puisqu'ils constituent, après hydrolyse digestive en glucose, la principale source de calories de l'alimentation humaine. Les amidons jouent également un rôle important en technologie alimentaire. Ils sont utilisés comme liants, épaississants, gélifiants, substituts des corps gras, agents d'encapsulation... Ils sont également utilisés dans le secteur du textile, dans le secteur des emballages et également dans certains matériaux plastiques biodégradables [1].

Les propriétés fonctionnelles des amidons sont de mieux en mieux connues et de plus en plus exploitées dans les industries alimentaires. Mais à l'état natif, les amidons supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation... De plus, la viscosité élevée, le gonflement rapide, le phénomène de rétrogradation rendent ces amidons peu aptes à la fabrication de certains produits. Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les amidons modifiés.

Les techniques de transformation de l'amidon sont nombreuses. On peut citer les transformations par voie physique, par voie chimique et par voie enzymatique. Ces traitements permettent de diminuer le poids moléculaire et la viscosité et d'augmenter la solubilité dans l'eau [2].

III.1. L'amidon natif

L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule. Il a des propriétés alimentaires et technologiques. L'amidon est toujours d'origine végétale. On le retrouve dans les graines (de céréales et de légumineuses) ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits [3].

III.1.1. Structure physique et chimique

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure des ces graines sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc

pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes sel on leur origine (**Figure III.1**).

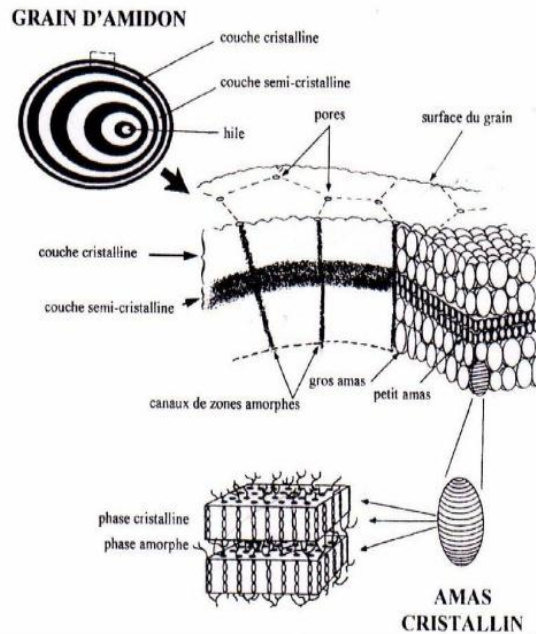
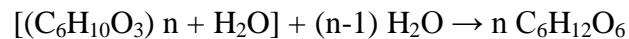


Figure III.1: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Son hydrolyse montre que celui ci est formé de molécules de glucose, liées entre elles par élimination de molécules d'eau. La formule brute est la suivante : $(C_6H_{12}O_5)_n$. La réaction d'hydrolyse peut alors se résumer par l'équation bilan suivante :



L'amidon est un polymère de glucose où les liaisons se font entre les fonctions alcools portées par les carbones 1, 4 et 6. En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de l'arbre de l'amidon. Les structures de l'amylose (**Figure III.2**) et amylopectine (**Figure III. 3**) sont représentées dans les schémas ci dessous :

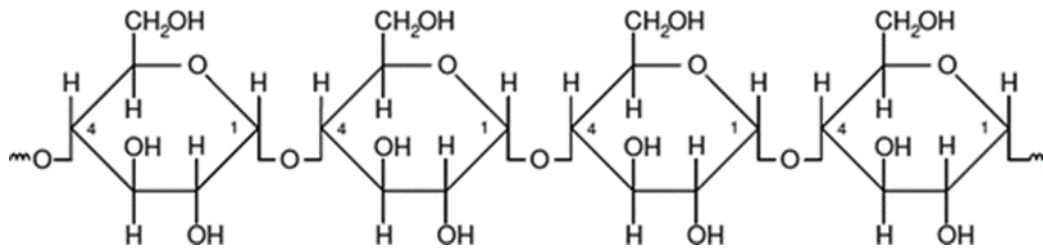


Figure III.2: Structure de l'amylose.

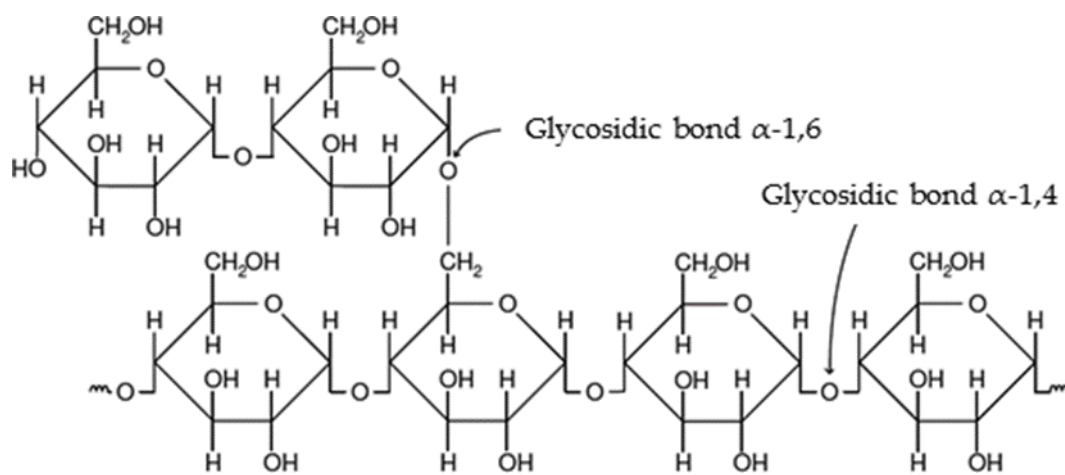


Figure III.3: Structure de l'Amylopectine.

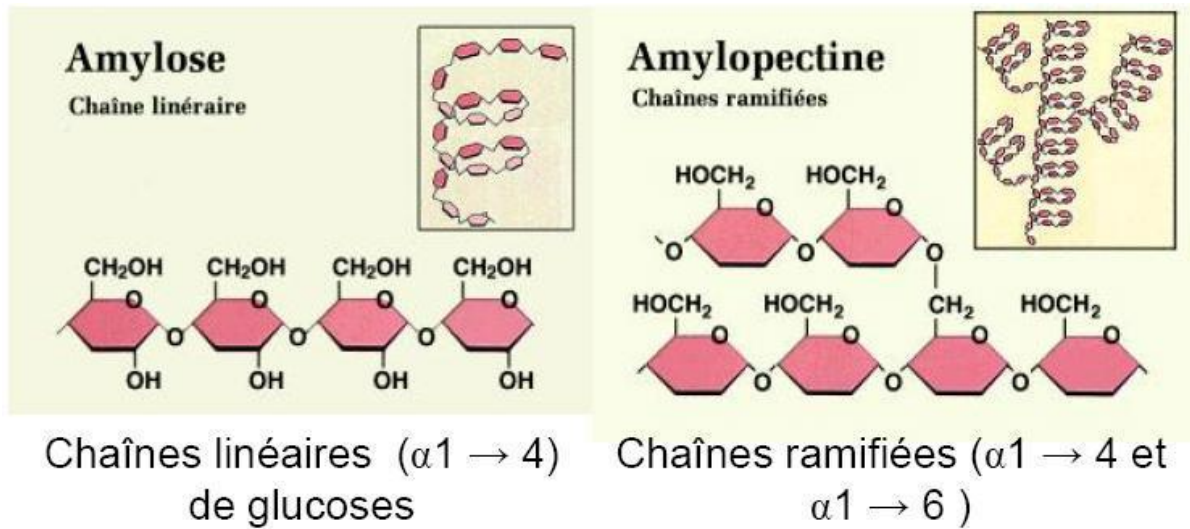


Figure III.4: conformation des deux structures [4].

Tableau III.1: Teneurs en amylose et amylopectine d'amidons d'origines botaniques diverses [5].

SOURCE BOTANIQUE	AMIDON	AMYLOSE	AMYLOPECTINE
POMME DE TERRE	84	23	77
WMANIOC	80	20	80
BLE	70	28	72
RIZ	75	15-35	65-85
MAIS	75	25	75
MAIS CIREUX	75	0	100
AMYLOMAIS	75	77	23
PETIT POIS à LA MATURETE	-	40	60
BANANE	90	17	83

III.1.2. Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- ✓ Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- ✓ Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- ✓ Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

III.1.3. Propriétés chimiques

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

- ✓ Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- ✓ Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés. Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

III.2. Les amidons modifiés

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

Les amidons modifiés sont des substances obtenues au moyen d'un ou plusieurs traitements chimiques d'amidon alimentaire. Ils peuvent avoir été soumis à un traitement physique ou enzymatique, et peuvent être blanchis ou fluidifiés par traitement acide ou alcalin.

III.2.1. Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température ($>100^{\circ}\text{C}$) permet une hydrolyse efficace. Les coupures des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiante entraînant une diminution brutale de la viscosité. Ces deux technologies permettent aux amidons d'être solubles dans l'eau froide, et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré [4].

III.2.2. Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est hydrolysé par différentes espèces d'amylase (**figure 5**) :

- L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une enzyme liquéfiante.
- La bêta amylase : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 : hydrolyse saccharifiant, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [4] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4)

Nous pouvons classer les grains d'amidon en trois classes selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques :

- Ceux qui sont facilement attaqués (manioc),
- Ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre)
- Ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

Les différences sont dues à la plus ou moins grande compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en

accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif. En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont dispersées dans le solvant et donc accessibles aux enzymes. En revanche, dans l'amidon natif, ces molécules sont "organisées", compactes et donc difficilement accessibles aux enzymes [5].



Figure III.5: Digestion de l'amidon par l'amylase.

III.2.3. Traitements chimiques

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés. [5] Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les « amidons modifiés » qui peuvent se présenter : [6]

sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts hydrogènes déjà présents. Ils sont très adaptés :

- aux aliments qui subissent des cuissons à température élevée car les liaisons chimiques sont plus stables que les liaisons hydrogènes,

- aux aliments qui subissent des forces de cisaillement car la réticulation diminue leur fragilité - et aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.
- sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents monofonctionnels pour introduire des groupes de substitution.
- Le but de ce traitement est de stabiliser l'amylose contre la rétrogradation et d'éviter l'association intermoléculaire des fractions d'amylopectine.
- Il s'agit d'amidons tels que l'acétate d'amidon, les monophosphates, les éthers d'hydroxypropyle.
- Ils se trouvent dans les aliments subissant un long stockage à basse température car le greffage d'hydroxyle augmente les phénomènes de répulsion entre les chaînes et minimise le phénomène de rétrogradation décrit précédemment.
- sous la forme oxydée, comme les amidons blanchis. Ils sont traités avec de faible quantité d'agent oxydant. Ce traitement est directement dirigé vers le blanchiment des impuretés colorées associées à l'amidon. Il consiste en l'ajout d'hypochlorite de sodium. Ces amidons offrent une large variété de fluidité : plus le taux d'hypochlorite augmente, plus la fluidité augmente.
- sous la forme spécifique, portant des charges ou non. Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien précis, les plus importants sont: les amidons anioniques, cationiques, bipolaires et fluidifiés.
- Les deux premiers concernent le secteur de la papeterie ; en revanche, les deux derniers interviennent dans l'industrie agroalimentaire.
- Le bipolaire permet de jouer un rôle stabilisant d'émulsion, en diminuant dans les produits alimentaires le relargage des matières grasses. Les fluidifiés sont recherchés pour la fabrication de confiseries gélifiées.

Les traitements cités précédemment sont les plus utilisés, cependant, il existe d'autres techniques moins connues telles que la technique par irradiation.

III.2.4. Traitements par irradiation

Cette technique très récente [7] permet la production d'amidons modifiés, par traitement aux rayons gamma. L'utilisation de cette méthode est couplée à l'action de peroxydes inorganiques. Ces deux éléments sont indissociables, l'absence d'un de ces deux éléments

diminue la viscosité mais ne la stabilise pas. Par exemple, la combinaison d'ammonium et de rayons gamma a montré que la viscosité diminuait et était stabilisée.

CONCLUSION

Les amidons à l'état naturel, très sensibles à la chaleur ne présentent que très peu d'intérêt pour l'industrie alimentaire.

Par contre, dès l'instant où ils sont modifiés, ils possèdent en tant qu'additifs alimentaires, des propriétés épaississantes très intéressantes. Les traitements qu'ils subissent alors, sont soit chimiques, soit physiques soit enzymatiques et permettent de conserver les avantages de l'amidon natif sans les inconvénients.

Les amidons modifiés semblent ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain aux doses autorisées par la législation en vigueur.

Référence

- [1] Kara.S. : Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon modification et contrôle des propriétés. Thèse de Magistère en chimie. Université Tlemcen. 2010.
- [2] Mme H.A.TURKI : Etude des propriétés rhéologiques et microstructurales des amidons de blé et de pomme de terre irradiés. Mémoire de mastère. Ecole Supérieure des Industries Alimentaires de Tunis.25 Novembre 2011.
- [3] DUPIN Henri, CUP Jean-Louis, MALEWIAK Marie-Irène et al. Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS : ESF éditeur1992, p.127-135
- [4] MULTON J.L. Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les IAA, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Edition Tec&doc. Lavoisier, 1992. p 286-287.
- [5] Cheftel J.C. et Cheftel H. (1977). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Volume 1. Technique et Documentation-Lavoisier., 130-141. 1992
- [6] E.LEVEQUE, B. HAYE, A. BELARBI. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000. P 14.
- [7] MULTON J.L. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, à l'exclusion des produits utilisés au niveau de l'agriculture et de l'élevage : pesticides, hormones, etc. 3iem édition, collection sciences et technique agroalimentaires, Edition Tec&doc. 2002. P44.

CHAPITRE N°IV
CHAPITRE N°IV
Partie expérimentale

IV.1. Définition

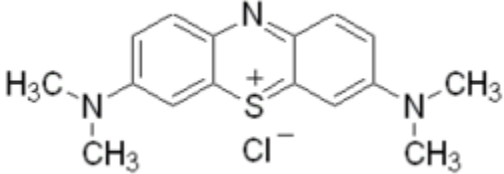
Le **bleu de méthylène**, ou **chlorure de méthylthioninium**, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés rédox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune.

En tant que médicament, il est inscrit sur la liste modèle de l'OMS des médicaments essentiels comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie lorsque le taux de méthémoglobine dépasse 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré une oxygénothérapie ; il était auparavant utilisé en cas d'intoxication au cyanure ou d'infection urinaire, mais cet usage n'est plus recommandé. Il est généralement administré par injection intraveineuse. En tant que colorant, il présente de nombreux usages, notamment du fait que sa couleur dépend de son état rédox : il est incolore à l'état réduit, mais est bleu à l'état oxydé. C'est un bon accepteur d'hydrogène capable d'oxyder les alcools en aldéhydes en présence de platine. Il permet de colorer les tissus vivants, et est également utilisé en biochimie pour colorer les acides nucléiques bien qu'il soit moins spécifique que le bromure d'éthidium car il ne s'intercale pas dans les polynucléotides ; ce qui le rend aussi moins toxique que ce dernier.

IV.2. Propriétés physiques de bleu de méthylène

Température de fusion	190°C
Solubilité	40 g/l à 20°C
Aspect	Poudre vert foncé
Odeur	Inodore

IV.3. Propriétés chimiques de bleu de méthylène

Formule	C₁₆H₁₈ClN₃S
Masse molaire	319,852 g/mol
Formule développée	

IV.4.Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On l'utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue ;

Il est employé comme coloranthistologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon ;

- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau (en °Th : taux hydrotimétrique ;
- en géotechnique, il est utilisé dans l'essai au bleu de méthylène : il permet de déterminer l'argilosité d'un sol en mesurant la capacité de ce dernier à l'adsorber⁸ ;
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie). Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anticancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neuro-toxicité du produit ;
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine ;
- il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie, ou en traitement d'appoint des plaies superficielles (chez le cheval par exemple), bien que sa faible activité antimicrobienne l'ait fait progressivement abandonner chez l'humain ;
- il est aussi utilisé associé à un laser spécifique dans des traitements dentaires pour soigner et éliminer des poches parodontales ;
- il est plus rarement utilisé en tant que colorant pour la fabrication d'encre dans certaines activités artistiques (dessin, peinture).

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.5. Choix des matériaux adsorbants :

La capacité d'absorption d'un matériau dépend d'une part des propriétés physicochimiques de l'adsorbant et d'autre part des caractéristiques du milieu réactionnel (adsorbat).

Le but de notre travail est d'éliminer le bleu de méthylène par adsorption sur l'amidon commercial. le choix de l'amidon a été fait, vu son prix bas et son abondance.

IV.6. Préparation des solutions et méthode d'analyse

Les solutions colorées de différentes concentrations utilisées dans notre étude ont été préparées par dilution à partir de la solution mère de concentration (0,01 g/l) dans de l'eau distillée. La méthode d'analyse utilisée (la spectrophotométrie) a permis de suivre la concentration du colorant étudié. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre type **UV-1700 PHARMA SPEC (SHIMADZU)**.

Muni d'une cuve de 1cm de largeur et la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 662 \text{ nm}$, cette longueur d'onde est obtenue par balayage automatique entre 200 et 1000 nm.

Les valeurs de la concentration ont été calculées par extrapolation sur la courbe d'étalonnage en utilisant l'équation de la droite suivante :

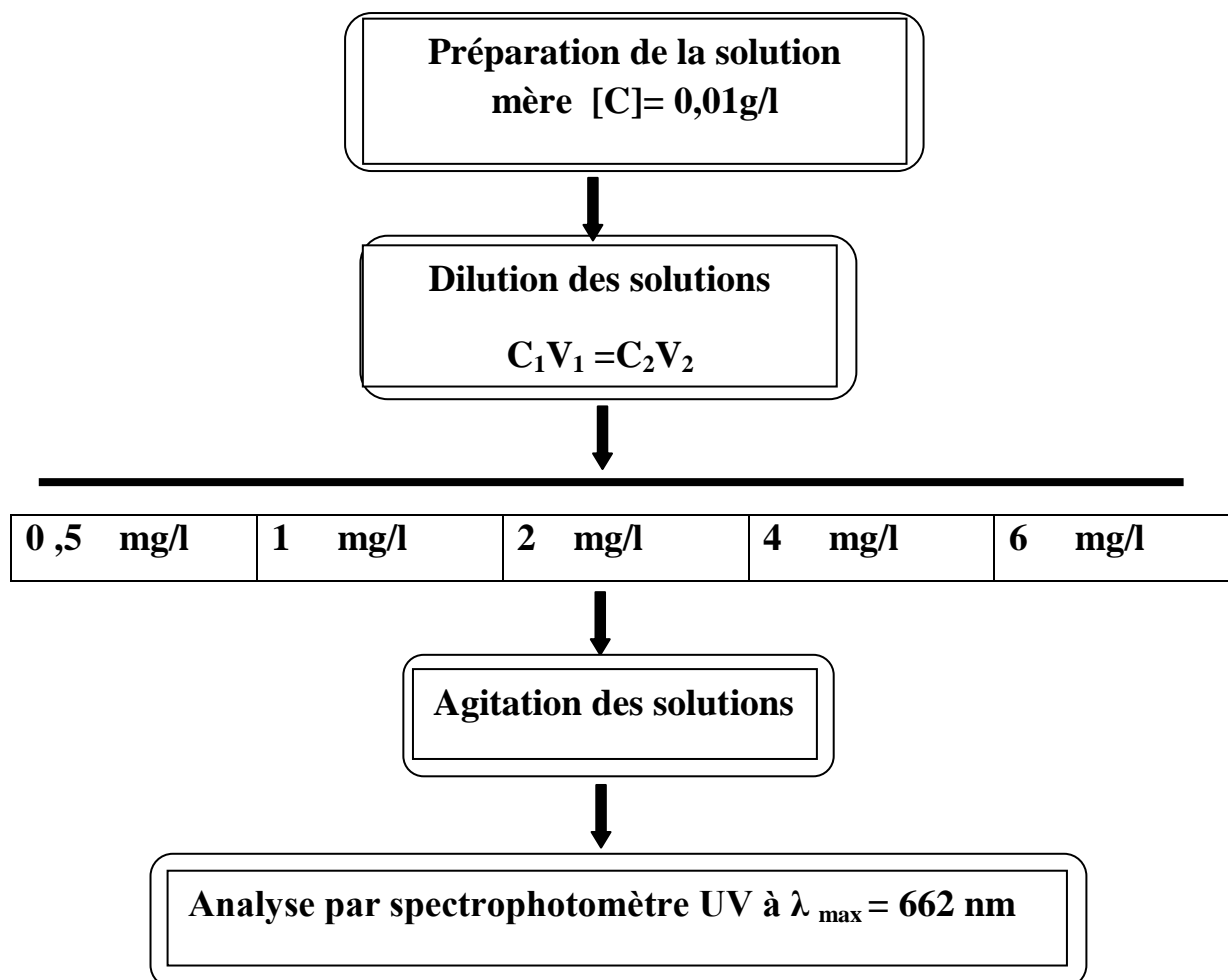
$$\text{Abs} = a [C] + b$$

Abs : absorbance

C : concentration massique du composé (colorant) (mg/l)

Détermination de la courbe d'étalonnage

Les étapes suivies sont :



Nous avons établis la droite d'étalonnage qui représente l'absorbance à la longueur d'onde trouvée 662 nm en fonction de la concentration C en mg/l.

La figure (IV-1) représente la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

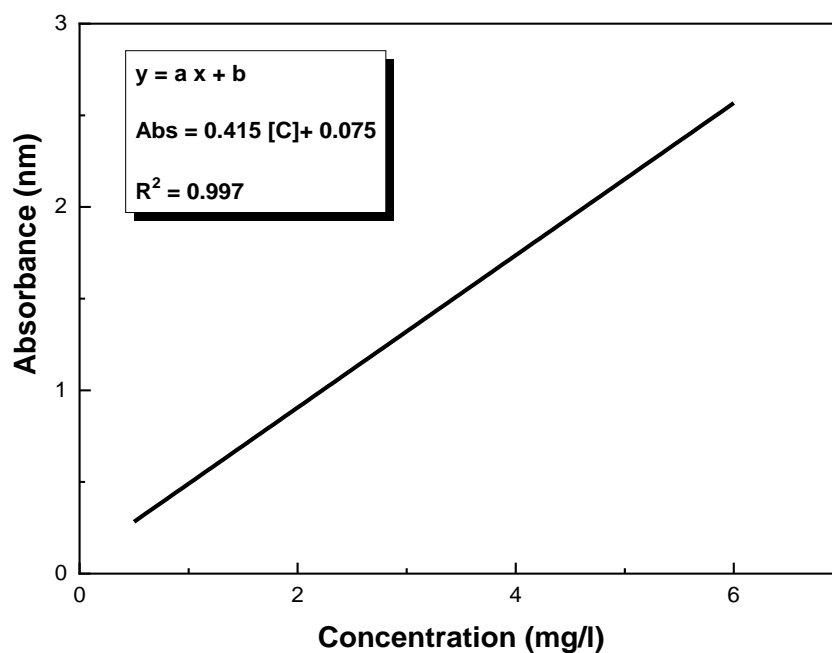
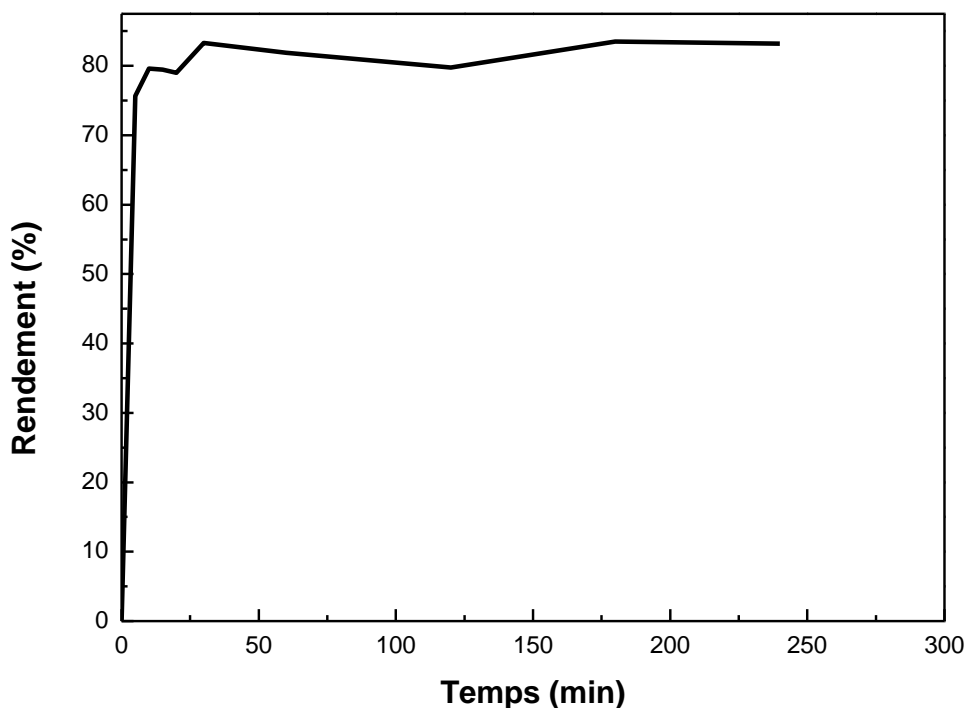


Figure (IV-1) : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

IV.7.Effet du temps de contact du bleu de méthylène avec l'amidon :

La détermination du temps d'équilibre permettra de fixer le temps minimum nécessaire au contact de l'amidon avec le bleu de méthylène d'avoir l'abattement maximum par adsorption des polluants existants dans la solution. Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont: masse de l'amidon = 1g, volume de la solution = 50 ml, vitesse d'agitation = 300 tr/mn. La température ambiante moyenne est maintenue à 25°C.



Figure(IV- 2) : Effet du temps de contact du bleu de méthylène avec l'amidon

L'analyse de cette courbe montre que la vitesse d'absorption du bleu de méthylène sur l'amidon évolue rapidement pendant les premières minutes de contact est atteint une valeur de 80%, puis se stabilise à l'approche de la saturation.

La cinétique d'absorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules du bleu de méthylène adsorbée par l'amidon et celles qui se trouvent en solution. Au -delà de 50min de temps de séjour, on observe une stabilisation de la quantité adsorbée. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'ya pas de désorption des molécules adsorbées, on a fixé la durée de contact solide- solution, pour le reste de nos expériences à 60 min.

IV.8.Isotherme de l'adsorption

Une isotherme d'adsorption **Figure (IV.3)** Représente, pour des conditions de température et de concentrations données, la variation de la quantité du colorant adsorbée q_e (milli gramme

de composé par gramme d'adsorbant) en fonction de concentration à l'équilibre de ce polluant en phase liquide C_e . La figure (IV.3) montre que l'isotherme d'adsorption est de type I dans la classification de Brunauer et al [1] cela signifie une diminution des sites d'adsorption quand

la concentration du polluant organique augmente. L'adsorption de bleu de méthylène n'est pas linéaire, et semble être de type monomoléculaire, l'amidon étant saturé lors du remplissage de la monocouche [1].

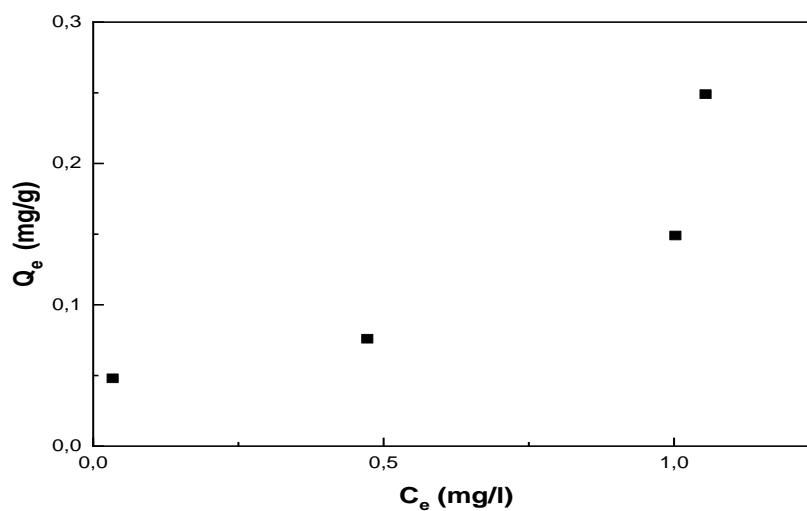


Figure (IV-3) : isotherme d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur l'amidon

Il existe plusieurs modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, on s'intéresse aux modèles à deux paramètres de Langmuir et de Freundlich.

IV.8.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir s'applique pour l'adsorption en couche mono moléculaire, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- ✓ Tous les sites sont identiques

- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire.

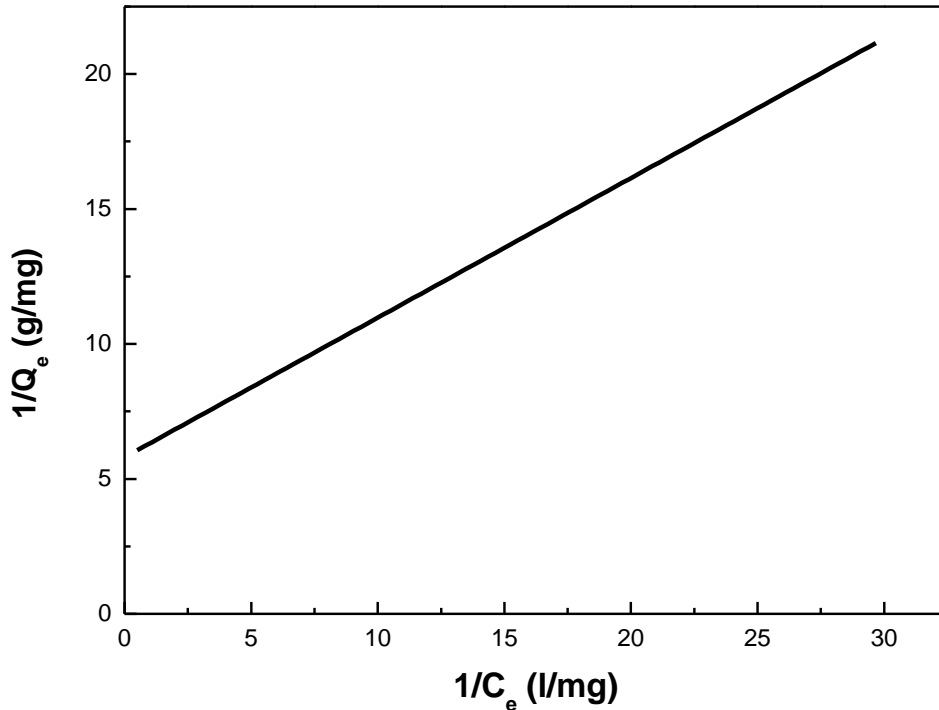


Figure (IV-4) : Courbe de linéarisation selon Langmuir du bleu de méthylène sur l'amidon à T = 25°C

L'équation de Langmuir (Forme I) donne une forme linéaire à partir de laquelle on peut calculer les constantes de Langmuir (Q_m et b).

Tableau IV.1: Résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié

Modèle de langmuir	$1/Q_m = 5.8$	$Q_m = 0.1724$
	Pente = -0.517	$1/bQ_m = \text{pente} = 0.517 / b = 11.24$
	$R^2 = 0.65$	

IV. 8.2. Isotherme de Freundlich

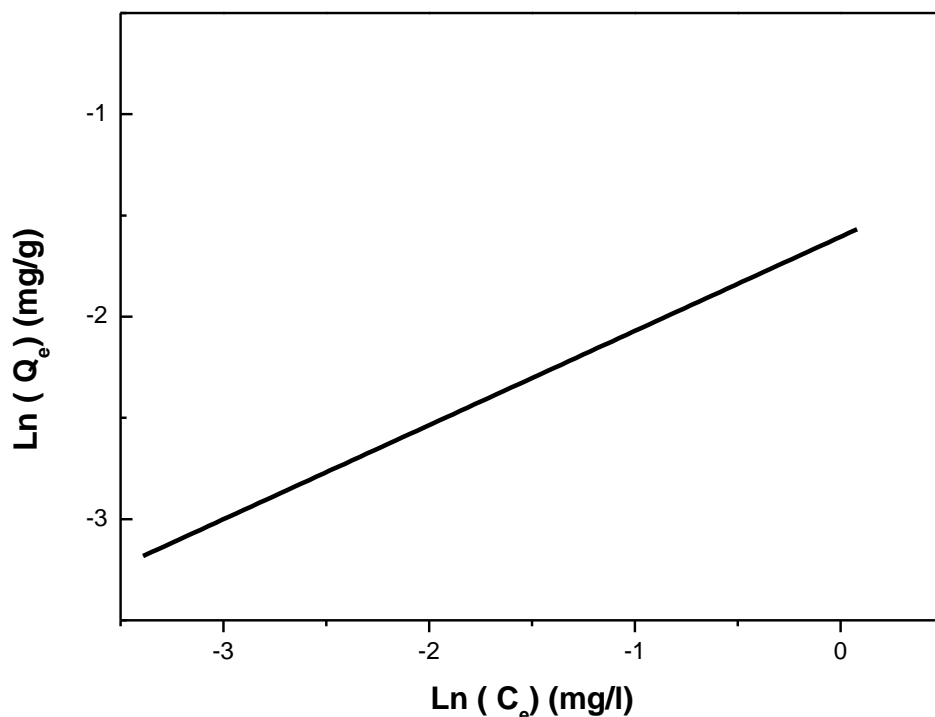


Figure (IV-5): Courbe de linéarisation selon Freundlich du bleu de méthylène sur l'amidon

Le tracé de $\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$ sur la figure IV.5 permis de calculer les constantes de Freundlich (k et n) les résultats sont regroupés dans le **Tableau IV.2:**

Tableau IV.2: Résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié

Modèle de freundlich	$R^2 = 0.59$	
	$\ln K = -1,605$	$K = 0.200$
	$1/n = 0.465$	

La modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes étudiés par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir au coefficient de corrélation estimé à 0.59. Cependant, la comparaison de ses résultats avec les valeurs de corrélation de régression linéaire de Langmuir et de Freundlich on déduit que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des systèmes étudiés. La valeur de $1/n$ trouvée est inférieure à 1 pour les solutions, démontrant ainsi qu'il s'agit d'isothermes **de type L**.

Conclusion

Conclusion

Cette présente étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux, avait pour objectif d'étudier le mode de l'application de l'amidon dans l'adsorption de certains colorants organiques susceptible d'être présent dans l'eau.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'amidon comme nouveau matériau dans une solution préparée avec le bleu de méthylène.

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :

- ✓ Le dosage de bleu de méthylène peut être suivi par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde égale 662 nm ce qui permet de calculer de faible concentration en solution et même en présence d'autres éléments.
- ✓ Le temps nécessaire pour assurer l'équilibre d'adsorption sur l'amidon évolue rapidement pendant les premières minutes (60min) de contact puis se stabilise à l'approche de saturation
- ✓ La représentation des isothermes par les modèles cités dans la partie théorique, montre que la meilleure précision est obtenue par le modèle de langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.65.
- ✓ La pente obtenue par freundlich étant inférieure à 1, ce qui nous a permet de conclure que l'adsorption de méthylène sur l'amidon est importante.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène, sur l'amidon. Les essais d'adsorption ont montré que Le temps nécessaire pour assurer l'équilibre d'adsorption sur l'amidon est 60 minutes. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : Masse d'adsorbant et concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montre que l'adsorption du colorant bleu de méthylène est bon sur l'amidon en poudre. La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La meilleure précision est obtenue par le modèle de langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.65.

Abstract

This work focuses on the study of the adsorption of methylene blue dye on starch. The adsorption tests have shown that the time required to achieve equilibrium adsorption on starch is 60 minutes. Different experimental parameters were analyzed: Mass of adsorbent and initial dye concentration. Experimental results have shown that the adsorption of methylene blue dye is good on powdered starch. The adsorption capacity was determined using the Langmuir and Freundlich isotherms. The best precision is obtained by the langmuir model with a correlation coefficient of 0.65.

الملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء على النشا. أظهرت اختبارات الامتزاز أن الوقت اللازم لتحقيق امتصاص التوازن على النشا هو 60 دقيقة. تم تحليل متغيرات تجريبية مختلفة: كتلة المادة الماصة وتركيز الصبغة الأولي. أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص صبغة الميثيلين الزرقاء جيد على مسحوق النشا. تم تحديد سعة الامتزاز باستخدام متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich. يتم الحصول على أفضل دقة من خلال نموذج langmuir مع معامل ارتباط 0.65.