

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie Physique des Matériaux Polymères

**EXTRACTION ET CARACTERISATION DE L'AMIDON ET
SON APPLICATION A L'ADSORPTION DU CUIVRE**

PAR

KORICHE Yamina

Devant le jury composé de :

S. MOULAY	Professeur, U. Blida	Président
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, C.U. Médéa	Examineur
F. HANNANE	Professeur, U. Blida	Examineur
N. BOUCHENAFI	Maître de conférences, U. Blida	Examineur
S. SEMSARI	Maître de conférences, U. Blida	Rapporteur

Blida, Septembre 2006

RESUME

Le présent travail consiste dans une première étape, en l'optimisation de la méthode d'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre, par la méthode alcaline de A. MISTRY, où les plans d'expériences sont utilisés et ont permis l'obtention d'un rendement d'extraction de 25,92 %. L'amidon obtenu est appliqué à l'adsorption des ions cuivriques en solution, les analyses physico-chimiques et rhéologiques ainsi réalisées sur l'extrait d'amidon avant et après adsorption du Cu^{2+} ont montré que ce biopolymère présente une forte affinité vers les ions cuivriques en solution qui est dû à la présence des groupements $-\text{OH}$ et C-O dans les chaînes polymères. L'adsorption du Cu^{2+} sur l'amidon dépend fortement du pH et le taux d'élimination peut atteindre 61 % au bout de 180 minutes. Les isothermes d'adsorption suivent le modèle empirique de Freundlich avec des coefficients $(1/n)$ supérieurs à 1.

Mots clés :

Adsorption, Amidon, Cuivre, Métaux lourds. Pourcentage

ABSTRACT

This work consists in a first stage, in the optimization of the extraction method of the starch from potato by the alkaline method of A. MISTRY, where the experimental designs are used and allowed to obtain an output of extraction of 25,92 %. The starch obtained is applied to adsorption of cupric ion in solution, the physicochemical and rheological analyses of the starch extract before and after adsorption of Cu^{2+} showed that this biopolymer presents a strong affinity towards the cupric ion in solution which is due to the presence of the groups - OH and C-O in the polymeric chains.

The adsorption of Cu^{2+} on the starch depends strongly on the pH and the percentage of elimination can reach 61 % in 180 minutes. The isotherms of adsorption follow the Freundlich empirical model, with coefficient $(1/n)$ higher than 1.

Key words:

Adsorption, Starch, Copper, Heavy metals.

الملخص

يهدف هذا العمل في مرحلته الاولى إلى تحديد طريقة استخلاص النشاء من درنات البطاطا بالطريقة القاعدية ل A.MISTRY باستعمال تقنية المخططات التجريبية التي سمحت بالحصول على مردود استخلاص قدر ب25,92% النشاء المحصل عليه تم استعمالها لامتزلة النحاس الثنائي في الماء. أثبتت التحاليل الفيزيائية و الكيميائية و الريولوجية التي أجريت على المستخلص النشوي قبل و بعد امتزازه للنحاس انه يملك خاصية امتزلة عالية للشوارد النحاسية في الماء بسبب وجود وحدات C-O و OH- في سلاسل البوليمير. إن التغيير في قيمة pH له تأثير على امتزاز شوارد النحاس و لقد بلغ مستوى ازالتهما حوالي 61% في طرف 180 دقيقة و ان النموذج الذي ينطبق على هذا النوع من الامتزاز هو Freundlich بثابت (1/n) اكبر من الواحد.

الكلمات المفتاحية

امتزاز, النشاء, النحاس, المعادن الثقيلة.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'analyses fonctionnelles des procédés chimiques au niveau de Département de chimie industrielle de l' U.S.D.B sous la direction de Madame S. SEMSARI.

Au terme de ce modeste travail, je remercie mes très chers parents, pour leur tendresse, leur encouragement et pour l'espoir qu'ils ont semé en moi, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie ma promotrice S. SEMSARI, Maître de Conférences à l'U.S.D.B pour m'avoir encadré et guidé le long de ce projet, pour ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa générosité et la confiance qu'elle a placée en moi. Je respecte énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mon profond respect à Monsieur A. HADJ SADOK, Chargé de Cours à l' U.S.D.B. Je voudrais le remercier pour son aide et ses conseils précieux dans le domaine de la rhéologie.

J'adresse mes vifs remerciements au S.Moulay, Professeur à l'U.S.D.B, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Pour les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail : Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur au Centre Universitaire de Médéa, Monsieur F. HANNANE, Professeur à l'U.S.D.B, et Madame N. BOUCHENAFI Maître de Conférences à l'U.S.D.B.

Je remercie M^r O.BOURAS, M^r M.LEZHARI, M^r Y. BOTOUMI, Chargés de Cours à l'U.S.D.B pour leur aide.

Je remercie également l'équipe du laboratoire galénique du CRD / SAIDAL, pour m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail de recherche.

Je remercie également M. APLINCOURT, professeur à U.F.R Cedex 2, P. COLONNA, professeur au centre de recherche de Nantes (INRA) Cedex 3, pour leur aide.

J'exprime tous mes remerciements à madame S. DJEZAR, chef de département de qualité des eaux à l'ADE, unité de Médéa, pour son aide et sa compréhension.

Je remercie aussi les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous mes amis et ma famille, particulièrement mes chers frères, Othmane, Youcef et Mustapha et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Molécule de D-glucose	14
Figure 1.2. Structure de l'amylose.	15
Figure 1.3. Structure de l'amylopectine	16
Figure 1.4. Diagramme de diffraction des RX de céréales (A) et de tubercule (B)	18
Figure 1.5. Les modèles cristallins de l'empilement de la double hélice du type (A)	19
Figure 1.6. Les modèles cristallins de l'empilement de la double hélice du type (B)	20
Figure 1.7. Alternance des zones cristallines et amorphes dans le grain d'amidon	20
Figure 1.8. Phénomène de gélatinisation/empesage	21
Figure 2.1. Schéma de la séquence hypothèse-Stratégie expérimentale- Expérience- Analyse	25
Figure 2.2. Domaines d'application des plans d'expériences	26
Figure 2.3. Modèle mathématique	27
Figure 2.4. Emplacement des points expérimentaux dans le cadre du modèle du premier degré	30
Figure 3.1. Profil de déplacement des courbes de fluide	33
Figure 3.2. Variation de la viscosité du fluide en fonction de la température	35
Figure 3.3. Variation de la viscosité en fonction de la concentration	36
Figure 3.4. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides	39
Figure 3.5. La distribution ionique des charges autour d'une particule	43
Figure 3.6. Evolution du potentiel zêta en fonction de la teneur en ions déterminant le potentiel	45
Figure 3.7. Influence de la concentration C en électrolyte indifférent sur la longueur de Debye (1/K) et sur le potentiel zêta (ζ)	46
Figure 4.1. Classification des isothermes d'adsorption d'après H. GILES <i>et al.</i>	54
Figure 6.1. Présentation en surface des réponses du modèle obtenu, temps de trempage égale à 60 min	69
Figure 6.2. Courbes d'isoréponses obtenues suite à la projection de la surface de	70

réponse de la figure 6.1	
Figures 6.3. Variation du rendement d'extraction en fonction de la température pour différents temps de trempage dans la solution de NaOH 0,4 %	71
Figures 6.4. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage à T = 25°C	72
Figures 6.5. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage à T = 55°C	72
Figures 6.6. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de trempage pour différentes concentrations de NaOH à T = 25°C	73
Figures 6.7. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de trempage pour différentes concentrations de NaOH à T = 55°C	74
Figure 6.8. Variation de la fraction soluble de l'amidon extrait en fonction de la température	75
Figure 6.9. Variation de la capacité de gonflement de l'amidon extrait en fonction de la température	75
Figure 6.10. Spectre infrarouge de l'amidon extrait à l'état natif	78
Figure 6.11. Spectre infrarouge de l'échantillon témoin d'amidon	79
Figure 6.12. Spectre infrarouge de d'amidon après adsorption du cuivre	80
Figure 6.13. Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait	81
Figure 6.14. Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait (test témoin)	82
Figure 6.15. Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait après adsorption du cuivre	83
Figure 6.16. Test de relaxation du gel d'amidon	84
Figure 6.17. Représentation schématique d'un gel d'amidon BULEON <i>et al.</i>	85
Figure 6.18.a. Courbe d'écoulement en terme de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement	86
Figure 6.18.b. Courbe d'écoulement en terme de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement	86
Figure 6.19. Effet de Cu ²⁺ sur les courbes d'écoulement du gel d'amidon	87
Figure 6.20. Exemple de complexation du Cu ²⁺ avec l'amylose et l'amylopectine	88
Figure 6.21. Variation du potentiel zêta en fonction du pH de la solution d'amidon en absence des ions Cu ²⁺	89
Figure 6.22. Variation du potentiel zêta de la solution d'amidon en fonction du pH et de la concentration de Cu ²⁺	90

Figure 6.23. Variation de la quantité de cuivre adsorbée sur l'amidon en fonction du temps et du pH, concentration initiale en cuivre égale à 1mg.L ⁻¹ .	91
Figure 6.24. Variation de la quantité de cuivre adsorbée sur l'amidon en fonction du temps et du pH, concentration initiale en cuivre égale à 2mg.L ⁻¹ .	91
Figure 6.25. Isothermes d'adsorption du cuivre sur l'amidon à différents pH, concentration initiale en cuivre égale à 1mg.L ⁻¹ .	92
Figure 6.26. Isothermes d'adsorption du cuivre sur l'amidon à différents pH, concentration initiale en cuivre égale à 2mg.L ⁻¹ .	93
Figure 6.27. Effet du pH sur l'adsorption du cuivre	94
Tableau 1.1. Rapport Amylose/Amylopectine	17
Tableau 1.2. Formes et dimensions des grains d'amidon	18
Tableau 2.1. Exemple d'une présentation d'un plan d'expérience	29
Tableau 4.1. Les principaux adsorbants des cations métalliques	51
Tableau 5.1. Les principales propriétés de la variété « SPUNTA »	58
Tableau 5.2. Matrice d'expériences	60
Tableau 5.3. Systèmes de mesures du Rhéolab MC1	63
Tableau 6.1. Matrice centrée réduite et les valeurs expérimentales du rendement de l'extraction	67
Tableau 6.2. Constantes de FREUNDLICH pour les deux concentrations initiales en Cu ²⁺ à différent pH.	94

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	11
1. AMIDON	13
1.1. Introduction	13
1. 2. Définition	13
1.3. Structure chimique d'amidon	13
1.4. Structure granulaire d'amidon	17
1.5. Propriétés fonctionnelles d'amidon	21
1.6. Procédés d'extraction d'amidon à partir de la pomme de terre	23
2. PLANIFICATION DES EXPERIENCES	25
2.1. Introduction	25
2.2. Utilisation des techniques de planification des expériences	26
2.3. Notions de modélisation, modélisation des réponses	27
2.4. Présentation des plans d'expériences	28
2.5. Choix de la stratégie d'expérimentation	30
2. 6. Expérimentation	31
2. 7. Logiciels de plans d'expériences	31
3. NOTIONS SUR LES ETUDES RHEOLOGIQUES ET ZETAMETRIQUES	32
3.1. La rhéologie	32

3.2. La zétamétrie	41
4. ADSORPTION DES IONS METALLIQUES	49
4.1. Introduction	49
4.2. Adsorption	49
4.3. Adsorbants	50
4.4. Cinétique d'adsorption et mécanismes mis en jeu	51
4.5. Isotherme d'adsorption	53
4.6. Facteurs influençant l'adsorption	56
5. MATERIELS ET METHODES	58
5.1. Extraction de l'amidon	58
5.2. Caractérisation de l'amidon extrait dans les conditions optimales	60
5.3. Application de l'amidon extrait à l'adsorption du cuivre	62
6. RESULTATS ET DISCUSSION	67
6.1. Optimisation du procédé d'extraction de l'amidon par la méthode des plans d'expériences	67
6.2. Résultats de la caractérisation d'amidon extrait dans les conditions optimales	74
6.3. Résultats de l'application d'amidon extrait à l'adsorption du cuivre	76
CONCLUSION	96
APPENDICES	98
A. Liste des symboles et abréviations	98
B. Résultats relatifs aux cinétiques d'adsorption	99
C. Résultats relatifs aux isothermes d'adsorption	102
REFERENCES	105

INTRODUCTION

La contamination chimique de l'eau par les dérivés toxiques, en particulier les métaux lourds, est un problème écologique sérieux nécessite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Par conséquent, plusieurs techniques et processus sont actuellement employés pour éliminer ces polluants de l'eau, tels que le traitement biologique [1, 2], procédés membranaires [3, 4], et l'adsorption [5, 6]. Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est reconnue en tant qu'une méthode efficace et économique pour la décontamination de l'eau.

Les principaux adsorbants des ions métalliques sont : les zéolites, argiles, charbon actif pertes agricoles, biomasse et les polymères en particulier les biopolymères tels que l'amidon, la chitine et ses dérivés en raison de leur structure particulière, caractéristiques physico-chimiques, stabilité chimique, excellente sélectivité vers les ions métalliques par la présence des différents groupements fonctionnels dans les chaînes polymères (hydroxyles, acétamide, amine...), abondants dans la nature, renouvelables et biodégradables.

L'amidon est reconnu comme étant un bon adsorbant dans la majorité des racines végétales qui assurent l'adsorption des éléments minéraux nécessaires à leur croissance.

L'extraction de ce biomatériau nécessite le bon choix de la matrice végétale ainsi que la technique adéquate pour faire ressortir les caractéristiques souhaitées. Pour une bonne investigation de ce biomatériau, il est nécessaire de le caractériser par différentes techniques d'analyse.

Afin de structurer notre travail, nous avons opté pour la démarche suivante :

- Une partie théorique dans laquelle sont regroupés :
 - Un ensemble d'informations scientifiques concernant l'amidon.
 - Des généralités sur les techniques des plans d'expériences.
 - Un aperçu est donné sur les études rhéologiques et zétamétriques.
 - Une synthèse bibliographique sur les procédés d'adsorption des ions métalliques.

- Une partie expérimentale dans laquelle sont abordés :
 - L'ensemble des méthodes et techniques expérimentales.
 - la mise en œuvre du biopolymère amidon de la pomme de terre et les différents paramètres ayant servi à l'optimisation et la modélisation du procédé de l'extraction par la planification des expériences.
 - Les différentes méthodes de caractérisation de l'amidon extrait (tests de solubilité et capacité de gonflement, taux d'amylose).
 - Application du biopolymère obtenu à l'adsorption du cuivre (analyse par I.R, diffraction aux RX, analyse rhéologique et zétamétrie, cinétique et isotherme d'adsorption)

- Une conclusion regroupant les points essentiels de ce travail et une synthèse des résultats obtenus avec des perspectives envisagés pour la suite de ce travail.

CHAPITRE 1

AMIDON

1. 1. Introduction

Deuxième polysaccharide produit dans la nature après la cellulose, l'amidon est d'abord un nutriment énergétique, ce qui justifie la place majeure qu'il occupe dans les aliments. Sa nature macromoléculaire lui confère aussi un comportement d'hydrocolloïde à la base de ses propriétés fonctionnelles. Cette dualité explique sa place centrale dans notre alimentation.

L'amidon est une substance de réserve qui provient de la synthèse chlorophyllienne. Certaines plantes donnent seulement des composés voisins tels que l'amidon floridien, voisin des dextrines, etc. Chez les plantes supérieures et quelques algues, on le trouve dans les plastes spéciaux (leucoplaste ou amyloplaste), constituant ainsi des « grains d'amidon » qui se trouvent un peu partout dans la plante, mais s'accumulent en des points privilégiés [7].

1. 2. Définition

L'amidon est un biopolymère dont la formule brute est : $(C_6 H_{10}O_5)_n$, n étant compris entre 100 et 20000. Issu de la photosynthèse , l'amidon , qui constitue la réserve en sucre des végétaux , se présente sous forme de grains de taille variable et donne dans l'eau une solution colloïdale , l'empois d'amidon , qui se colore en bleu intense en présence d'iode.

1. 3. Structure chimique d'amidon

L'amidon est essentiellement (98-99%) un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise, les groupements hydroxyyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale (Figure 1.1). Les unités D-glucosyl sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1,4) (95-96%) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1,6) (4-5%). Il est principalement constitué d'un mélange de deux polymères aux structures

primaires différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée [8].

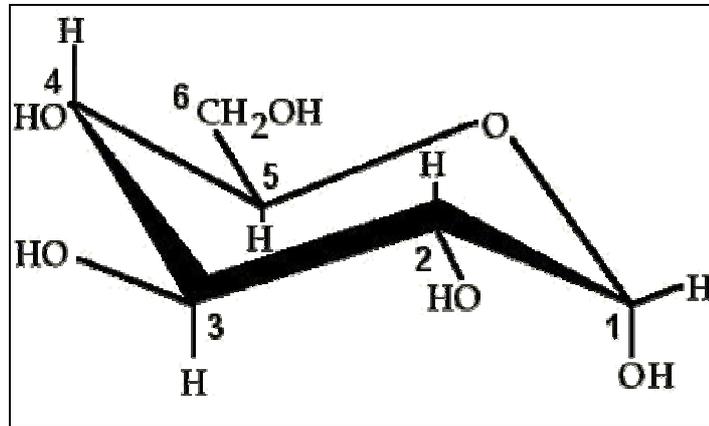


Figure 1.1 : La molécule de D-glucose [9]

1. 3. 1. Structure de l'amylose

L'amylose (Figure 1.2) est un polymère essentiellement linéaire constitué d'unités D-glucosyl liées par des liaisons de type α -(1,4), les résidus de monose sont disposés selon une forme hélicoïdale avec six résidus par tour. Chaque molécule d'amylose contient en moyenne de 500 à 6000 unités glucosyl, réparties en plusieurs chaînes (1 à 20) de DP moyen 500 [10,11]. La masse moléculaire de l'amylose est de l'ordre 10^5 - 10^6 , elle dépend non seulement de l'origine botanique mais aussi des conditions d'extraction.

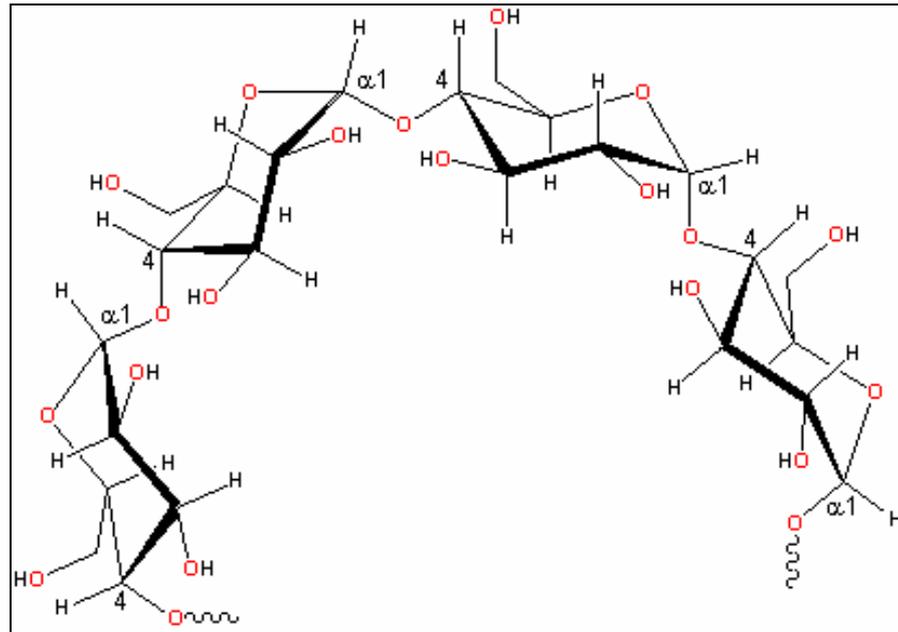


Figure 1.2 : Structure de l'amylose [7].

1. 3. 2. Structure de l'amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80% dans les génotypes normaux). Il s'agit d'une molécule ramifiée (Figure 1.3) où les unités D-glucose sont reliées par des liaisons de type α -(1,4) principalement et 5-6% de liaisons de type α -(1,6) à l'origine des ramifications. Ces ramifications se branchent sur un $-\text{CH}_2\text{OH}$, tous les 25 résidus approximativement. L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes courtes de DP (degré de polymérisation) moyens 15-20, reliées entre elles par des chaînes plus longues de DP moyens 40-45 ou supérieurs à 60. L'amylopectine est caractérisée par des masses moléculaires très élevées de 10^7 à 10^8 , qui dépendent de l'origine botanique et des conditions physiologiques lors de la biosynthèse [11].

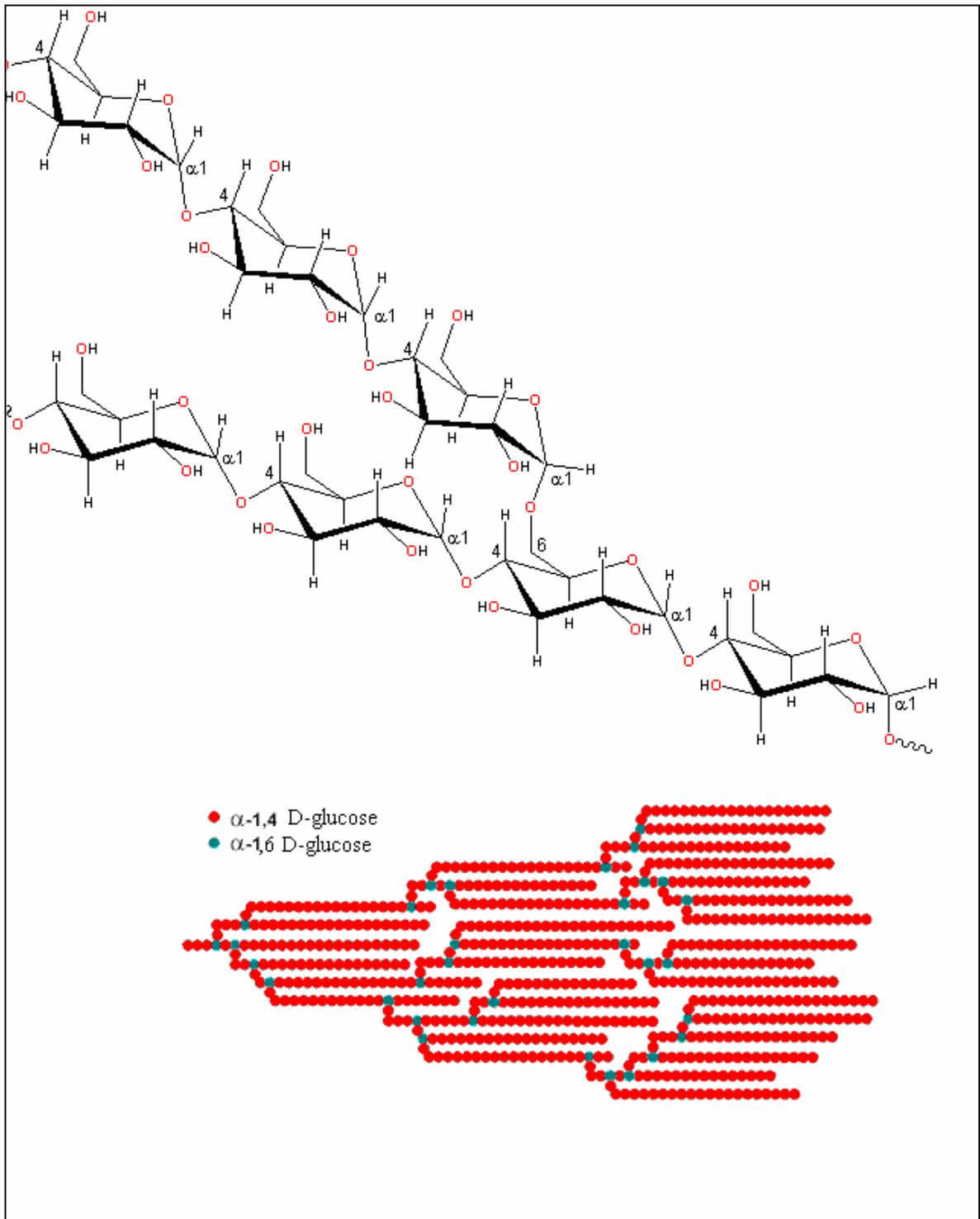


Figure 1.3 : Structure de l'amylopectine [7].

Tous les amidons sont constitués par l'une de ces molécules ou les deux, et le rapport de l'une à l'autre varie avec l'origine de l'amidon (tableau 1.1)[7].

Tableau 1.1 : Rapport Amylose/Amylopectine

Origine	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Mais	24	76
Maxy-mais	<1	>99
Amylon	70	30
Blé	25	75
Fécule de pomme de terre	20	80
Manioc	17	83

1. 3. 3. Autres constituants

L'amidon contient également un certain nombre de constituants mineurs (protéines, lipides, minéraux) dont la localisation au niveau du grain (interne/externe) et la teneur sont fonction de l'origine botanique de l'amidon, des conditions de biosynthèse et dans une moindre mesure de son histoire technologique (séparation, séchage...). La présence de lipides internes en quantité supérieure à 0,5 % est caractéristique des amidons de céréales (blé 0,8-1,2 %, maïs 0,6-0,8 %), mais leur nature diffère selon l'espèce botanique [7].

1. 4. Structure granulaire d'amidon

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont disposées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines, dont la taille (1-100 μ m) et la morphologie (sphérique, lenticulaire, polyédrique...) sont sous contrôle génétique et en conséquence fonction de leur origine botanique [12] (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Formes et dimensions des grains d'amidon [12 - 14].

Origine botanique	Amidon (%) MS	Forme	Diamètre μm
-Blé -Mais -Riz	67,2 – 68,4 71 – 74 74,6 – 88	Lenticulaire, polyédriques Polyédrique Polyédrique	2 – 38 (30) 5 – 25 6,8
-Patate douces -Pomme de terre	69,2 – 72,0 65,0 – 85,0	Pole Ellipsoïdale	10 – 25 15 – 100
-Haricot -Lentille -Pois lisse -Pois ridé	30,0 – 35,0 55,0 – 68,0 43,0 – 48,0 32,0 – 37,0	Réniforme Réniforme Réniforme (simple) Rosette (composé)	5 – 10 20 – 40 - -

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines dont les cristallites diffractent les RX en donnant deux types principaux de diagrammes de diffraction (Figure 1.4) en fonction de l'origine botanique de l'amidon et éventuellement des traitements technologiques subis [15] : le type A caractéristique des amidons de céréales, et le type B, caractéristique des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose (>40%) et des amidons rétrogradés.

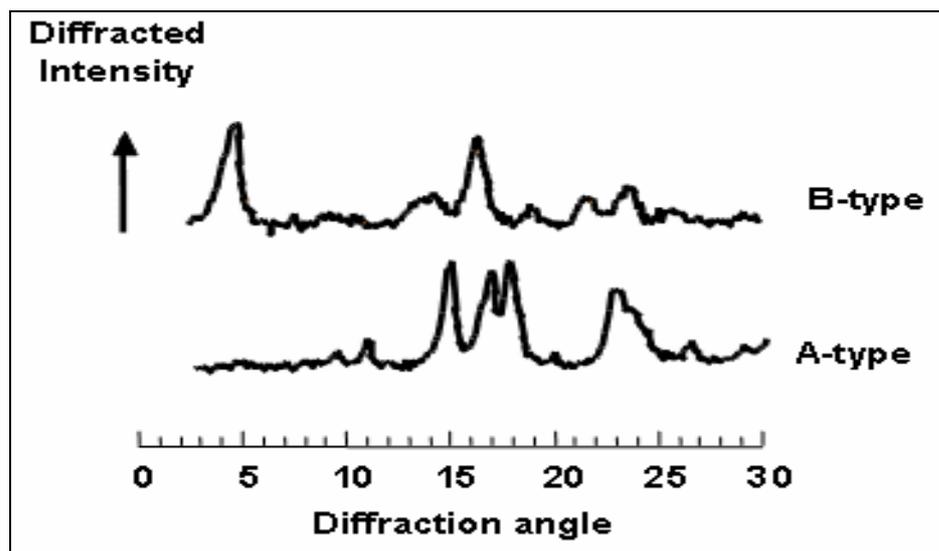


Figure 1.4 : Diagramme de DRX de céréales (A) et de tubercule (B) [7].

Les modèles structuraux proposés pour les zones cristallines des amidons de type A et B sont constitués de double hélices, les 2 polymorphes diffèrent par l'empilement de ces doubles hélices et la quantité d'eau présente dans la maille cristalline [16].

L'allomorphe "A" est organisé suivant une maille monoclinique ($a=2,124\text{nm}$, $b=1,172\text{nm}$, $c=1,069$, $\gamma =123^\circ$), groupe d'espace $P6_1$), où seulement 4 molécules d'eau sont présentes entre les doubles hélices, figure (1.5). L'allomorphe "B" aurait une symétrie hexagonale ($a=b=1.85\text{nm}$, $c=1,04$, groupe d'espace B2) qui génère un canal central occupé par 36 molécules d'eau (Figure 1.6).

Il est le plus souvent admis que la cristallinité des amidons natifs est essentiellement due aux molécules d'amylopectine. Cependant, aucune preuve expérimentale n'existe pour exclure la présence d'amylose dans les cristallites. CAMERON et DONALD [7], utilisant la DRX aux petits angles, proposent une alternance de deux types de zones, organisées et amorphes. Les zones organisées seraient constituées d'une alternance de lamelles amorphes et de lamelles cristallines se répétant dans 9-10 nm (Figure 1.7).

La validité de ces modèles est attestée par la correspondance avec les structures moléculaires. Le modèle structural de l'amylopectine le plus couramment admis implique des courtes chaînes de type S (DP 15 à 20) associées en doubles hélices, groupées en grappes. L'ensemble des grappes forment une structure de 10 nm d'épaisseur comprenant le doublet de lamelles cristallines et amorphes. Les régions en double-hélice de l'amylopectine sont localisées dans les lamelles cristallines, alors que les branchements constituent le fond des lamelles amorphes [17].

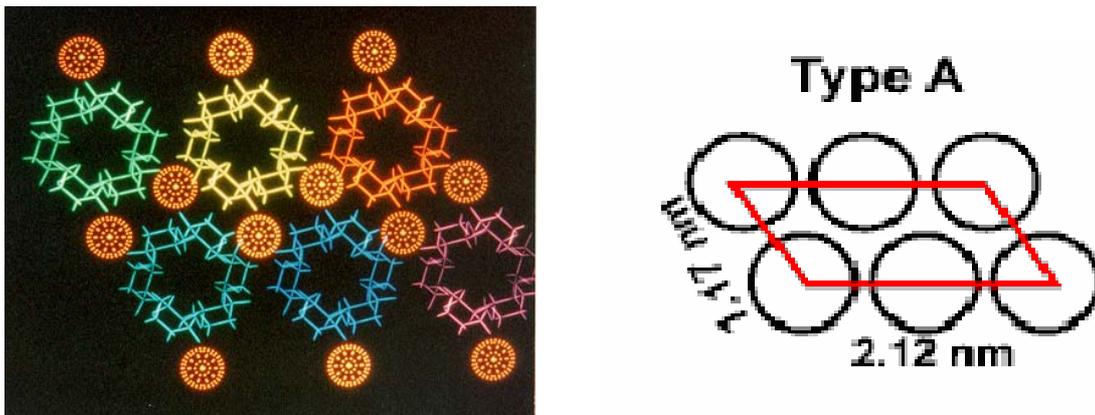


Figure 1.5: les modèles cristallins de l'empilement du double hélices du type A [7, 11]

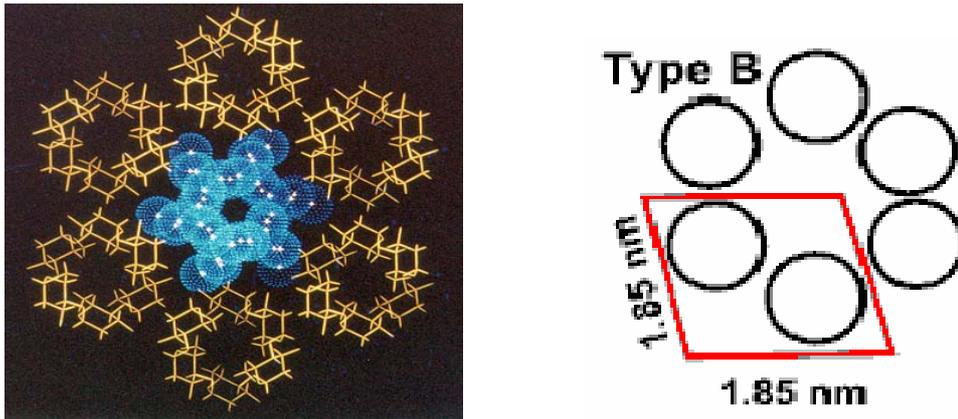


Figure 1.6: les modèles cristallins de l'empilement du double hélices du type B [7, 15].

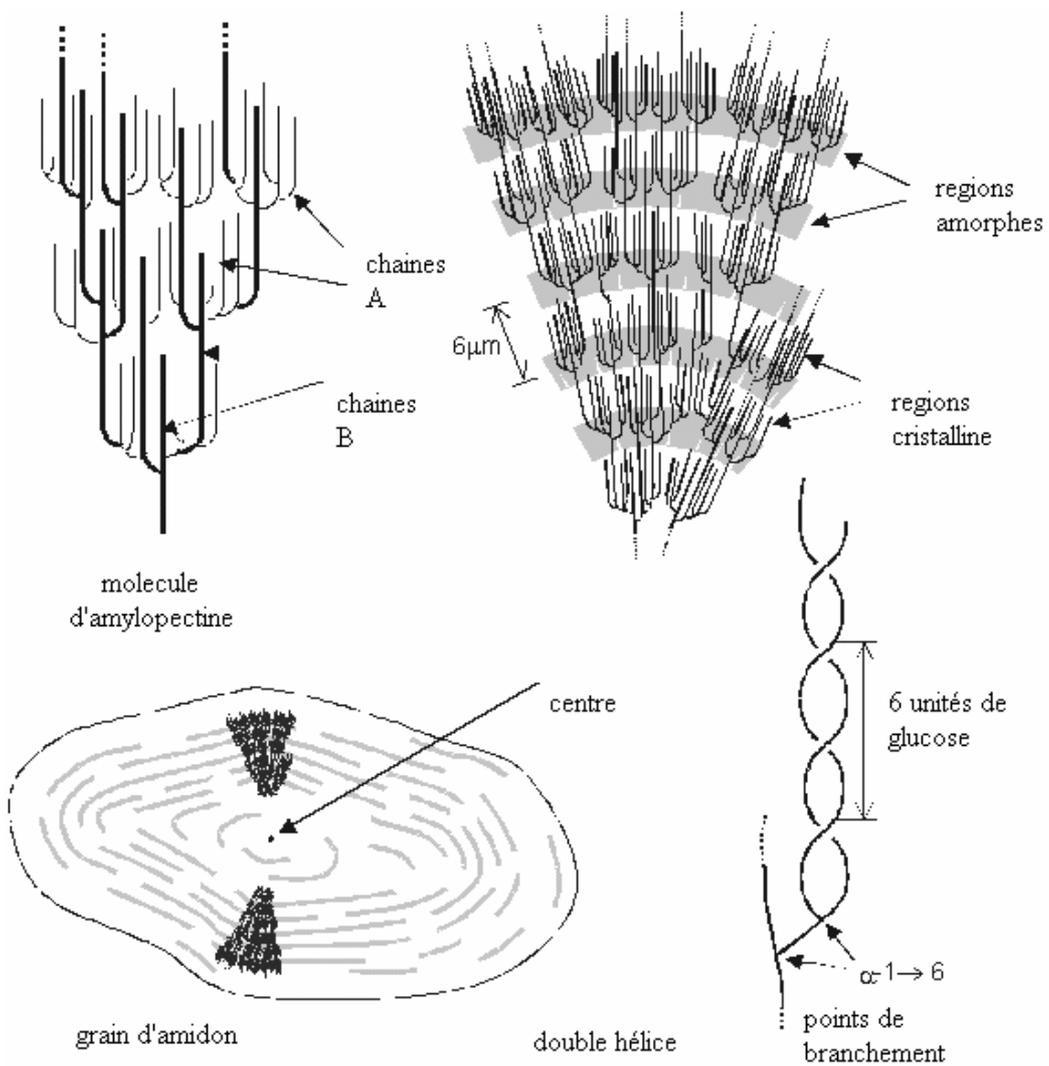


Figure 1.7: Alternance des zones cristallines et amorphes dans le grain d'amidon [7].

1.5. Propriétés fonctionnelles d'amidon

De nombreuses applications de l'amidon impliquent des traitements hydrothermiques (empesage, cuisson, extrusion...) qui conduisent à des modifications structurales plus ou moins importantes suivant la teneur en eau et la température utilisées. La maîtrise des utilisations de l'amidon nécessite la bonne connaissance des transitions de phase impliquées et des structures résultantes. Les températures de transition vitreuse et de fusion qui dépendent fortement de la teneur en eau ou autre plastifiant et de la structure primaire des macromolécules impliquées (longueurs de chaînes, taux de branchement), déterminent à la fois les critères de transformations des amidons natifs et les propriétés des substrats amylicés résultant de leurs modifications [7].

1.5.1. Gélatinisation en excès d'eau

1.5.1.1. Le phénomène de gélatinisation/empesage

La gélatinisation correspond aux phénomènes de gonflement irréversible et de solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont chauffés au delà de 60°C en présence d'un excès d'eau ($\%H_2O > 70\%$). Au cours de l'empesage les grains d'amidon perdent progressivement et simultanément leur croix de polarisation et leur cristallinité. La rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines du grain, permet dans un premier temps l'absorption massive d'eau et dans un second temps la lixiviation des constituants de plus faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) à l'extérieur du grain [7](Figure 1.8).

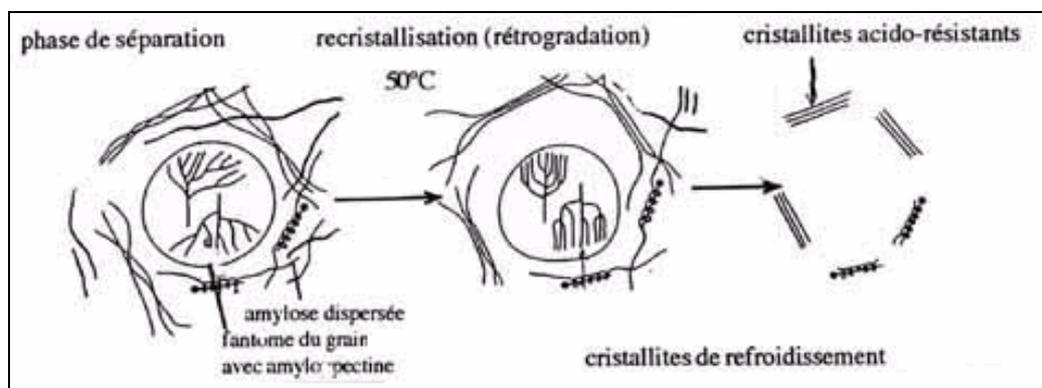


Figure 1.8 : Phénomène de gélatinisation/empesage [7]

L'empesage conduit à la destruction de la structure granulaire. Globalement un empois d'amidon est une suspension de grains gonflés ('fantômes') et de macromolécules solubilisées qui ont diffusé hors des grains. Le comportement de gélatinisation dépend de l'espèce botanique, éventuellement du génotype (maïs cireux, maïs normal, maïs riche en amylose). Les transformations structurales de cristallinité sont analysables par analyse enthalpique différentielle.

Les empois d'amidon tout comme les solutions d'amidon obtenues à la suite d'un traitement thermique au-delà de 100°C en présence d'un excès d'eau, sont instables à température ambiante. Au cours du refroidissement, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation.

La formation d'un gel d'amidon comprend deux étapes :

- une séparation de phase de type polymère-polymère et polymère-eau résultant de l'incompatibilité d'une part de l'amylose et de l'amylopectine en solution concentrée ($c > 3\%$), d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau.

- une recristallisation ou rétrogradation qui consiste en une réorganisation de portions de chaînes (amylose) linéaires ou de grappes de chaînes (amylopectine) au sein de la phase riche en polymère. Elle a toujours lieu au cours d'un refroidissement à partir d'un empois d'amidon ou d'une solution d'amylose et/ou d'amylopectine totalement amorphe (état sol). Le degré de polymérisation (DP) des segments de macromolécule impliqués au niveau des zones de jonction diffère selon qu'il s'agit de l'amylose (DP~60), ou l'amylopectine (DP~15), la présence de ramifications étant un obstacle à la formation de zones de jonction étendues. Ce dernier fait se traduit par des différences dans les caractéristiques et propriétés des deux phases des gels d'amidon. La phase riche en amylose présente de meilleures propriétés de thermostabilité ($T_{\text{fusion}} \sim 120^\circ\text{C}$), de résistances chimique et enzymatique que la phase riche en amylopectine ($T_{\text{fusion}} \sim 45^\circ\text{C}$).

Ces phénomènes d'empesage, dispersion, rétrogradation sont à la base des propriétés fonctionnelles de texturation des amidons, ils concernent notamment l'apparition des propriétés épaississantes, gélifiantes et stabilisantes des amidons.

La présence de sucres ralentit la cinétique de gélification. Ainsi les gommés, qui sont des confiseries stables, comportent de l'amidon en mélange avec du saccharose et du sirop de

glucose. La concentration en amidon doit être d'au moins 12 à 30 % pour obtenir une texture stable.

1.6. Procédées d'extraction d'amidon à partir de la pomme de terre

Dés sa réception, la pomme de terre est nettoyée et débarrassée de ses impuretés, elle subit ensuite une série d'opération en suspension dans l'eau et dans des solutions à des concentrations variées [18].

1.6.1. Trempage des tubercules

Cette opération a pour but de faire gonfler les tubercules et de les ramollir afin de faciliter la séparation des granules d'amidon du réseau protéique qui les entoure ainsi que les produits solubles [19].

Les solutions de trempage sont des produits chimiques qui facilitent la séparation amidon-protéine et améliorent le rendement de l'extraction [20, 21]. Selon MOORTHY [20], l'utilisation d'une solution aqueuse d'ammoniaque (0.03 M), non seulement améliore le rendement mais également les caractéristiques fonctionnelles de l'amidon [20]. L'action d'ammoniaque est la complexation avec les matériaux mucilagineux, relâchent les grains d'amidon.

Les acides lactiques et citriques améliorent aussi le rendement et la couleur de l'amidon des tubercules, KALLABINSKI et BALAGOPALAN [22] ont développé une méthode enzymatique pour extraire le maximum d'amidon en utilisant la pectinase et les enzymes de cellulase, modifient l'intégrité de la matrice pectine – cellulose des membranes des cellules et facilitent de ce fait la libération des grains d'amidon sans affecter ses propriétés [23].

Les solutions alcalines ont un effet important dans la séparation amidon-protéine, elles sont les plus utilisés actuellement pour le trempage. DILMER et *al.* [24], ont utilisé l'hydroxyde de sodium (0,1 à 0,4 N) pour tremper les grains du maïs, c'est un processus canadien pour la production de l'amidon à l'échelle commercial [25].

Le bisulfite de sodium est un agent de trempage puissant, il favorise la destruction de la matrice protéique, qui entoure les grains, par la rupture des liaisons disulfides inter et intramoléculaires et faisant la séparation physique de l'amidon et la protéine plus facile [26].

1.6.2. Broyage

Le but de cette étape est d'ouvrir toutes les cellules de tubercules de sorte que tous les grains d'amidon soient libérés, la boue obtenue peut être considérée comme mélange de pulpe (murs de cellules), jus de fruit et de l'amidon. Ce procédé est réalisé à l'aide des broyeurs ou des mixeurs à des vitesses variées [25].

1.6.3. Raffinage et filtrage

Pour épurer le lait brut d'amidon (suspension) obtenu dans l'étape précédente et pour éliminer les impuretés, la boue d'amidon est diluée et concentrée à plusieurs reprises afin de libérer le maximum de grains avec un minimum d'impuretés, enfin l'amidon est filtré sur des tissus de nylon de 230 mailles [26].

L'amidon obtenu est séché à des températures allant de 55 à 65 °C pendant 24 heures.

L'étape de filtration peut être précédée par la centrifugation lorsque la teneur en protéines est relativement élevée où la séparation est complétée par la différence de densité, l'amidon étant le plus lourd donc sédimente et le reste des impuretés y compris les protéines peuvent être enlevés du surnageant [27].

CHAPITRE 2

PLANIFICATION DES EXPERIENCES

2.1. Introduction

La recherche scientifique est un procédé qui conduit à produire la connaissance. Dans la mesure où l'acquisition de ces connaissances se fait à travers une expérimentation, il est nécessaire de disposer d'une méthodologie de la recherche expérimentale qui va rendre ce procédé le plus efficace possible [28].

Selon G. BOX rapporté par PERRIN et *al.* [29], le processus itératif par lequel la connaissance est acquise peut être schématiquement décrit par la répétition de la séquence de la figure 2.1.

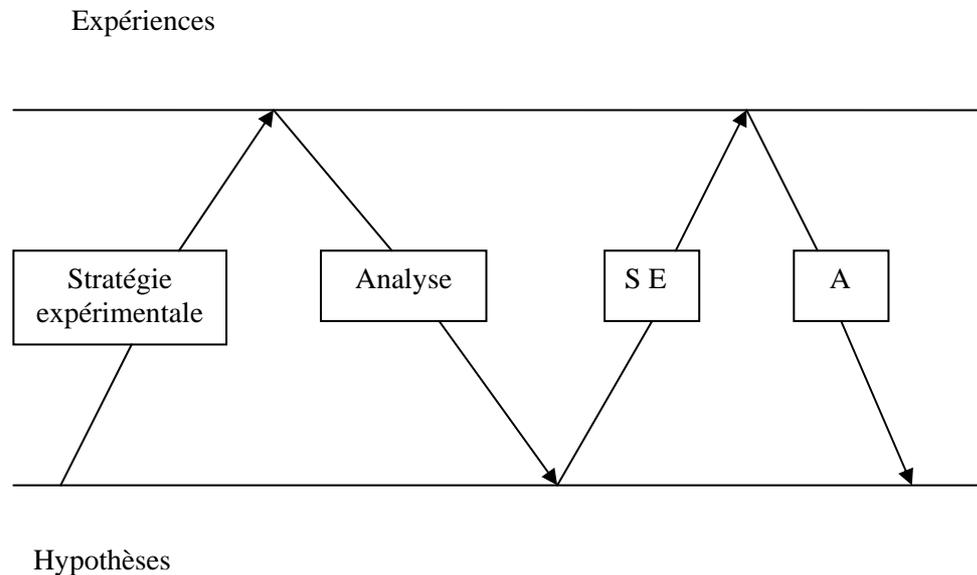


Figure 2.1 : Schéma de la séquence hypothèse-Stratégie expérimentale- Expérience- Analyse

Un des premiers à proposer une telle démarche itérative liée à une méthode a été le britannique R. FISHER rapporté par PERRIN et *al.* [29].

L'américain G. BOX a posé les bases actuelles de la méthodologie de la recherche expérimentale. Pour lui, les problèmes scientifiques se répartissent en trois classes selon la question à laquelle on désire répondre :

- Qui ? : Quelles sont les facteurs qui ont du poids sur le phénomène, ceux qui sont influents ?
- Comment ? : Quelle est la forme de la réponse lorsque les facteurs influents varient ?
- Pourquoi ? : Quelles sont les explications des phénomènes reliés à des paramètres physiques ou thermodynamiques ?

Le passage de qui à pourquoi matérialise l'évolution conceptuelle d'un modèle empirique (approximatif) vers un modèle déterministe (exact).

2. 2. Utilisation des techniques de planification des expériences

Les statistiques présentées ici ont été obtenues à partir d'une base d'interrogation informatisée de Chemical Abstract pour la période 1967-1989. Si on part d'une base 100 pour la tranche 1967-1972 on observe une évolution notable vers les années 80. Tous les domaines de la chimie sont concernés [29]. La figure 2.2 donne un aperçu sur le domaine d'application des plans d'expériences dans le domaine industriel.

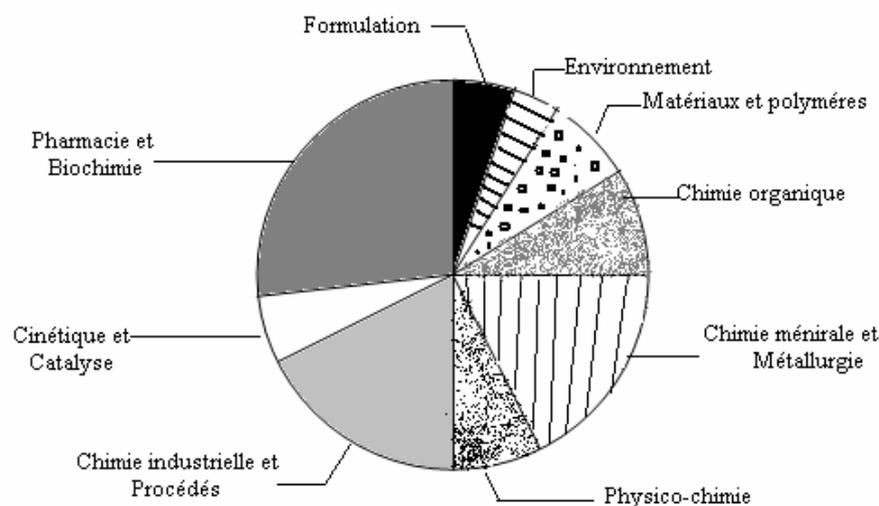


Figure 2.2 : Domaines d'application des plans d'expériences [29]

Des travaux récents ont porté sur l'utilisation des plans d'expériences pour l'extraction de l'amidon. Ainsi K. SEETHARAMAN et *al.* [26], ont utilisé un plan factoriel complet à deux niveaux pour l'extraction de l'amidon du maïs, où ils ont fait varier deux facteurs de l'extraction avec deux méthodes d'isolation. Ils ont pu obtenir un maximum d'informations avec 18 essais.

2. 3. Notions de modélisation, modélisation des réponses

2. 3. 1. Lois de comportement :

Le principe de base des plans d'expériences consiste à supposer que la réponse est liée aux facteurs expérimentaux contrôlables par une fonction plus ou moins complexe [30]. La forme générale de ce modèle mathématique est :

$$Y = f(A, B, C, \dots, Z, W) \quad (2.1)$$

Où :

- Y est la réponse à expliquer ou la grandeur d'intérêt.
- A, B, C,.....Z sont les facteurs explicatifs de nature quantitative ou qualitative.
- W représente les variables aléatoires à effets faibles et homogènes engendrant une variabilité naturelle de la réponse, qu'on appelle généralement bruit de fond.

On peut décrire un modèle par le schéma représenté dans la figure 2.5 :

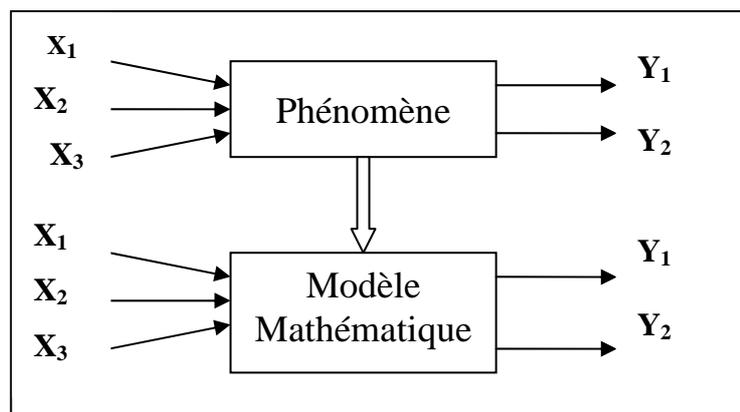


Figure 2.3 : Modèle mathématique [29].

2.3.2. Représentation symbolique d'un modèle

Une symbolisation de modèle, en vue de préciser les facteurs et les interactions étudiées est nécessaire, par convention nous symbolisons :

- Le terme constant par la lettre I.
- Les facteurs par leurs lettres génériques A, B, C,....
- Les interactions entre deux facteurs tels que A et B par AB.
- Les interactions entre trois facteurs tels que A, B, C par ABC.

2.3.3. Modélisation en surface de réponse

La modélisation en surface de réponse n'est possible que lorsque les facteurs sont quantitatifs et continus. Lorsque le modèle choisie est linéaire, elle s'exprime généralement sous la forme d'une équation polynomiale. Le degré du polynôme est fonction du nombre de niveaux des facteurs [30].

La modélisation en surface de réponse du comportement d'un système permet notamment :

- La recherche de solutions permettant d'atteindre un point de fonctionnement visé.
- L'optimisation sous contraintes (recherche d'un extremum)
- Le calcul de sensibilité des facteurs.

2.4. Présentation des plans d'expériences

2.4.1. Définition

Un plan d'expériences P est la liste des essais que l'on a choisi de réaliser. C'est une liste de combinaisons de niveaux de facteurs pour lesquelles la réponse Y du modèle doit être observée. Il se présente généralement sous forme d'un tableau dans lequel :

- Chaque colonne identifie les niveaux d'un facteur.
- Chaque ligne identifie une combinaison de facteurs.

Une même combinaison de facteur peut être présente plusieurs fois dans un plan d'expérience, on dit alors qu'elle est répétée [31].

Le plan du tableau (2. 1) comporte 5 facteurs et 12 observations à réaliser. Le facteur A est à 3 niveaux, les facteurs B , C, D et E sont à 2 niveaux, les deux derniers lignes du tableau représentent la même combinaison.

Tableau 2.1 : Exemple d'une présentation d'un plans d'expérience [31].

A	B	C	D	E
1	1	1	1	1
1	1	2	2	2
1	2	2	1	2
1	2	1	2	1
2	2	2	1	1
2	1	1	2	2
2	1	2	2	2
2	2	1	1	1
3	2	1	2	1
3	1	2	1	2
3	2	1	2	2
3	2	1	2	2

2. 4. 2. Plan factoriel

Un plan d'expérience factoriel est un plan où les niveaux de tous les facteurs, qualitatifs ou quantitatifs sont codés [31]. C'est un plan qui contient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs, chaque combinaison étant répétée le même nombre de fois [32].

2. 4. 2. 1. Plan à deux niveaux

Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré. Par exemple la figure 2.6 représente un plan factoriel complet à deux facteurs. Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. Le modèle est :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + e \quad (2.2)$$

Avec

Y : réponse

X_i : niveau attribué au facteur i.

a_0 : valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

a_1 : effet du facteur 1.

a_2 : effet du facteur 2.

a_{12} : interaction entre les facteurs 1 et 2.

e : résidu.

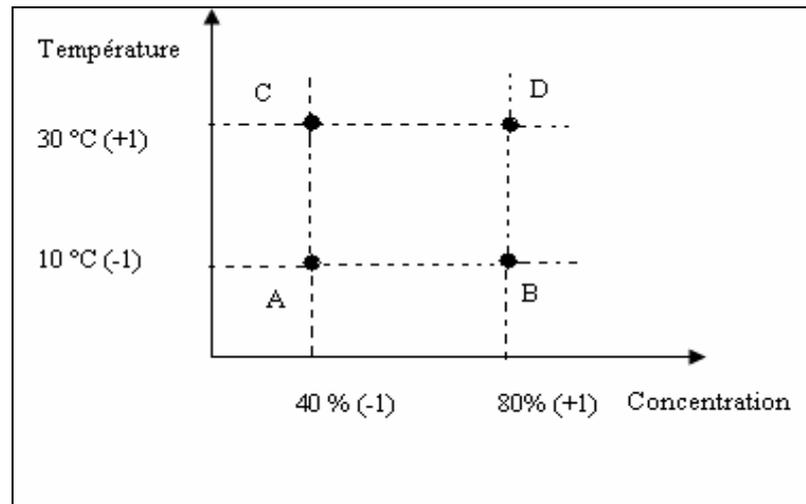


Figure 2.4 : Emplacement des points expérimentaux dans le cadre du modèle du premier degré.

2. 4. 3. Plans D-Optimaux :

Les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours d'être dans les conditions idéales des plans d'expériences précédemment décrits. Par exemple, les réglages d'appareil ne permettent pas d'atteindre les niveaux préconisés par la théorie où des combinaisons de niveaux peuvent se révéler dangereuses : réaction explosive pour les chimistes, concentration toxique pour les médecins, etc.

Dans cette situation, il est extrêmement commode d'utiliser les plans D-Optimaux. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux nécessite alors un logiciel de plans d'expériences. On commence par définir un grand nombre de point expérimentaux possibles dans le domaine d'étude. Ce sont les points candidats, puis on précise le nombre n d'expériences que l'on désire effectuer. Le logiciel utilise un algorithme d'échange pour choisir, parmi tous les points candidats, les n essais satisfont le mieux le critère de D-Optimalité [32].

2. 5. Choix de la stratégie d'expérimentation

Le choix de la stratégie d'expérimentation dépendra essentiellement :

- De la nature des objectifs à atteindre et du type de problème à résoudre.
- Du niveau de connaissance initial du système étudié (facteurs principaux, interactions négligeables, domaine d'intérêt, etc....).
- Les contraintes économique et techniques de réalisation des plans d'expériences.

Le choix de la stratégie d'expérimentation permettra de définir :

- La quantité des facteurs à retenir.
- Le type de modélisation des réponses étudiées.
- Le type du plan d'expériences à construire pour estimer les coefficients des modèles à partir des résultats d'essais.

2. 6. Expérimentation

Le plan étant déjà construit, on peut alors préparer les essais et ensuite les exécuter, la préparation comprend :

- La détermination de nombre de répétitions, lorsque la variabilité naturelle n'est pas négligeable.
- La détermination de l'ordre de réalisation des essais.

Dans le cas où il y a beaucoup de facteurs, il faut bien mettre chaque facteur au bon niveau pour chaque essai. La moindre erreur peut se répercuter sur tous les coefficients du modèle mathématique et sur les conclusions de l'étude qui risquent d'avoir des conséquences préjudiciables.

2. 7. Logiciels de plans d'expériences

La construction des plans d'expériences est souvent facile et il suffit de choisir parmi les matrices connues déjà publiées. Mais, il importe que le plan soit adapté à l'étude et non pas l'inverse. Il y a donc des situations où il faut absolument tailler un plan sur mesure. Les logiciels de plan d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans particuliers [33].

On peut réaliser le calcul de coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique.

Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer les courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponse et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences.

CHAPITRE 3

NOTIONS SUR LES ETUDES RHEOLOGIQUES ET ZETAMETRIQUES

3.1. La rhéologie

3.1.1 Introduction

La rhéologie est une branche de la mécanique physique qui étudie l'écoulement de la matière condensée, telle que les biopolymères, et en particulier la viscosité et la rigidité. L'emploi du mot rhéologie tend à se limiter à l'étude des substances qui sont à la fois élastiques (sous l'effet d'action brusques) et fluides (sous l'effet d'action prolongées) [34]. C'est une discipline qui traite de l'écoulement et les déformations de matériaux sous l'action de contraintes [35]. L'objectif est de donner un cadre théorique permettant de décrire les comportements mécaniques complexes des matériaux solides, en prenant en compte à la fois les échelles de taille des matériaux et de températures et l'influence du type de contrainte appliquée au matériau, notamment la vitesse de déformation [36]. Comme toutes les disciplines de création récente, la terminologie employée par les rhéologues est encore mal définie. Depuis quelques années, le groupe français de rhéologie mène une action en proposant une définition claire et précise des principaux termes utilisés en rhéologie.

3.1.2. Principales grandeurs utilisées en rhéologie

3.1.2.1. Contrainte de cisaillement (Shear stress)

Soit une force F appliquée à une surface A , l'interface entre une plaque et un liquide sous-jacent. Cette force F provoque un écoulement dans la couche liquide. La rapidité de cet écoulement est subordonnée à la résistance interne du liquide, c'est-à-dire à sa viscosité.

La contrainte tangentielle τ , qui est une grandeur dynamique, est alors définie comme étant le rapport de la force F à la surface A , et s'écrit :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

τ s'exprime en Pascal ou en N/m^2 dans le système MKSA, ou en dyne.cm^{-2} dans le système CGS.

3.1.2.2. Déformation et vitesse de déformation

Ce sont deux grandeurs cinématiques fondamentales qui décrivent le mouvement du matériau dans l'espace, au cours du temps indépendamment des contraintes qui lui ont donné naissance. Pour définir la déformation de cisaillement, il est souhaitable d'envisager le cas particulier d'un mouvement de cisaillement laminaire présentant une symétrie plane (figure 3.1). On définit la déformation de cisaillement dans le cas de symétrie plane où deux couches fluides séparées par une distance dx et se déplaçant l'une par rapport à une autre avec une vitesse u , par la relation :

$$\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx} \quad (3.2)$$

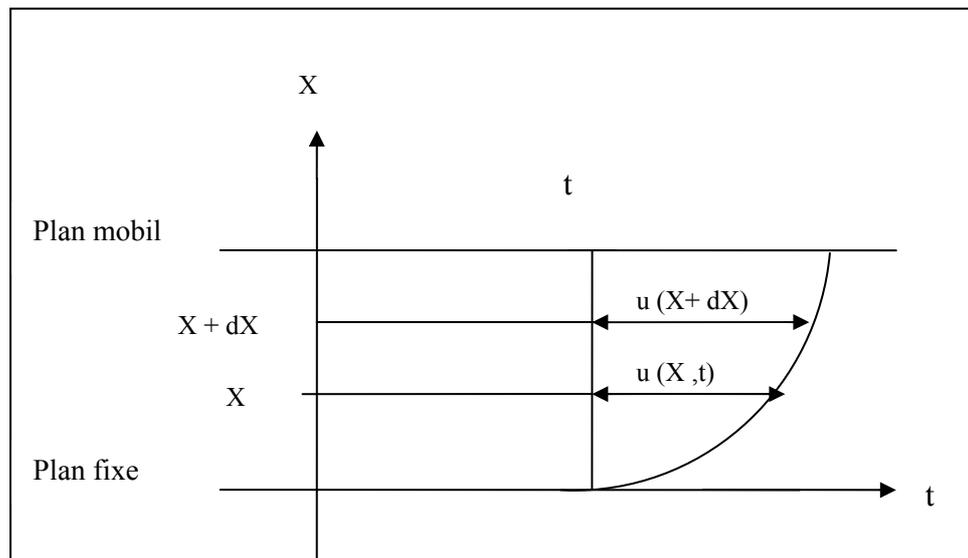


Figure 3.1 : Profil de déplacement des courbes de fluide

La vitesse de cisaillement est la variation de la déformation au cours du temps, qui peut être calculée comme suit:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \frac{dx}{dz} = \frac{d}{dz} \frac{dx}{dt} = \frac{dv}{dz} \quad (3.3)$$

Sa dimension est l'inverse du temps (s^{-1}).

3.1.2.3. Viscosité

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler, elle est manifestée par sa résistance à la déformation, ou bien au glissement relatif de ses couches, au cours de l'écoulement d'un fluide visqueux le long d'une paroi solide [37]. Les coefficients de viscosité sont des grandeurs physiques qui jouent un rôle essentiel en rhéologie, on distingue :

➤ Viscosité absolue η

Elle est définie par la relation suivante:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

Elle n'est fonction que de la température et de la pression extérieure, son unité est Pa .s dans le système MKSA

➤ Viscosité apparente

Par analogie avec les fluides newtoniens, la viscosité apparente est introduite comme étant le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement correspondante. Elle dépend de la température et de la pression extérieure.

➤ Viscosité cinématique

Elle est définie par la relation suivante :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.5)$$

Où, ρ est la masse volumique du fluide, elle est exprimée en $m^2 .s^{-1}$ dans le système MKSA.

➤ Viscosité relative

Elle est définie comme étant la viscosité d'un liquide par rapport à celle d'un autre liquide de référence, elle est donnée par la relation :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_s} \quad (3.6)$$

Où, μ est la viscosité apparente et μ_s est la viscosité du solvant.

3.1.2.3.1. Principaux paramètres dont dépend la viscosité des fluides

➤ La température :

Pour les liquides et les semi solides, la variation de la viscosité avec la température est différente de celle remarquée pour les gaze. La viscosité décroît lorsque la température augmente suivant la figure 3.2 [38]. Cette variation peut être exprimée par la loi d'Arrhenus :

$$\mu = A \exp\left(\frac{E_p}{KT}\right) \quad (3.7)$$

Où A, K, E_p sont des constantes et T la température thermodynamique exprimée en Kelvin.

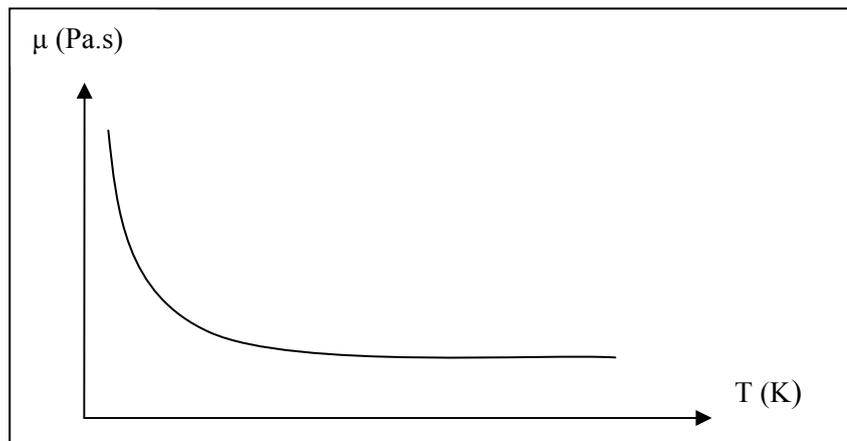


Figure 3.2 : Variation de la viscosité du fluide en fonction de la température.

➤ La concentration :

Dans le cas des suspensions et des émulsions, la viscosité dépend fortement de la concentration, comme le montre la figure 3.3 [39].

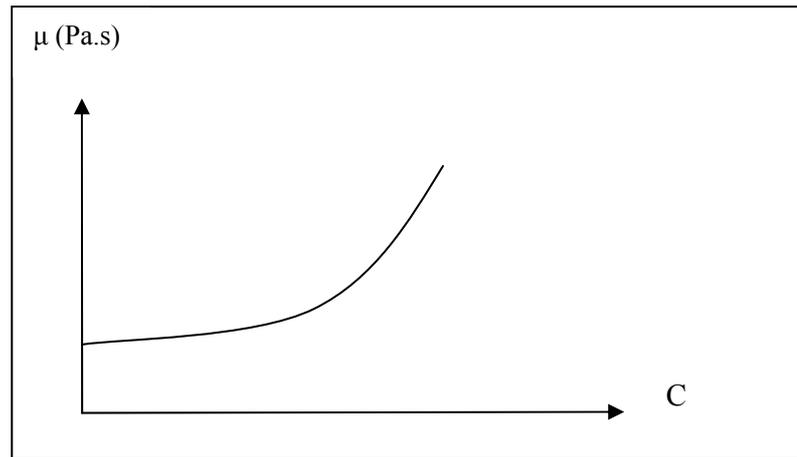


Figure 3.3 : Variation de la viscosité en fonction de la concentration.

➤ La pression :

La variation est souvent négligeable car la viscosité des liquides croît faiblement avec la pression [39]. A une très forte pression, la viscosité augmente lorsque la pression augmente, aussi bien pour les liquides que pour les gaz. Cependant, les variations de la viscosité sont pratiquement négligeables en dessous de 40 bars pour les liquides et en dessous de 20 bars pour les gaz [40].

➤ Le temps :

L'influence du temps est combinée avec la contrainte de cisaillement (τ), peut être complexe est peut donner lieu à des phénomènes thixotropiques ou rhéopexes [36].

➤ La contrainte de cisaillement :

L'étude de la variation de la viscosité apparente avec la contrainte de cisaillement ou la vitesse de cisaillement fournit des courbes appelées courbes de viscosité, qui permettent un classement des fluides d'après leur comportement rhéologique.

3.1.3. Equations rhéologiques d'état, Rhéogrammes

Tout système mécanique obéit à une équation fondamentale qui établit une relation entre les grandeurs cinématiques décrivant ce mouvement et les grandeurs dynamiques. Il existe en rhéologie une relation entre la déformation γ et la contrainte de cisaillement τ . Cette relation dépend des propriétés et de la nature du matériau, de la température et de la pression extérieure. Elle s'écrit donc :

$$\gamma = f(\tau, T, P) \quad (3.8)$$

Les courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état sont appelées rhéogrammes. Le comportement d'un fluide peut être différent si on change les conditions de cisaillement. Ces dernières peuvent exprimer les relations entre :

- La contrainte de cisaillement τ et la déformation de cisaillement γ .
- La contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.
- La déformation de cisaillement γ et le temps (test de fluage).
- La contrainte de cisaillement τ et le temps (test de relaxation).

Toutes ces expressions sont données à T et P constantes [41].

3.1.4. Classification des fluides réels en fonction de leur comportement rhéologique

Les fluides réels sont caractérisés par deux principaux comportements rhéologiques :

- Les fluides indépendants du temps.
- Les fluides dépendants du temps.

3.1.4.1. Fluides indépendants du temps

Ce sont les fluides pour lesquels il existe une relation entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Leur comportement rhéologique est indépendant de la durée d'application de la contrainte [42]. Leur équation générale s'écrit :

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (3.9)$$

3.1.4.1.1. Fluides Newtoniens

Ces fluides sont caractérisés par une relation proportionnelle entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Cette relation s'écrit :

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (3.10)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

La viscosité dynamique est indépendante de la vitesse de cisaillement. Elle ne dépend que de la température, de la pression et de la nature du fluide [39].

Dans l'industrie alimentaire, les fluides Newtoniens sont relativement nombreux: le lait, les jus de fruits naturels, le blanc d'œuf stabilisé, la plupart des miels, etc.

3.1.4.1.2. Fluides non Newtoniens

Les fluides non Newtoniens sont caractérisés par une relation générale de type :

$$\tau = \mu_{app} \dot{\gamma} \quad (3.11)$$

Où μ_{app} est la viscosité apparente dépendante de la vitesse de cisaillement (Pa.s).

Les raisons du caractère non Newtonien d'un fluide sont liées à la taille des particules, leur concentration dans la phase continue, leur forme, leur nature et leur aptitude à la déformation ou bien la réactivité physico-chimique de la phase continue notamment dans le cas des suspensions colloïdales.

On distingue deux catégories principales de fluides non Newtoniens au comportement indépendant du temps [41, 42]:

a) Les fluides à contrainte seuil

En général, les fluides à contrainte seuil (fluides plastiques) sont caractérisés par des courbes d'écoulement présentées dans la figure 3.4.

Il est possible d'expliquer qualitativement le comportement d'un corps plastique de Bingham en supposant que ce dernier présente au repos une structure tridimensionnelle rigide, susceptible de résister à des contraintes inférieures à la contrainte seuil τ_0 . Dès qu'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et le comportement du fluide devient Newtonien sous l'effet de la contrainte efficace $\tau - \tau_0$.

Si de nouveau la contrainte appliquée devient inférieure à la contrainte seuil τ_0 , la structure initiale se reforme en un temps suffisamment court qu'on peut le négliger. De nombreux fluides présentent ce comportement plastique, comme exemple classique, on peut citer quelques uns dans l'industrie agroalimentaire tels que la moutarde, le chocolat fondu, les margarines, certaines grasses, ainsi que dans l'industrie chimique ou l'industrie pétrolière tels que les peintures, la pâte à papier, certaines suspensions de particules solides, les boues de forage, etc.

b) Les fluides sans contrainte seuil

Les principales catégories de fluides sans contrainte seuil sont :

- Les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants.
- Les fluides dilatants ou rhéopaississants.

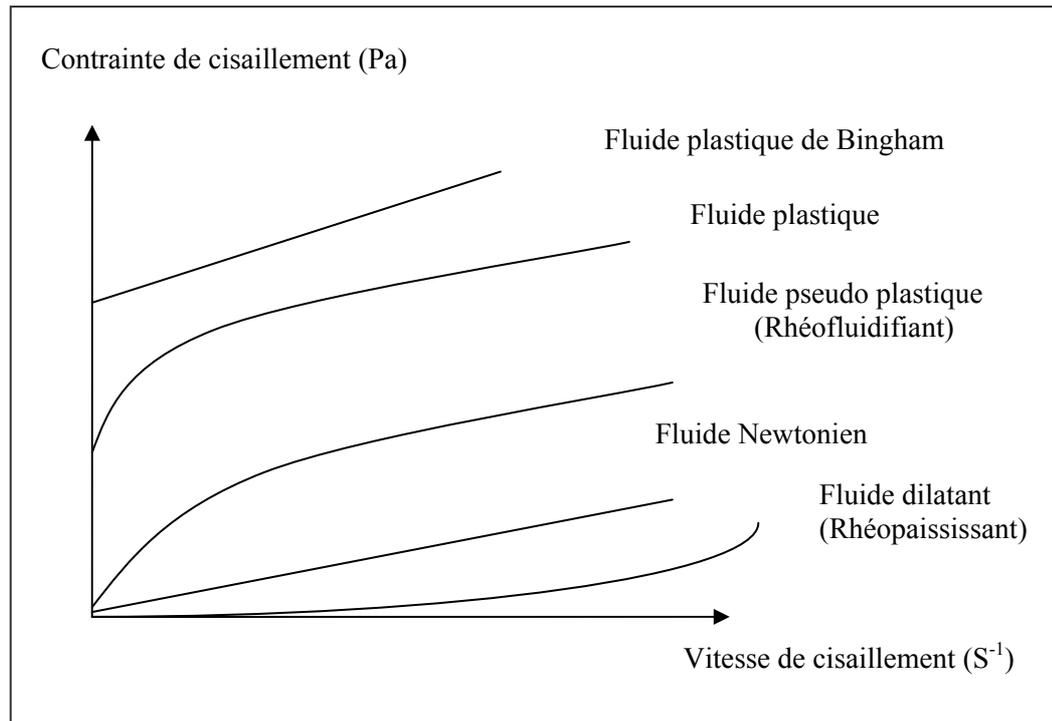


Figure 3.4 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents types de fluides

b.1. Les fluides pseudo plastiques ou rhéofluidifiants

Leur comportement rhéologique diffère essentiellement de celui des fluides plastiques par le fait que les fluides pseudo plastique ne présentent pas de contrainte seuil d'écoulement [41]. La viscosité apparente de tels fluides diminue progressivement lorsque la vitesse de cisaillement augmente.

Ostwald a proposé pour représenter les courbes d'écoulement de ces fluides, la relation dite la loi d'Ostwald de Waele :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (3.12)$$

où n est l'indice de consistance et K , la consistance.

b.2. Les fluides dilatants ou rhéoépaississants

Ces fluides obéissent également à la loi d'Ostwald mais avec $n > 1$, autrement dit, la viscosité apparente croît avec la vitesse de cisaillement.

Ce type de comportement a été initialement mis en évidence sur des suspensions de forte teneur en solide. Au repos, le volume libre entre les particules est minimal; il est occupé par le liquide suspendant qui enrobe chaque particule d'une fine pellicule qui joue le rôle de lubrifiant. Au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, le liquide est insuffisant pour combler tout le volume interstitiel. Les tensions de cisaillement provoquent peu à peu la rupture de ces films, et aux frottements solides-liquides initiaux, se substituent alors des frottements solide-solide qui entraînent une augmentation de la viscosité apparente de la suspension.

3.1.4.2. Fluides dépendants du temps

Le comportement rhéologique des fluides dépendants du temps a été expliqué par des modifications de leur structure interne. Ces modifications peuvent être très rapides, dans ce cas, le temps n'intervient pas de manière apparente dans les équations d'écoulement, la viscosité apparente est alors fixée uniquement pour une valeur donnée de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement. Par contre, si les modifications de la structure interne du fluide sont lentes, les caractéristiques de l'écoulement du fluide seront influencées par les traitements antérieurs, et la viscosité apparente dépendra dans ce cas d'un autre paramètre qui est le temps. Alors, on distinguera trois catégories de fluide dépendant du temps :

3.1.4.2.1. Fluides thixotropes

Tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps lorsqu'il est soumis à un cisaillement constant est dit thixotrope. Cette diminution de la viscosité est due à la destruction progressive de sa structure tridimensionnelle. La thixotropie est un processus réversible: après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, la structure initiale se régénère graduellement.

3.1.4.2.2. Fluides rhéopexes

La rhéopexie ou l'antithixotropie est le phénomène inverse de la thixotropie pour une contrainte donnée (ou cisaillement donné), la viscosité apparente augmente avec le temps. Exemples: suspension de bentonite, des émulsions eau dans huile et certains dérivés de la cellulose (solution de méthyle cellulose).

3.1.4. 2.3. Fluides viscoélastiques

Un fluide viscoélastique est un fluide qui possède à la fois des propriétés de viscosité et d'élasticité : leur comportement s'apparente à la fois au comportement du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien. Tous les matériaux présentent à des degrés divers, des propriétés viscoélastiques.

3.1.5. Intérêt de l'étude rhéologique

Les mesures rhéologiques, à partir desquelles on établit la réponse mécanique d'un matériau soumis à une contrainte, ou une déformation, fournissent les paramètres nécessaires à la caractérisation des fluides. Elles permettent en particulier de différencier par exemple un gel d'une solution concentrée de polymères, où il n'existe pas de jonction entre les molécules. Donc, l'étude rhéologique devrait permettre de mieux comprendre les relations entre les propriétés d'un matériau et sa structure et de faire face aux situations pratiques mettant en œuvre ce type de fluide[43].

3.2. La zétamétrie

3.2.1. Généralités

Une charge de surface se forme quand un solide et un liquide sont en contact. Cette charge de surface peut être produite par des mécanismes de dissociation de groupes ioniques en surface du solide, par l'adsorption de groupements et/ou d'ions chargés de la solution ou par dissolution inégale des ions du réseau cristallin. Cette charge de surface est balancée électriquement par des ions de la solution, de charge opposée, entourant les particules solides. Les charges de surface et les ions entourant les particules appelées ions complémentaires forment la double couche électrique [44].

Dans les phénomènes électrocinétiques la force mise en jeu n'est pas la charge à la surface du solide, mais la charge nette de l'interface entre le liquide hydrodynamiquement lié à la surface des particules et le fluide. Le potentiel électrique (en volt) à cette interface est appelé le potentiel Zêta. L'application d'un champ électrique alternatif à un colloïde produit un déplacement des particules dans ce champ en fonction du potentiel Zêta. S'il existe une différence de densité entre les particules et le liquide, ce mouvement oscillatoire des particules produit une impulsion dans le liquide. Cette impulsion développe une amplitude acoustique appelée Electrokinetic Sonic Amplitude [44].

3.2.2. Distribution ionique autour d'une particule colloïdale

La distribution ionique des charges autour d'une particule est décrite dans la figure (3.5) En partant du centre de la particule chargée on rencontre une première couche appelée couche stationnaire ou de STERN constituée d'ion de signe opposé à celui de la particule chargée et une deuxième couche appelée couche diffuse ou de GOUY constituée d'ions et de molécules d'eau si l'eau est le solvant. L'ensemble des deux couches constitue la double couche électrique. Le rayon de l'enveloppe externe de la couche stationnaire s'appelle le rayon de cisaillement qui est une donnée importante pour la détermination de la mobilité de la particule. La différence de potentiel entre l'enveloppe externe de la couche stationnaire et l'enveloppe externe de la couche diffuse porte le nom du potentiel zêta ξ ou potentiel électrocinétique. ξ est exprimé en volt [37].

Quelle que soit la nature des interfaces (liquide/gaz, liquide/liquide, liquide/solide) son électrisation est systématique, ce qui génère un potentiel électrique dans son proche voisinage, ce potentiel électrique, appelé potentiel zêta, est accessible expérimentalement par diverses techniques. Sa connaissance est utile pour améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption, de stabilité, de réactivité interfaciale. Il intervient dans des domaines tels que la flottation, la floculation, la mouillabilité.

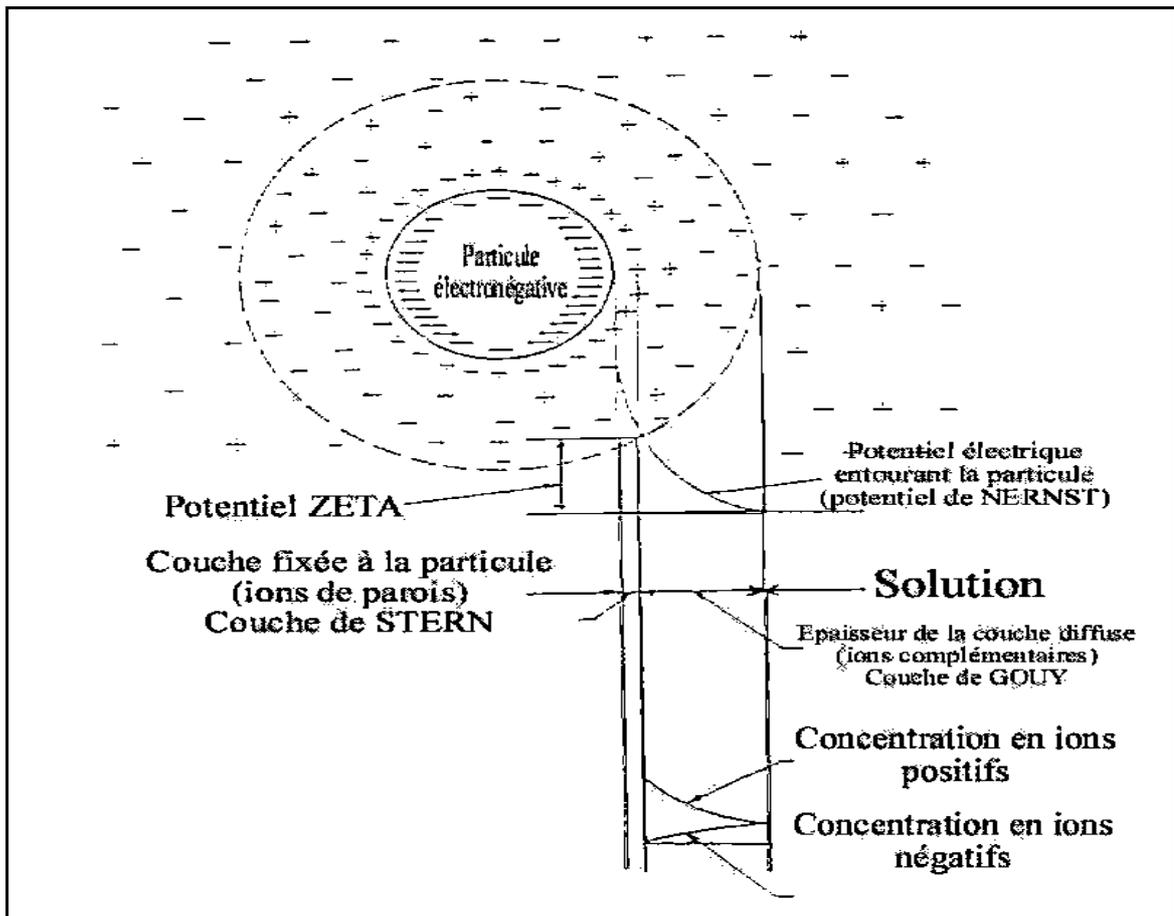


Figure 3.5 : La distribution ionique des charges autour d'une particule

Le potentiel zêta d'une particule qui est la charge globale que la particule acquiert dans le milieu liquide dans lequel elle est plongée, peut être mesuré avec un Zétasizer Nano Z ou ZS. La valeur du potentiel zêta mesurée indique la force de répulsion présente et permet de prédire la stabilité à long terme du produit. Si toutes les particules en suspension ont un potentiel zêta négatif ou positif important, elles tendent à se repousser mutuellement et ne peuvent se rassembler. En revanche, si leur potentiel zêta est faible, aucune force ne les empêche de se rassembler et de flocculer. L'effet du pH, la concentration en additif ou la force ionique du milieu liquide sur le potentiel zêta peut apporter des informations sur la formulation du produit permettant d'atteindre une stabilité maximale.

3.2. 3. Méthodes de mesure

La mesure du potentiel zêta est essentiellement assurée par des procédés d'électrophorèse ou d'électro-osmose. Ces expériences consistent, dans le premier cas, à

déterminer par observation microscopique directe la vitesse de déplacement d'une particule colloïdale dans un champ électrique à l'aide d'un zétamètre. Dans le deuxième cas, on mesure la vitesse de déplacement d'un liquide soumis à un champ électrique dans un tube capillaire, la migration du liquide étant visualisée en créant une bulle dans la colonne liquide. Toutefois, quel que soit le principe de mesure, les appareils actuellement disponibles sont plus adaptés à l'étude des suspensions qu'à celles des émulsions. Les deux grands types d'appareils les plus utilisés sont ceux à analyse de transfert de masse électrophorétique et ceux à micro électrophorèse (observation microscopique du déplacement électrophorétique) en veine liquide [45].

3.2.4. Les informations fournies par ce type de mesure

Le potentiel zêta dépend du potentiel au plan interne de Helmholtz, lui-même révélateur du comportement des ions interagissant avec la surface. Il existe trois types de comportements possibles pour ces ions, représentés sur la figure 3.6 :

3.2.4.1 Ions déterminant le potentiel

Ce sont des ions constitutifs de la structure du solide, qui fixent la charge de surface de celui-ci. Dans le cas des oxydes, ce peuvent être les ions H^+ et OH^- . Le potentiel de surface, calculé à partir de la charge de surface, tient donc compte de la fixation de ces ions.

3.2.4.2. Ions indifférents

Ce sont des ions n'ayant qu'une interaction purement électrostatique avec la surface. Tous les ions de même signe et de même valence ont le même comportement vis-à-vis de la surface.

3.2.4.3. Ions spécifiquement adsorbés

Ce sont des ions possédant une affinité pour la surface, de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent donc s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé. Cette interaction dépend alors de la nature de l'ion adsorbé.

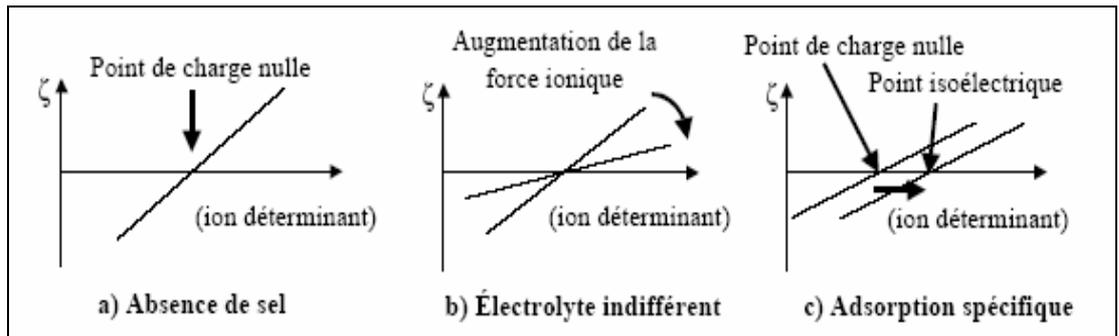


Figure 3.6 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la teneur en ions déterminant le potentiel [46].

Le potentiel zêta est généralement déterminé en fonction de la concentration en ions déterminant le potentiel. La concentration pour laquelle le potentiel zêta s'annule est appelée point de charge nulle, dans le cas où aucun autre ion n'est présent dans la solution. C'est également le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée.

Les ions indifférents ont la propriété de ne pas modifier le point de charge nulle du solide. Leur seule influence sur le potentiel zêta est d'abaisser sa valeur absolue, par compression de la double couche, lorsque leur concentration en solution augmente (Figure 3.7).

En revanche, les ions spécifiquement adsorbés déplacent la valeur de la concentration en ions déterminant le potentiel pour laquelle le potentiel zêta s'annule. Cette concentration est alors appelée point isoélectrique [46].

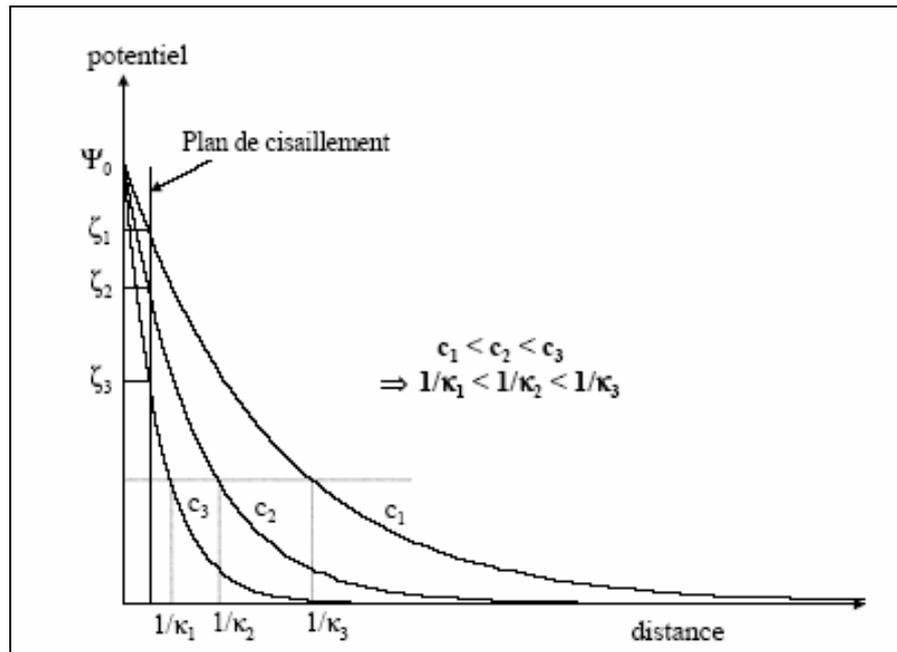


Figure 3.7 : Influence de la concentration C en électrolyte indifférent sur la longueur de Debye ($1/K$) et sur le potentiel zêta (ζ) [47].

3.2.4. Calcul du potentiel zêta

Les différentes évaluations du potentiel zêta à partir des vitesses de migration électrophorétique dérivent des conceptions fondamentales de la double couche électrique. Elles reposent sur des équations fondamentales [37].

3.2.4.1 Conception d'HELMHOLTZ : équation de VON SMOLUCHOWSKI

Selon l'hypothèse d'HELMHOLTZ [37]. Si les ions d'une charge donnée sont liés à la surface d'une particule dispersée, les ions de charge opposée ou contre-ions s'alignent parallèlement à ces derniers, formant ainsi une double couche de charges électriques. La relation employée en électrophorèse par VON SMOLUCHOWSKI sert à évaluer le potentiel en fonction de la vitesse de migration électrophorétique .

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot V_e}{\varepsilon \cdot E} \quad (3.13)$$

Avec :

ζ : potentiel zêta (mV).

η : viscosité de la solution.

V_e : vitesse de déplacement électrocinétique

D : constante diélectrique du milieu.

ε : champ électrique.

L'équation de vonsmoluchowski, élaborée à partir du modèle d'une double couche plane, ne tient compte ni de la forme ni de la taille des particules.

La théorie d'HELMHOLTZ implique une brutale chute de potentiel à l'interface liée à une très faible épaisseur de la double couche.

3.2.4.2. Conception de GOUY : équation de HÜCKEL

Lorsque la force ionique de la solution est très faible, l'épaisseur de la double couche devient importante et la conception d'une double couche diffuse proposée par GOUY semble convenir. La densité des contre-ions décroît exponentiellement au fur et à mesure que la distance par rapport à la paroi chargée augmente. Ainsi, pour des particules sphériques uniquement et pour des très faibles valeurs de la double couche l'équation de HCKEL peut être utilisée [47].

$$\xi = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot V_c}{\varepsilon \cdot E} \quad (3.14)$$

3.2.4.3. Conception de HENRY : équation de HENRY

HENRY a montré que les équations de VON SMOLUCHOWSKI et HÜKEL sont les formes limites d'une équation plus complexe. En outre, cette équation relie deux conceptions de la double couche comme l'a proposé STERN , ce modèle décrit une double couche mixte constituée d'une partie fixe et une partie diffuse. L'équation de HENRY peut s'expliquer de la manière suivante :

$$\xi = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon \cdot E} \frac{1}{1 + Ff(K \cdot a)} \quad (3.15)$$

F : facteur d'effet retard électrophorétique.

K.a : épaisseur de la double couche.

3.2.5. Paramètres à prendre en compte dans la mesure du potentiel zêta

Un problème fondamental se pose lors de la mesure du potentiel zêta, à savoir l'obligation de diluer les émulsions. La mesure du potentiel zêta sur des systèmes riches en phase dispersée entraîne des problèmes au plan pratique et théorique. Il est certain que le potentiel zêta mesuré sur des émulsions diluées est différent de celui existant effectivement dans une émulsion non diluée, la dilution modifie un grand nombre de paramètres. Pour limiter ces modifications, il est souhaitable de diluer les émulsions dans un milieu correspondant à la composition de leur phase dispersante. Lors de la mise au point de la mesure du potentiel zêta des émulsions, il est important de tenir compte des caractéristiques de la phase dispersée et dispersante [47].

- Nature de la phase dispersée.
- Comportement chimique.
- Taille des particules.
- Distribution granulométrique des particules.
- Voluminosité de la phase dispersée.
- Nature de la phase dispersante.
- pH.
- Viscosité.
- Force ionique.

CHAPITRE 4

ADSORPTION DES IONS METALLIQUES

4.1. Introduction

Les métaux lourds présents dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur présence dans l'eau peut être soit le résultat de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les plus importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts.

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement au vu de tout le monde, les métaux lourds s'accumulent subrepticement, pour finir par atteindre des seuils toxiques [48]. Un bon nombre de métaux lourds sont connus comme toxiques ou cancérigènes, à titre d'exemple le chrome (VI) est très toxique pour l'homme et les animaux [49]. Le mercure et le cadmium sont connus en tant que les plus toxiques et les plus préjudiciables à l'environnement [50]. Le cuivre provoque des actions toxiques sur la santé humaine à une concentration supérieure à 1.5 mg.L^{-1} [51].

4.2. Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation où certains composés de la phase fluide sont transférés à la surface d'un adsorbant solide. Ces composés ont tendance à s'accumuler à la surface du support, parfois sous forme d'une monocouche moléculaire ou en couche multiples [52, 53]. L'adsorption des solutés sur un support solide peut être classée selon deux grandes catégories [54] :

4.2.1. Physisorption

Entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée, il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de force électrostatique de VAN DER WALLS englobant des formes distinctes d'interactions.

- Les interactions entre deux dipôles permanents (force de KEESOM)
- Les interactions entre un dipôle induit (force de DEBYE)
- Les forces de dispersion (force de LONDON)

Généralement la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 20 kJ/mole.

4.2.2. Chimisorption

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure ou égale à 20 kJ/mol.

4.3. Adsorbants

Le tableau 4.1 montre une liste non exhaustive de quelques exemples choisis des adsorbants utilisés pour l'élimination des métaux lourds présents dans l'eau. Récemment, de nombreuses approches ont été étudiées pour le développement du procédé de l'adsorption par l'utilisation des adsorbants efficaces contenant des polymères naturels, (biopolymères) tels que la chitine [55,56], l'amidon [57,58], et leurs dérivés (chitosane [59,60], cyclodextrine [61,62]).

Plusieurs chercheurs ont montré l'efficacité des biopolymères, natifs ou modifiés, pour l'élimination des ions métalliques. VARMA et *al.* [60], ont étudié la complexation du chitosane et de ses dérivés par les ions métalliques.

Les biopolymères solubles peuvent être réticulés par une réaction entre l'hydroxyle ou la fonction amine par un agent d'accouplement pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [63 - 65]

Tableau 4.1 : Les principaux adsorbants des ions métalliques.

Adsorbants	ions métalliques adsorbées	Références bibliographiques
➤ Charbons actifs	- Cr (VI). - Pb ²⁺ , Cd ²⁺	[5] [66]
➤ Zéolites		
- Scolecite	- Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	[67]
- Clinoptilolite	- Pb ²⁺ , Cr ²⁺ , Cu ²⁺	[68]
➤ Argiles		
- Montmorillonite	-Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	[69]
- Spiolite	-Hg ²⁺ , Pb ²⁺	[70]
- Kaolinite	- Pb ²⁺ , Cd ²⁺ .	[71]
➤ Adsorbants non coûteux		
- Pulpes de betterave	- Pb ²⁺ , Cd ²⁺ .	[72]
- Ecailles de cacao	- Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	[73]
- Biomasse fongique	- As (V)	[74]
➤ Matériaux polymères		
-Résine de polymères organique	- U (VI) - Cu ²⁺ , Pb ²⁺	[75] [76]
- Chitosane	- Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	[77]
- Amidon modifié	- Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	[78]

4.4. Cinétique d'adsorption et mécanismes mis en jeu

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations, les mécanismes d'adsorption des ions métalliques sur les biopolymères sont très compliqués par ce qu'ils impliquent la présence de différentes interactions [79,80]. En général il y a quatre étapes principales dans la sorption de polluants sur l'adsorbant, dont chacune est représentée par une cinétique propre [81].

1. Une diffusion externe : c'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.
2. Une diffusion interne : qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.

3. Une réaction de surface

4. Une migration en surface : qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

La seconde étape est évidemment la plus lente et ne peut être accélérée artificiellement [53].

Les principales interactions qui proviennent dans un procédé d'adsorption des ions métalliques sont les suivantes :

4.4.1. Interactions électrostatiques

Les ions en solution chargée positivement sont attirés par des forces électrostatiques de type VAN DER WALLS, vers les charges négatives de l'adsorbant [82].

4.4.2. Complexation :

Les ions métalliques peuvent être complexés avec les biopolymères par association entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels présents dans les chaînes polymères. Les groupes de surface de ces matériaux se comportent comme des ligands complexant [83]. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons, comme O, N. Ces éléments sont contenus dans les groupement de surface tels que : $-NH_2$ (amine), $-OH$ (alcool)[82].

4.4.3. Interaction acide-base :

La fonction amine dans les chaînes polymères du chitosane se comporte comme une base forte et les ions métalliques tel que le Cu^{2+} se comportent comme un acide fort [84]

4.4.4. Précipitations

La précipitation fait partie des principaux mécanismes de rétention des éléments à l'état de traces métalliques, elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu [84]

4. 5. Isotherme de l'adsorption :

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption ou l'on représente la concentration de l'adsorbat dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide de l'état d'équilibre.

4.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

En 1960, GILES et *al.* [85]. Ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutés de faibles concentrations en quatre classes (figure 4.1).

➤ Classe « S » :

Dans cette classe les isothermes sont obtenus lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable, l'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devient progressivement faible. Lorsque la quantité adsorbée à la quelle les molécules sont adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivant à cause de l'attraction latérale, ce qui forme une couche d'adsorption à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

➤ Classe « L » :

Sont les plus fréquentes, présentent une concavité vers l'axe de concentration, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

➤ Classe « H » :

Observée lorsqu'il y a chimisorption du soluté, on les rencontre aussi dans certains cas d'échanges d'ions, dans l'adsorption des molécules et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

➤ Classe « C » :

Elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Dans chaque groupe principale on rencontre un palier au delà duquel il indique une orientation des molécules déjà adsorbées pour former un film compact ou bien à la formation du multicouches.

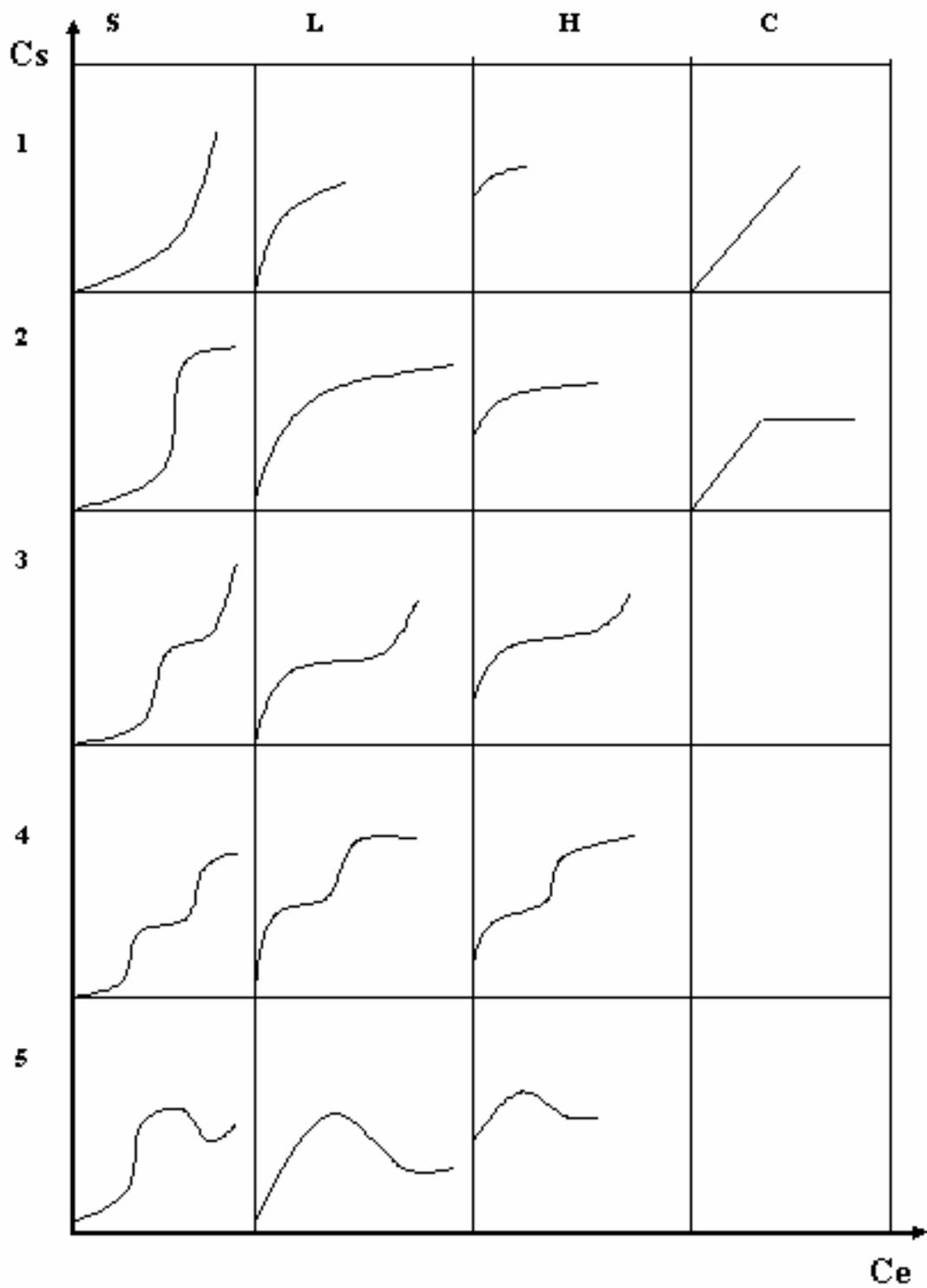


Figure 4.1 : Classification des isothermes d'adsorption d'après H. GILES et *al.* [85]

4.5. 2. Les modèles empiriques d'adsorption

Une grande majorité des recherches concernant l'adsorption sur des solides naturels s'effectue à partir de la réalisation d'isotherme d'adsorption. Le processus d'adsorption est alors représenté par un modèle empirique à plusieurs variables.

Plusieurs modèles, développés initialement pour l'adsorption à l'interface gaz-solide, peuvent être étendus à des échanges liquide-solide. Il s'agit d'expressions mathématiques qui relient la quantité de métal adsorbée par masse d'adsorbant à la concentration du cation en solution à l'équilibre, pour un système donné à une température fixée [82]

4.5.2. 1. Modèle de LANGMUIR (1918)

Le modèle de LANGMUIR à deux variables se base sur l'équilibre suivant [86] :



$$Q_a = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.2)$$

S^0 : sites de surface libres

A : Concentration de métal en solution à l'équilibre, notée C_e (mg.L^{-1}).

SA : Quantité de métal adsorbée par unité d'adsorbant notée Q_a (mg.g^{-1}).

$[S_{tot}]$: Concentration en soluté fixée sur l'adsorbant correspondant à une monocouche complète c'est la quantité maximale d'adsorption Q_{max} (mg.g^{-1})

$K = b$: Constante d'équilibre de l'adsorption (L.mg^{-1}).

D'après WEBER et *al.* [86], ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules adsorbées s'organisent en monocouche.
- Tous les sites de surface ont la même réactivité et sont identiques.
- Il n'y a pas d'interaction entre les composants adsorbés.
- La réactivité est instantanée et réversible.

4.5.2.2. Modèle de FREUNDLICH (1926)

L'isotherme de FREUNDLICH décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes [87]. Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_a = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

Q_a : Quantité adsorbée mg.g^{-1}

K : Constante de FREUNDLICH caractérisant le pouvoir adsorbant.

$\frac{1}{n}$: Constante de FREUNDLICH liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

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

4.6. Facteurs influençant l'adsorption

Un examen des données dans la littérature indique que l'adsorption des ions métalliques dépend fortement de plusieurs facteurs.

4.6.1. Adsorbant

Les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange ainsi que les propriétés de l'adsorbant utilisé [88].

Cependant, il y a des autres paramètres qui affectent l'adsorption des ions métallique sur les biopolymères, tels que la basse porosité qui permet une commande de diffusion de la cinétique de sorption, La cristallinité qui est un paramètre important dans ces limitations [84].

La capacité d'adsorption des biopolymère est essentiellement due à la présence des groupement fonctionnels (hydroxyles, acétamide, amine,...)[89].

Les fonctions amines du chitosane, sont responsables de l'adsorption des ions métalliques par des mécanismes de chélation, cependant les groupes d'hydroxyle peuvent contribuer à l'adsorption [79,59].

4.6.2. Nature et concentration de l'adsorbat

La nature du cation influe sur sa rétention, le métal ayant le rayon ionique le plus grand est plus fortement adsorbé [90]. L'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [91]

4.6.3. pH du milieu

Le pH est un facteur prépondérant de la rétention des métaux lourds car il contrôle la totalité des processus affectant le comportement de ces éléments en solution [92]. Généralement, lorsque le pH de la solution augmente, la capacité d'adsorption des ions métalliques augmente [89]. En milieu acide, des compétitions entre les protons H^+ et les ions métalliques peuvent être existés, pour l'occupation des sites d'adsorption de la macromolécule [60, 79].

4.6.4. Température

La capacité d'adsorption dépend aussi de la température. En général, une augmentation dans la température diminue la capacité d'adsorption du chitosane [89].

4.6.5. Force ionique

L'adsorption des ions métalliques est défavorisée par l'augmentation de la force ionique, Il est à noter que l'adsorption du cuivre sur le chitosane est plus prononcée en absence de NaCl [93].

CHAPITRE 5

MATERIELS ET METHODES

5.1. Extraction de l'amidon

5.1.1. Présentation de la matière première

Les pommes de terres, variété Spunta, obtenues aux prés de l'Institut Technique des Cultures Marechaires de Staouéli. La période de récolte choisie est celle du mois d'octobre 2004, où les tubercules sont plus riches en amidon, la teneur en matière sèche des féculs de pomme de terre de cette variété est de 75 % en amidon [94]. Le tableau 5.1 rassemble les principales propriétés de la variété Spunta.

Tableau 5.1 : Principales propriétés de la variété « SPUNTA ».

Aspect extérieur	Consistance de la chaire	Remarque
Grosueur souvent exceptionnelle tubercule oblong Peau jaune	moyenne	Faible aptitude à la conservation

5.1.2. Méthode d'extraction de l'amidon de la pomme de terre

Pour l'extraction de l'amidon, la méthode alcaline de A. MISTRY et *al.* [95] a été choisie. Elle consiste à préparer 600 ml des solutions de NaOH de 0,1 à 0,4 % et maintenir la température des solutions constante, à la valeur choisie à partir de la méthode des plans d'expériences, cette température varie entre 25 et 55 °C dans un bain marie thermostaté.

Les féculs de pommes de terre préalablement coupées dans la direction transversale en des cubes de 1 cm³ et séchées à la température ambiante au laboratoire pendant 48 heures, sont pesées à des masses de 100 g et trempés dans les solutions de NaOH déjà préparées, suivie d'une agitation pour obtenir une dispersion uniforme.

Après le trempage dont la durée varie entre 30 et 90 min, le mélange est broyé dans un Mixeur de jus à la vitesse maximale pendant 15 min, le mélange est ensuite filtré à l'aide d'un tissu de mousseline pour éliminer les fibres et les impuretés avec ajout de l'eau distillée pour s'assurer que le maximum d'amidon a pu traverser le filtre.

L'amidon précipité est lavé 2 fois par 500 ml d'eau distillée et enfin filtré sur un papier filtre et séché pendant 48 h à l'air libre.

Le rendement de l'amidon extrait est donné par la formule (5.1) :

$$R(\%) = \frac{M_A}{M} * 100 \quad (5.1)$$

R : rendement de l'extraction en (%).

M_A : masse d'amidon obtenue.

M : masse de la pomme de terre

5.1.3. Planification des expériences

La méthodologie expérimentale choisie pour organiser et rationaliser les essais, s'appuie sur les techniques des plans d'expériences, le recours à cette méthode permet d'obtenir des modèles prévisionnels des réponses étudiées, ainsi que les conditions optimales et ce avec un minimum d'essais avec un maximum de crédibilité. Compte tenu de l'objectif visé par cette étude, à savoir la détermination des effets des trois paramètres de l'extraction (concentration de NaOH, température, temps de trempage), la stratégie de planification expérimentale la plus adéquate repose sur une modélisation en surface de réponse (RSM)[30, 96], par un modèle tenant compte de toutes les interactions doubles entre les facteurs donné par la formule (5.2) :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \quad (5.2)$$

Où Y est la réponse qui présente le rendement et X_1 , X_2 , X_3 sont les facteurs de l'extraction en coordonnées centrées réduites compris entre -1 et +1.

La matrice d'expérience est donnée par le logiciel MODDE 6 version 5 utilisant les trois facteurs de l'extraction et leurs niveaux :

- La température varie entre 25 et 55°C.
- Le temps de trempage des féculés de pomme de terre dans les solutions de NaOH varie entre 30 et 90 min.

- La concentration de NaOH varie entre 0.1 et 0.4 %.

La réponse choisie est le rendement de l'extraction.

La matrice d'expérience qui répond à nos objectifs est du type D-Optimale, qui contient 16 essais, avec trois répétitions au centre, pour tenir compte de la variabilité naturelle due aux facteurs éventuels non contrôlés est donnée dans le tableau (5.1) :

Tableau 5.2: Matrices d'expériences.

Essais	Température (°C) X_1	Temps (min) X_2	concentration de NaOH (%) X_3
1	55	30	0,1
2	25	90	0,1
3	55	90	0,1
4	25	30	0,4
5	55	30	0,4
6	25	90	0,4
7	55	90	0,4
8	25	30	0,2
9	25	50	0,1
10	35	30	0,1
11	55	60	0,25
12	40	90	0,25
13	40	60	0,4
14	40	60	0,25
15	40	60	0,25
16	40	60	0,25

5.2. Caractérisation de l'amidon extrait dans les conditions optimales

5.2.1. Détermination de la fraction soluble et de la capacité de gonflement

Ces deux paramètres sont déterminés par la méthode de KAYODE et *al.* [97]. Elle consiste à introduire 500 mg d'amidon dans un tube de centrifugeuse et ce dernier est pesé, son poids est noté W_1 . L'amidon est dispersé ensuite dans 20 ml d'eau distillée et chauffé à différentes températures de 30 à 80 °C pendant 30 min dans un bain marie thermostaté. Le mélange est porté à la température ambiante suivie d'une centrifugation à 3000 tr/min pendant 15 min, le surnageant est décanté doucement et le culot est pesé à nouveau, ce poids est noté W_2 , la capacité de gonflement est donnée par la formule (5.3) [97].

$$C(\%) = \frac{W_2 - W_1}{M} * 100 \quad (5.3)$$

M est la masse d'amidon et égale à 500 mg et C est la capacité de gonflement en (%).

5 ml du surnageant est séché à 110°C et pesé par la suite, il représente la quantité d'amidon solubilisé dans l'eau, la fraction soluble est donnée par la formule (5.4)

$$S(\%) = \frac{W_3}{M} * 100 \quad (5.4)$$

S est la fraction soluble en (%) et W_3 est la masse du 5 ml du surnageant après séchage.

5.2.2. Détermination du taux d'amylose

La teneur en amylose a été déterminée par la méthode de WILLIAM et KUZINA [16], qui consiste à ajouter 10 ml du KOH (0,5 N) à 20 mg d'amidon. Le mélange est agité et transféré dans une fiole de 100 ml et complété jusqu'au trait de jauge. De ce volume sont prélevés 10 ml dans une fiole de 50 ml aux quels sont ajoutés 5 ml de HCl (0.1N) suivie de l'addition de 0,5 ml du réactif d'iode et complété à 50 ml par de l'eau distillée. L'absorbance est mesurée à 625 nm à l'aide d'un spectrophotomètre de marque ZIESS (Germany), la teneur en amylose est calculée à partir de l'équation standard de FORTINI [98], donnée par la formule (5.5).

$$Y = 28,414 L - 6,218 \quad (5.5)$$

Avec :

Y : la teneur en amylose en (%).

L : l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 625$ nm.

5.3. Application de l'amidon extrait à l'adsorption du cuivre

Dans le cadre de l'application du biopolymère obtenu à l'adsorption du cuivre bivalent en solution, les caractéristiques physico-chimiques, rhéologiques et zétamétriques sont déterminés. Pour ce faire, les échantillons suivants sont préparés :

- Un échantillon de l'amidon extrait à l'état natif.
- Un échantillon témoin de l'amidon correspond à 1g d'amidon mis en contact avec 100 ml d'eau distillée pendant 2 h sous agitation magnétique, puis filtré et séché
- Un échantillon préparé de la même façon que l'échantillon témoin, mais en présence de 2mg.L^{-1} de Cu^{2+} .

Les trois échantillons préparés sont analysés par spectroscopie I.R et par diffraction des RX

5.3.1. Analyse par spectroscopie I.R :

L'appareil utilisée est un spectrophotomètre à transformé de Fourier de marque (FTIR-8900) SHIMADZU, piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1mg d'amidon sec et finement broyé avec 250 mg de KBr pur séché à 105°C . Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

5.3.2. Analyse par diffraction des rayons X :

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque D8 ADVANCE Bruker. Les conditions opératoires sont : un tube de rayon X avec anticathode en cuivre et un filtre de Nickel (radiation $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418\text{ \AA}$), une tension de 40 Kv et une intensité de 40 mA. Cet appareil est piloté par un microordinateur doté du logiciel EVA Socabin, version 5 pour l'exploitation des résultats, la plage 2θ balayée est de 2 à 100° .

Les échantillons à analyser sont finement broyés.

5.3.3. Analyse rhéologique :

Le comportement rhéologique de l'amidon est étudié après sa gélification. Le but recherché est de voir l'effet que peut générer les cations Cu^{2+} sur les caractéristiques mécaniques de l'amidon, notamment ceux de la variation de la viscosité pour le taux de cisaillement zéro et à l'infini.

Pour ce faire deux tests sont réalisés, un test de relaxation qui définit l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps et le test d'écoulement qui détermine les caractéristiques propres du polymère étudié et représente la variation de la viscosité ou la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement.

Le gel d'amidon est préparé par chauffage de 10 g d'amidon dissous dans 100 ml d'eau distillée à la température de 75 °C, le second gel est préparé de la même façon mais avec l'ajout de 3,927 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, qui correspond à une concentration de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cu^{2+} .

Le rhéomètre utilisé est de type PHYSICA RHEOLAB MC1, relié à un thermostat où la température est fixée à 20°C. Le viscosimètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel Software Rhéosolve US 200.

Le rhéomètre MC1 est un cisailleur rationnel, des cylindres concentriques sont utilisées pour le système de mesure. L'échantillon est positionné entre le gobelet de mesure fixé et l'agitateur de mesure tournant. Son principe de fonctionnement est basé soit sur une contrainte imposée, soit sur une vitesse de cisaillement imposée.

Les caractéristiques spécifiques de ce système de mesure sont les suivantes :

- Contrôle digitale de la vitesse et du couple de rotation.
- Adaptation automatique des paramètres de contrôle durant le test.
- Affichage direct des valeurs mesurées et calculés : vitesse, couple de rotation, gradient de vitesse, contrainte de cisaillement, viscosité, température, temps etc...

Les informations générales sur les différents systèmes de mesure Rhéolab MC1 sont présentées dans le tableau (5.2).

Tableau 5.3 : Systèmes de mesures du Rhéolab MC1

Système de mesure	Z1	Z2	Z3	Z4
Domaine de vitesse de cisaillement (s^{-1})	0 - 4031	0 - 1032	0 - 1032	0 - 1032
Domaine de la contrainte de cisaillement (Pa)	0 - 67	0 - 195	0 - 1141	0-34544
Domaine de la viscosité (Pa.s)	0.001-1,30	0,02-15	0,118-100	0,672-500
Volume de remplissage (ml)	22,5	100	17	3
Cas d'utilisation	Liquide à faible viscosité	Suspensions	Semi solides	Fluides pâteux

Un test de relaxation est réalisé dans le but de faire ressortir le temps associé à l'état d'équilibre dynamique de la structure, au quel cas, les interactions de cisaillement et de répulsion sont égales, en signe opposé, aux interactions d'attraction de Van Der Waals.

On impose une vitesse de déformation de cisaillement, constante de (5 s^{-1}) pendant une durée de 20 secondes. Le temps entre deux mesures est de 1 seconde.

Un test d'écoulement est réalisé dont l'objectif est de caractériser le comportement rhéologique du gel d'amidon lorsqu'il est en écoulement, pour cela la contrainte de cisaillement est variée de 0,1 à 180 Pa en rampe linéaire. Le nombre de points de mesure est de 20, le temps entre deux mesures est associé au temps d'équilibre déduit à partir du test de relaxation.

5.3.4. Analyse zétamétrique

Le potentiel électrocinétique Ψ est le potentiel qui existe au niveau du plan d'écoulement d'une particule chargée lorsque celle-ci est placée dans un champ électrique selon qu'elle soit chargée positivement ou négativement. La connaissance du potentiel Zêta permet d'apprécier le potentiel de surface. La mesure du potentiel Zêta s'effectue par électrophorèse. Ce type de mesure nécessite des échantillons très limpides [44].

Cette analyse est effectuée à l'aide d'un « Zétasizer 2000 » de marque MALVERN, piloté par microordinateur doté du logiciel Zêta Mode V 1.6. L'appareil effectue l'analyse automatique trois fois et affiche les résultats sous forme de pic.

Les échantillons à analyser sont préparés par la manière suivante :

Aux 3 fioles de 1 l contenant respectivement, 1 l d'eau distillée, 1 l d'une solution de concentration 1 mg.L^{-1} en Cu^{2+} et 1 l d'une solution de concentration 2 mg.L^{-1} en Cu^{2+} , on ajoute 1 g d'amidon, les trois fioles sont portées sous agitation magnétique pendant 2 h, ensuite des prélèvements de 200 ml sont effectués pour faire un balayage de pH de 1 à 9 par ajout de HCl (0.1N) ou NaOH (0.1N).

Le but recherché dans cette analyse est de déterminer le point isoélectrique, des trois mélanges, qui correspond à un potentiel zêta nul, c'est une zone très instable où se produisent la floculation et la coalescence des suspensions par adsorption des ions à la surface des particules en solution.

5.3.5. Cinétique et isotherme d'adsorption du cuivre sur l'amidon :

Dans cette partie, l'amidon extrait est soumis à différents tests d'adsorption de cuivre qui est l'un des métaux lourds, considéré comme toxique et irritant pour la santé humaine, la limite admissible dans l'eau est de 1.5 mg.L^{-1} [51]. Le cuivre métallique existe sous forme de complexes avec d'autres substances chimique. Le produit utilisé pour nos expériences est le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations choisies sont 1 et 2 mg.L^{-1} de Cu^{2+} .

5.3.5.1. Méthode de dosage

Les mesures des concentrations en cuivre total sont réalisées par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme de type PYE UNNICAM Sp 9.

Toutes les mesures sont réalisées à la longueur d'onde de 324,8 nm [99] avec une lampe à cathode creuse. Les domaines de mesures s'étendent de 0 à 1 mg.L^{-1} pour une concentration initiale en cuivre de 1 mg.L^{-1} et de 0 à 2 mg.L^{-1} pour une concentration initiale en cuivre de 2 mg.L^{-1} .

L'étalonnage de l'appareil est réalisé par des solutions de cuivre à des concentrations connues choisies selon le domaine de mesure, l'appareil affiche directement la concentration résiduelle en cuivre après avoir introduit l'échantillon à analysé.

5.3.5.2. La cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent de déterminer les temps d'équilibre sont effectuées de la manière suivante :

Dans une série d'erlenmeyers de 250 ml, est introduite une masse de 0,1 g d'amidon à laquelle 100 ml d'une solution de cuivre sont ajoutés. Les valeurs de pH considérés varient de 4 à 8. Le pH est ajusté par l'acide chlorhydrique (0,1N) ou par l'hydroxyde de sodium (0.1N). Les erlenmeyers sont placés sous agitation magnétique à température ambiante environ $20 \text{ }^\circ\text{C}$, à des intervalles de temps réguliers de 30 à 360 min, après écoulement du temps nécessaire les solutions sont filtrés sur papier filtre et le filtrat est analysé par absorption atomique à la longueur d'onde 324,8 nm.

5.3.5.3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont ensuite construites après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des masses d'adsorbant qui varient entre 15 à 100 mg. Le mode opératoire suivi, consiste à mettre la masse d'amidon avec l'ajout de 100 ml de la solution de cuivre à la concentration

de 1 ou 2 mg.L⁻¹. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl. Les solutions ainsi obtenues sont placées sous agitation magnétique pendant le temps d'équilibre préalablement déterminé pendant la cinétique d'adsorption, après écoulement du temps nécessaire les solutions sont filtrées et analysées par absorption atomique à la longueur d'onde 324,8 nm.

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

$$Q_a = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (5.6)$$

Avec

C_0 : concentration initiale en cuivre (mg.L⁻¹).

C_e : concentration d'équilibre en cuivre (mg.L⁻¹).

m : masse d'adsorbant en g.

Q_a : quantité de cuivre adsorbé par gramme d'amidon (mg.g⁻¹).

V : volume de l'échantillon égale à 100 ml

CHAPITRE 6

RESULTATS ET DISCUSSIONS

6.1. Optimisation du procédé d'extraction de l'amidon par la méthode des plans d'expériences

La matrice centrée réduite proposée par le plan d'expérience, et les valeurs expérimentales du rendement de l'extraction pour chaque essai, sont représentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Matrice centrée réduite et les valeurs expérimentales du rendement d'extraction

Essais	X ₁	X ₂	X ₃	Rendement (%)
1	1	-1	-1	25,14
2	-1	1	-1	22,57
3	1	1	-1	23,72
4	-1	-1	1	25,92
5	1	-1	1	14,01
6	-1	1	1	25,57
7	1	1	1	7,65
8	-1	-1	-0,333	22,74
9	-1	-0,333	-1	22,06
10	-0,333	-1	-1	23,115
11	1	0	0	17,715
12	0	1	0	20,67
13	0	0	1	18,9
14	0	0	0	22,29
15	0	0	0	21,69
16	0	0	0	22,17

Le calcul des paramètres du modèle polynomial en surface de réponse s'effectue en utilisant les valeurs expérimentales du rendement en fonction des trois paramètres choisis à savoir la température, le temps de trempage de la pomme de terre dans les solutions de NaOH et la concentration de NaOH.

Le modèle polynomial obtenu du rendement en amidon exprimé en % en matière fraîche est donné par la formule (6.1).

La qualité au sens statistique des résultats est conditionnée par le coefficient expliquant la variance, R^2 , et le coefficient de prédiction, Q^2 . Le premier indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté. Le second indique la puissance prédictive du modèle. Au-delà de 0.7, le modèle présente un bon pouvoir prédictif.

$$\begin{aligned} \text{Rendement (\%)} = & 21.918 - 3.116X_1 - 0.830X_2 - 2.474X_3 - 0.784X_1^2 - 0.293X_2^2 - 0.172X_3^2 \\ & - 1.140X_1 X_2 - 4.381X_1 X_3 - 0.866X_2 X_3 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0.995.$$

$$Q^2 = 0.885.$$

Les expressions mathématiques de R^2 et de Q^2 sont les suivantes :

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq R^2 \leq 1 \quad (6.2)$$

$$Q^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{1 - h_i}}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq Q^2 \leq 1 \quad (6.3)$$

Avec :

y_i : Réponse mesurée au point i .

\bar{y} : Moyenne de l'ensemble des réponses y_i mesurées.

e_i : Résidu au point i .

\hat{y} : Réponse prédite par le modèle au point i .

h_i : La variance de prédiction au point i , c'est le $i^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice $X(X^tX)^{-1}X^t$, ou X est la matrice de calcul des coefficients du modèle.

Au regard des valeurs de ces deux coefficients, on peut dire que le modèle obtenu est prédictif, ce qui permet de déterminer les effets des trois facteurs sur le rendement d'extraction.

Les représentations graphiques du modèle obtenu en surface de réponse et des courbes d'isoréponse sont données sur les figures 6.1 et 6.2 respectivement.

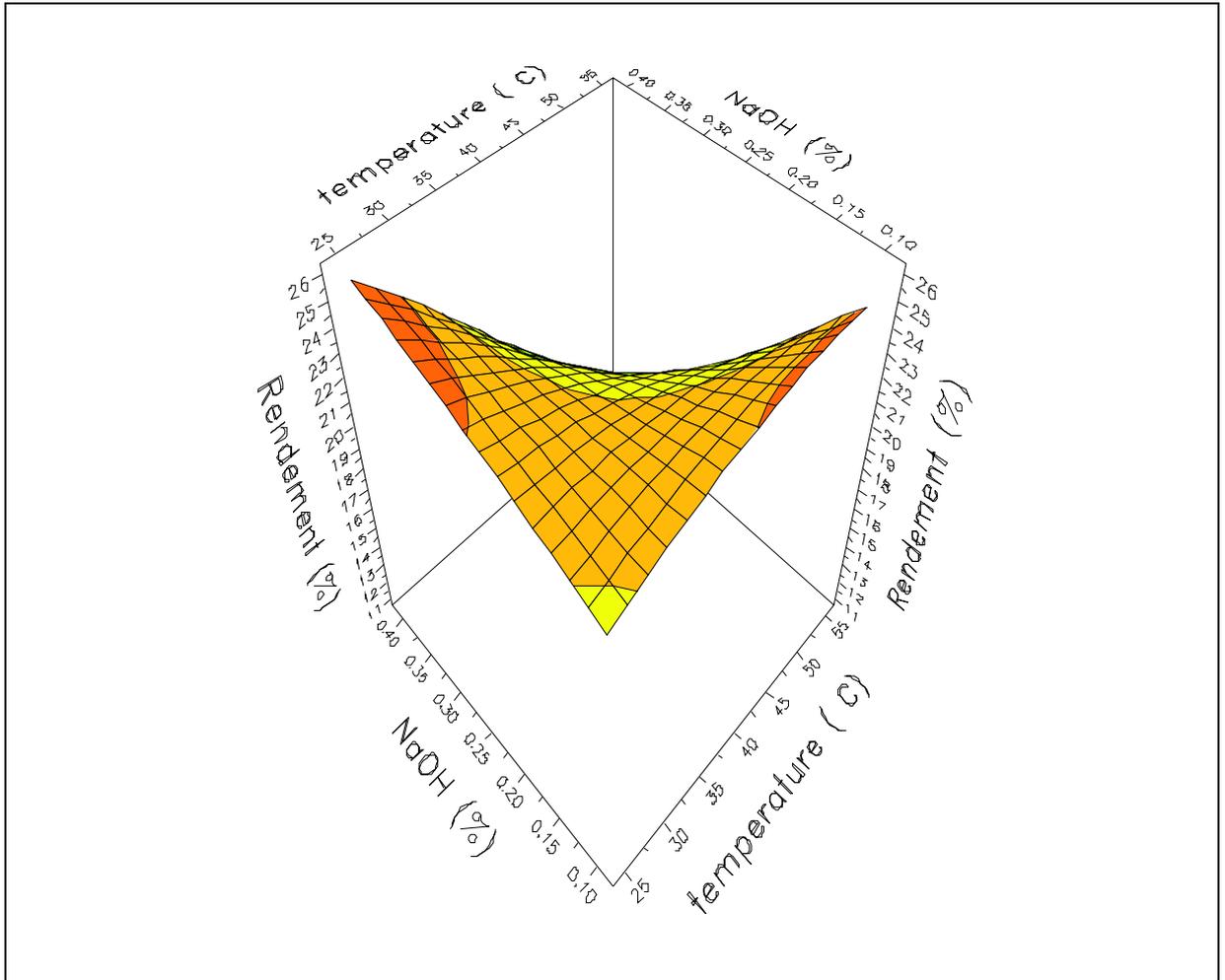


Figure 6.1 : Présentation en surface des réponses du modèle obtenu, temps de trempage égale à 60 min.

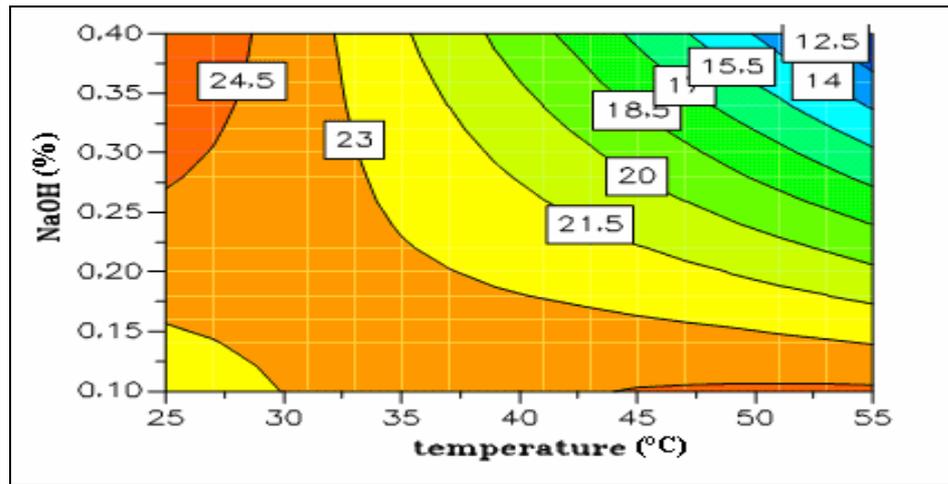


Figure 6.2 : courbes d'isoréponses obtenues suite à la projection de la surface de réponse de la figure 6.1.

Les figures 6. 1 et 6.2 permettent de déterminer le rendement de l'extraction de l'amidon dans tout le domaine de l'étude.

6.1.1. Effet des facteurs sur le rendement de l'extraction

6.1.1.1. Effet de la température

La figure 6.3 schématise les variations du rendement en fonction de la température et du temps de trempage de la pomme de terre dans les solutions de NaOH à différentes concentrations.

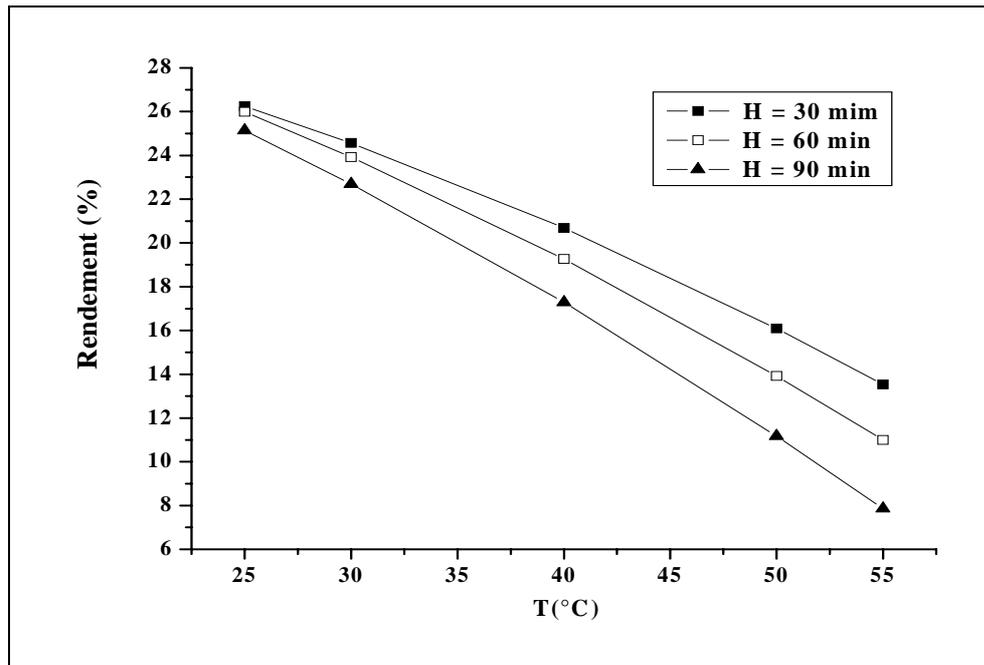


Figure 6.3 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la température pour différents temps de trempage dans la solution de NaOH 0,4 %.

Nous observons (figure 6.3) que la température a un effet négatif sur le rendement d'extraction, en effet l'augmentation de la température pour une concentration de NaOH de 0.4% entraîne le phénomène de gonflement et de l'hydratation des grains d'amidon, ce qui provoque l'augmentation de la viscosité du milieu et rend la récupération et la filtration des grains plus difficile, en diminuant le rendement d'extraction [95].

6.1.1.2. Effet de la concentration de NaOH

Les figures 6.5 et 6.6 schématisent les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage aux températures 25 et 55°C respectivement.

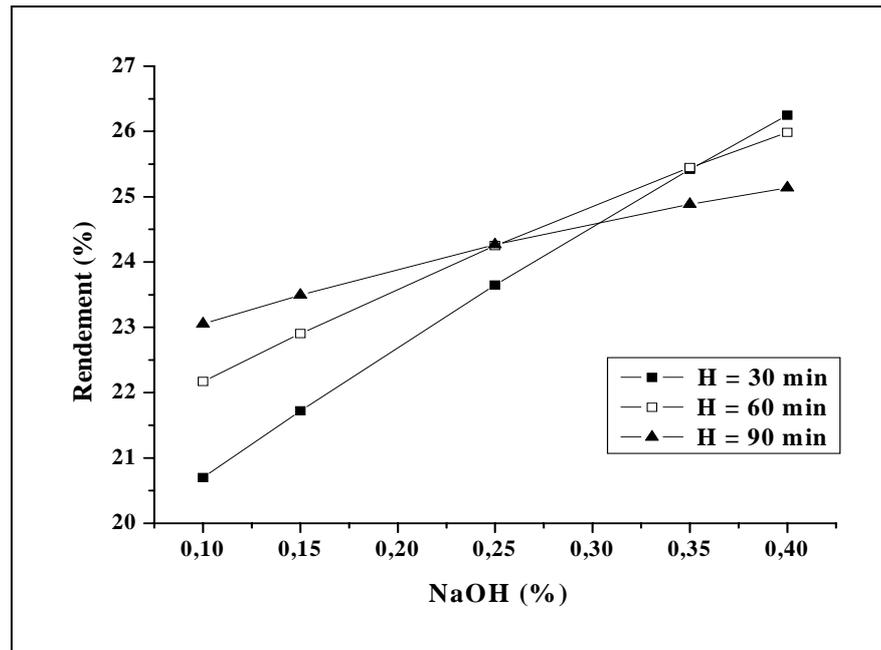


Figure 6.4 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

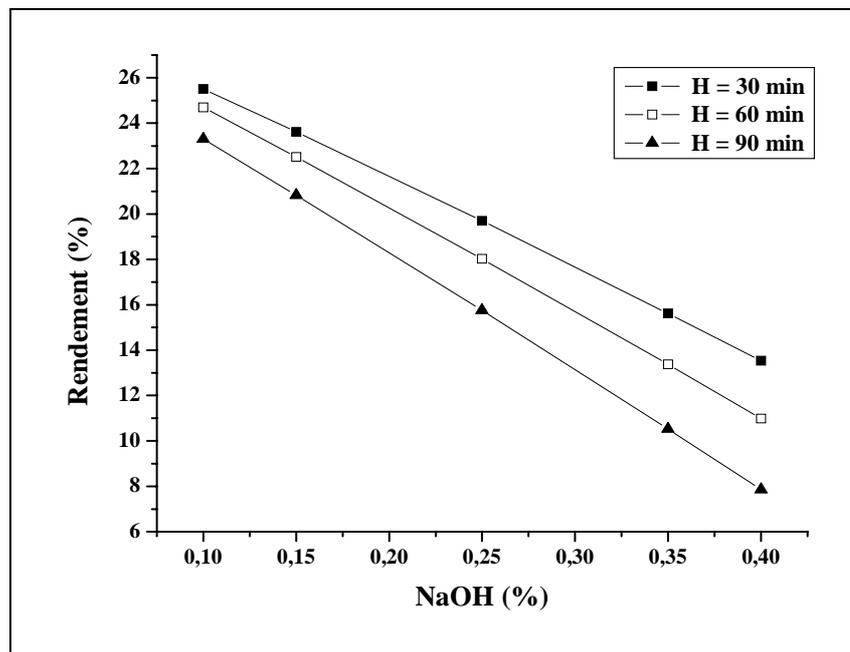


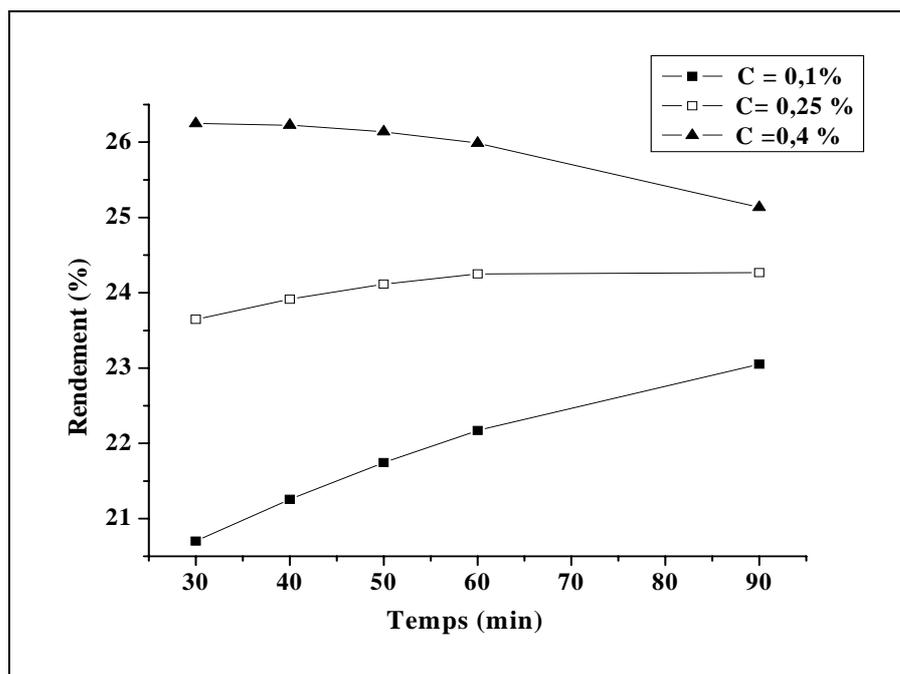
Figure 6.5 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de NaOH pour différents temps de trempage à $T = 55^{\circ}\text{C}$.

A partir des résultats de la figure 6.4, on observe clairement que le rendement augmente avec l'ajout du NaOH à la température de 25 °C par contre l'ajout des mêmes quantités à la température de 55°C (figure 6.5), provoque une chute significative du rendement de l'extraction.

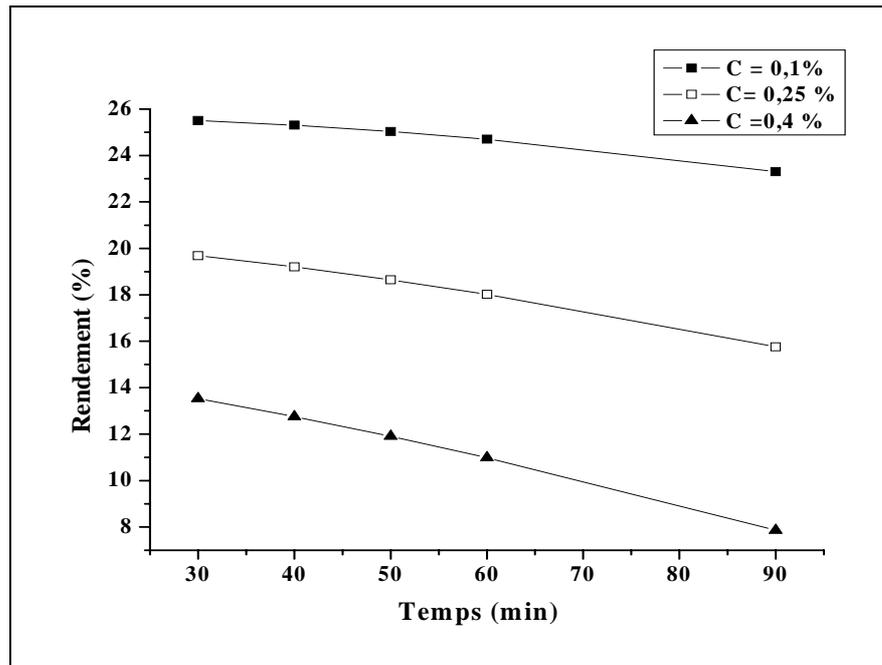
Ces deux observations montrent l'influence du niveau de la température sur l'effet de la concentration de NaOH et confirme la difficulté de récupérer les grains d'amidon aux températures élevées à cause du phénomène de gonflement des grains.

6.1.1.3. Effet du temps

Les figures 6.6 et 6.7 schématisent les variations du rendement en fonction du temps de trempage et de la concentration de NaOH aux températures 25 et 55°C respectivement.



Figures 6.6 : Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de trempage pour différentes concentrations de NaOH à T = 25°C.



Figures 6.7 : Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de trempage pour différentes concentrations de NaOH à T = 55°C.

L'analyse des figures 6.6 et 6.7, montre en général que l'effet du temps de trempage sur le rendement n'est pas très significatif, mais le trempage des féculs de pomme de terre à la température de 55°C pour une durée prolongée peut provoquer une diminution du rendement. En effet le rendement chute de 14 à 8 % lorsque le temps passe de 30 à 90min.

Les résultats de la méthode des plans d'expériences conduisent au choix des conditions d'extraction et de purification optimales suivantes :

Trempage des féculs de la pomme de terre dans une solution de NaOH à 0,4% à la température de 25°C pendant 30 minutes. Dans ces conditions le rendement est de 25,92 % en matière fraîche.

6.2. Résultats de la caractérisation de l'amidon extrait dans les conditions optimales

6.2.1. Fraction Soluble et capacité de gonflement

Les résultats du test de gonflement permettent d'estimer le degré de gélatinisation et les différentes valeurs de la fraction soluble déterminent la dispersion des macromolécules dans l'eau.

Ces deux paramètres augmentent avec l'élévation de la température (figures 6.8 et 6.9) et cela est dû à l'élargissement des sites absorbants de l'eau et par conséquent à la solubilisation des macromolécules.

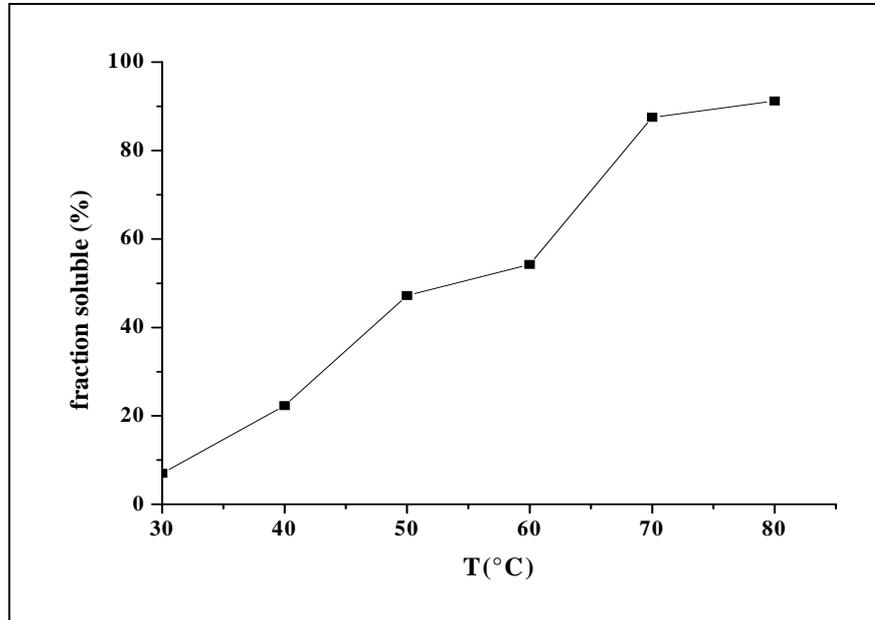


Figure 6.8 : Variation de la fraction soluble de l'amidon extrait en fonction de la température

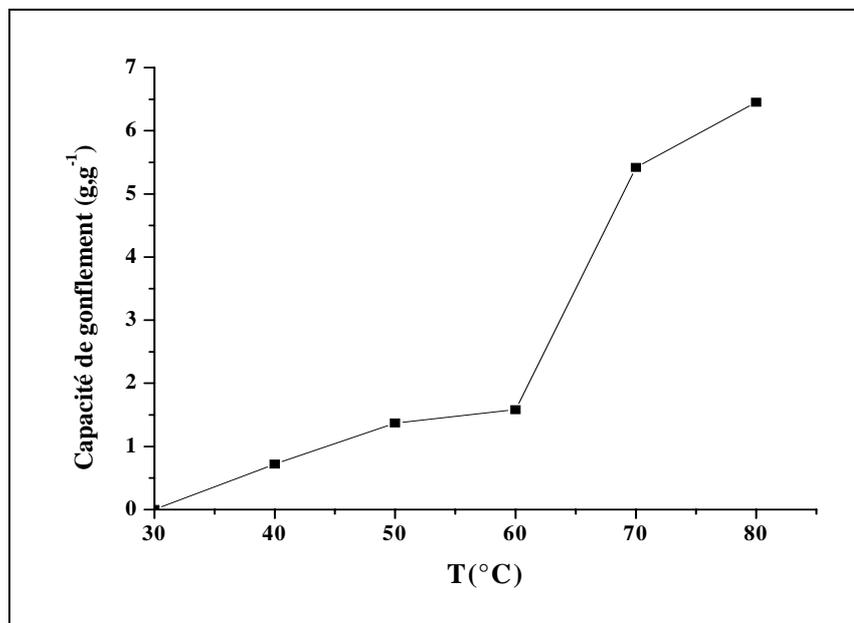


Figure 6.9 : Variation de la capacité de gonflement de l'amidon extrait en fonction de la température

6.2.2. Le taux d'amylose

La teneur en amylose de l'amidon obtenue par extraction est de 19,098 %. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par L. JAYAKODY *et al.* [100].

6.3. Résultats de l'application de l'amidon extrait à l'adsorption du cuivre (II)

6.3.1. Les spectres I.R

Les figures 6.10, 6.11 et 6.12 donnent les spectres I.R des différents échantillons d'amidon préparés.

Au regard de ces résultats, il apparaît que les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de l'amidon [101].

L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

➤ Groupements OH :

Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3000-3700 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

-La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} et centrée vers 1647.1 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau présente dans l'amidon [9,102,103].

-La bande située dans l'intervalle 3000-3700 cm^{-1} , avec un pic intense à 3425.3 cm^{-1} caractérisant l'amidon, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucoses des chaînes d'amylose et d'amylopectine [104, 107].

➤ Les liaisons C-O :

- un pic intense vers 1018.3 cm^{-1} (figure 6.11 et 6.12) correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-C, et des épaulements à 1083.9 et 1161.1 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation de la liaison C - O du C-O-H [100,101].

➤ Les liaisons C-H :

-Un pic à 1465.8 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation du CH_2 [91].

-Un pic à 2927.7 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du CH_2 [99, 100, 104].

- Pics de chélation vers 2360.7cm^{-1} [108] à cause des liaisons d'hydrogène présentes entre les groupements hydroxyles.

La différence entre le spectre d'amidon avant et après l'adsorption du cuivre (II) est :

- L'intensité du pic correspond aux chélation des groupes OH de l'amidon qui apparaît à 2360 cm^{-1} environ et présente un pic plus intense avant l'adsorption du cuivre (figures 6.11 et 6.12) et un pic de faible intensité (figure 6.13) après adsorption du cuivre. En effet la diminution de l'intensité du pic est probablement due à la complexation des groupements OH initialement chélatés avec les cations Cu^{2+} . TABODADA et al. [83], VARMA et al. [60] ont montré l'adsorption du cuivre et du mercure sur le chitosane par le changement de la forme et de l'intensité des pics correspond aux groupements NH_2 et OH.
- Un déplacement du pic qui correspond aux vibrations de déformation de la liaison C-O de C-O-C de 1018.3 vers 995.2 cm^{-1} , ce déplacement est due à la diminution de l'énergie de vibration de la liaison C-O a cause de l'interaction entre les doublets libres de l'atome d'oxygène et les cations du cuivre qui a provoqué un affaiblissement de la liaison C-O.

En effet l'analyse par I.R a montré les différents changements des pics qui correspondent aux groupements fonctionnels responsables de l'adsorption du Cu^{2+} par des mécanismes qui diffèrent selon la nature du groupement.

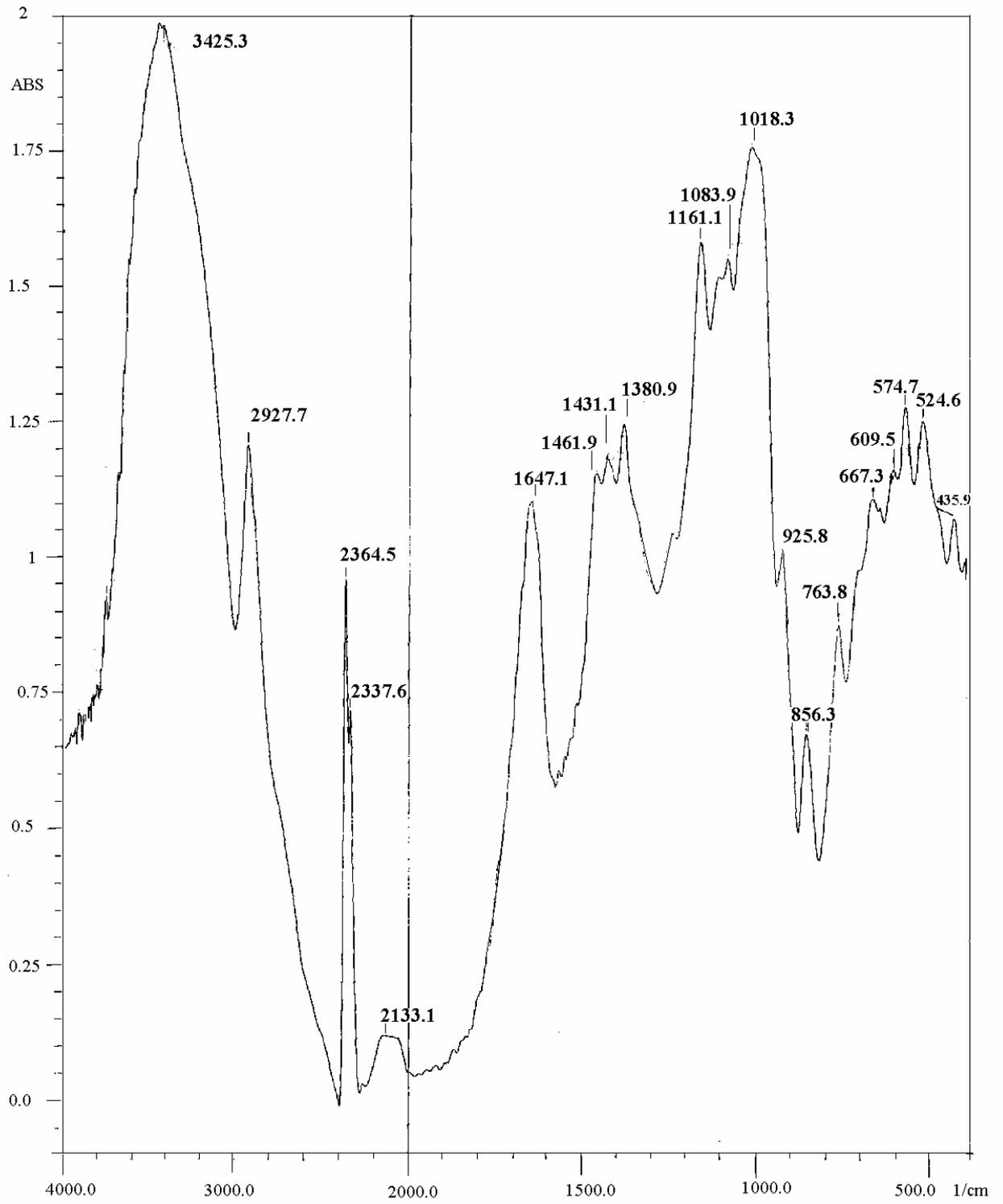


Figure 6.10 : Spectre infrarouge de l'amidon extrait à l'état natif

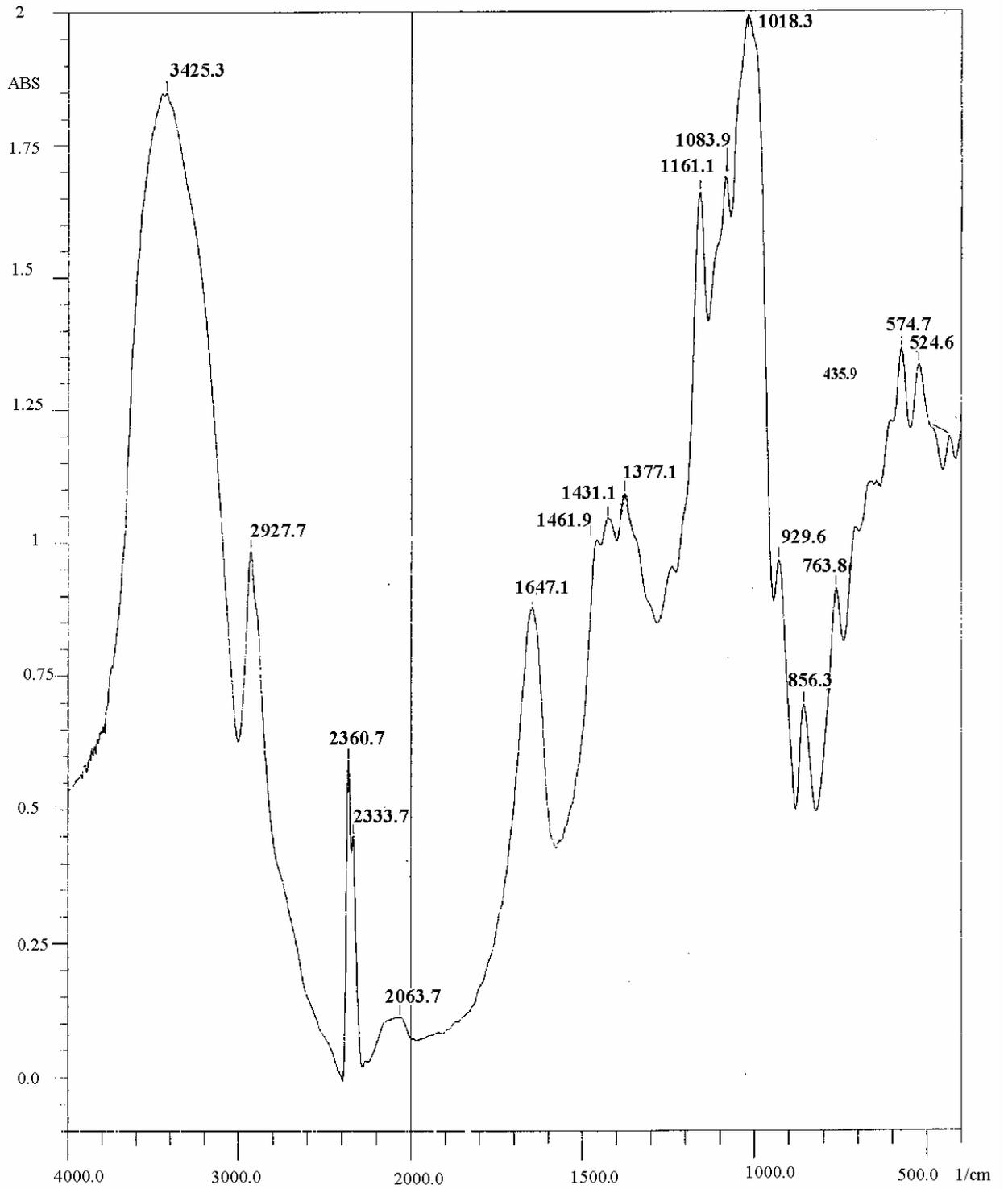


Figure 6.11 : Spectre infrarouge de l'échantillon témoin d'amidon

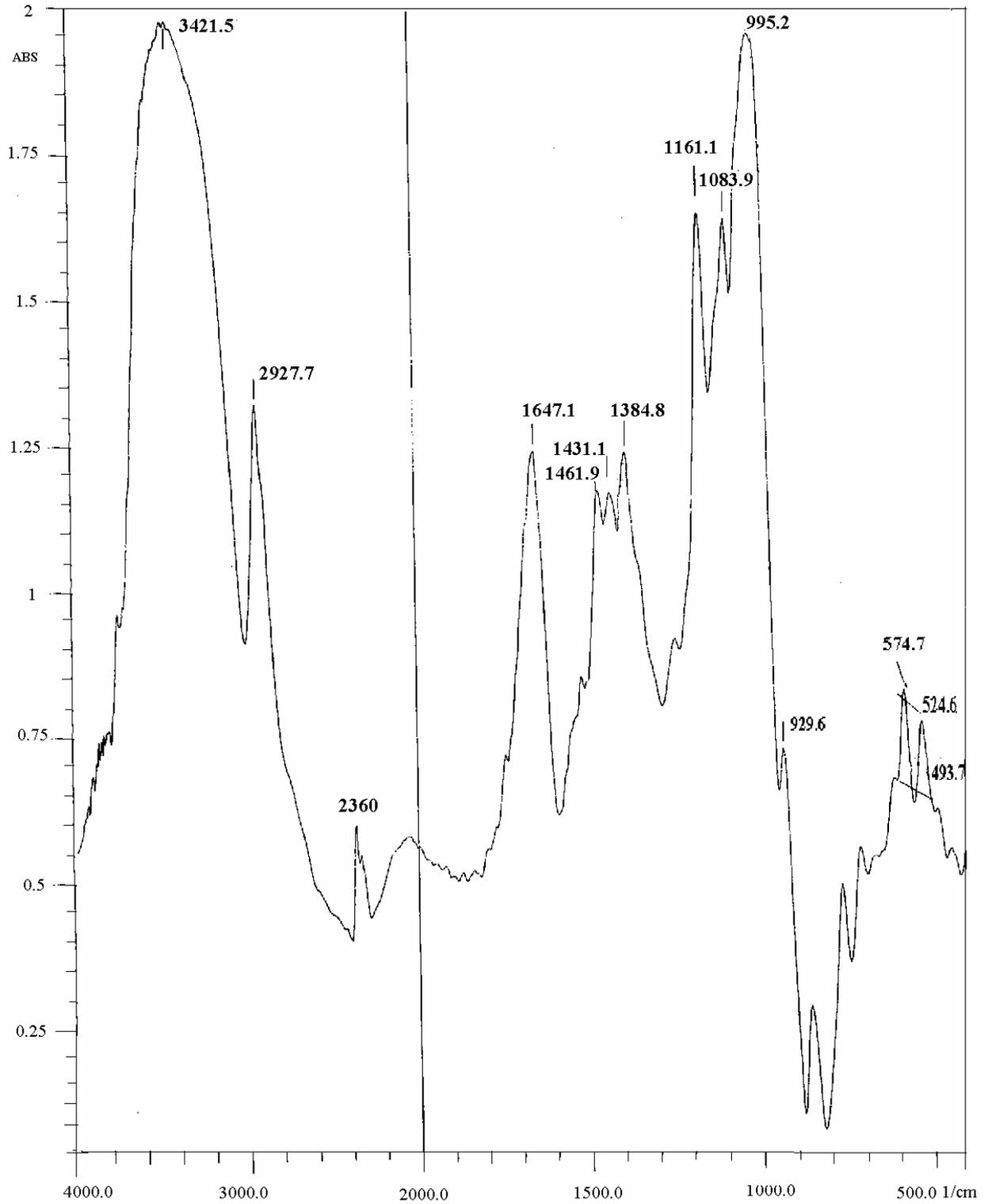


Figure 6.12 : Spectre infrarouge de d'amidon après adsorption du cuivre.

6.3.2. Etude par diffraction des RX

Les figures 6.13, 6.14 et 6.15 donnent les spectres de diffraction des RX des différents échantillons d'amidon préparés.

Les principales distances interréticulaires et leurs angles de diffraction sont mentionnés sur les spectres.

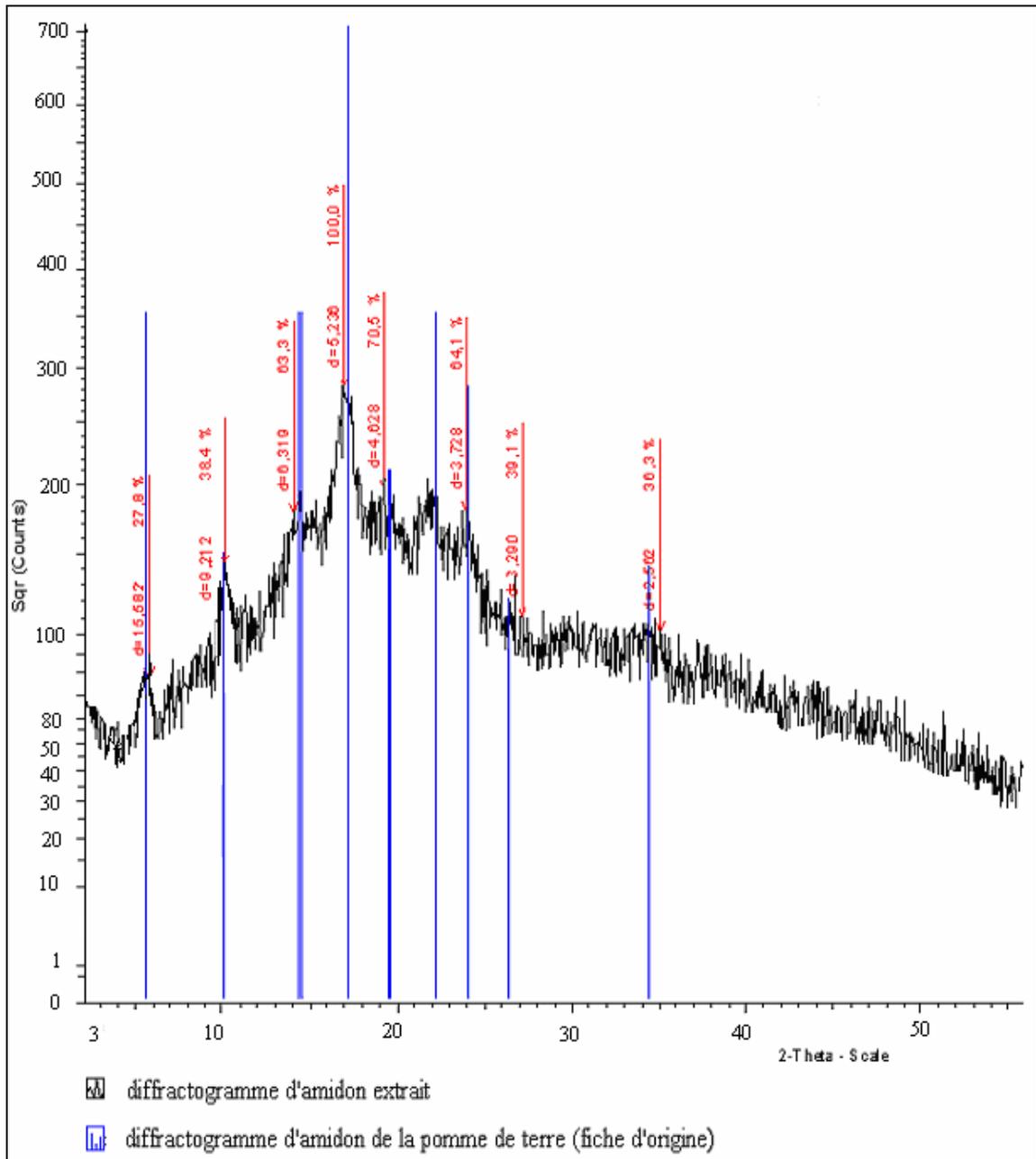


Figure 6.13 : Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait

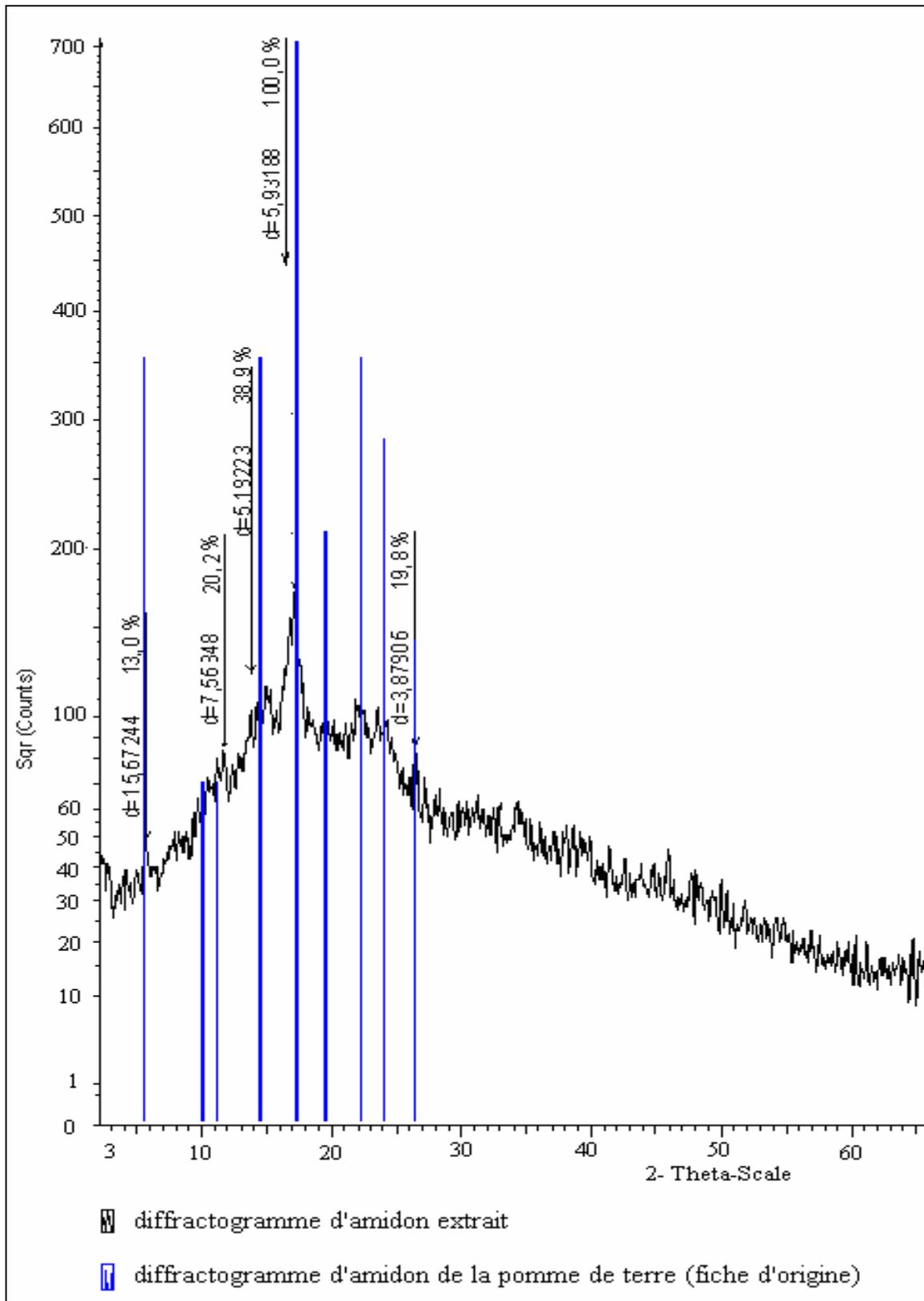


Figure 6.14 : Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait (test témoin)

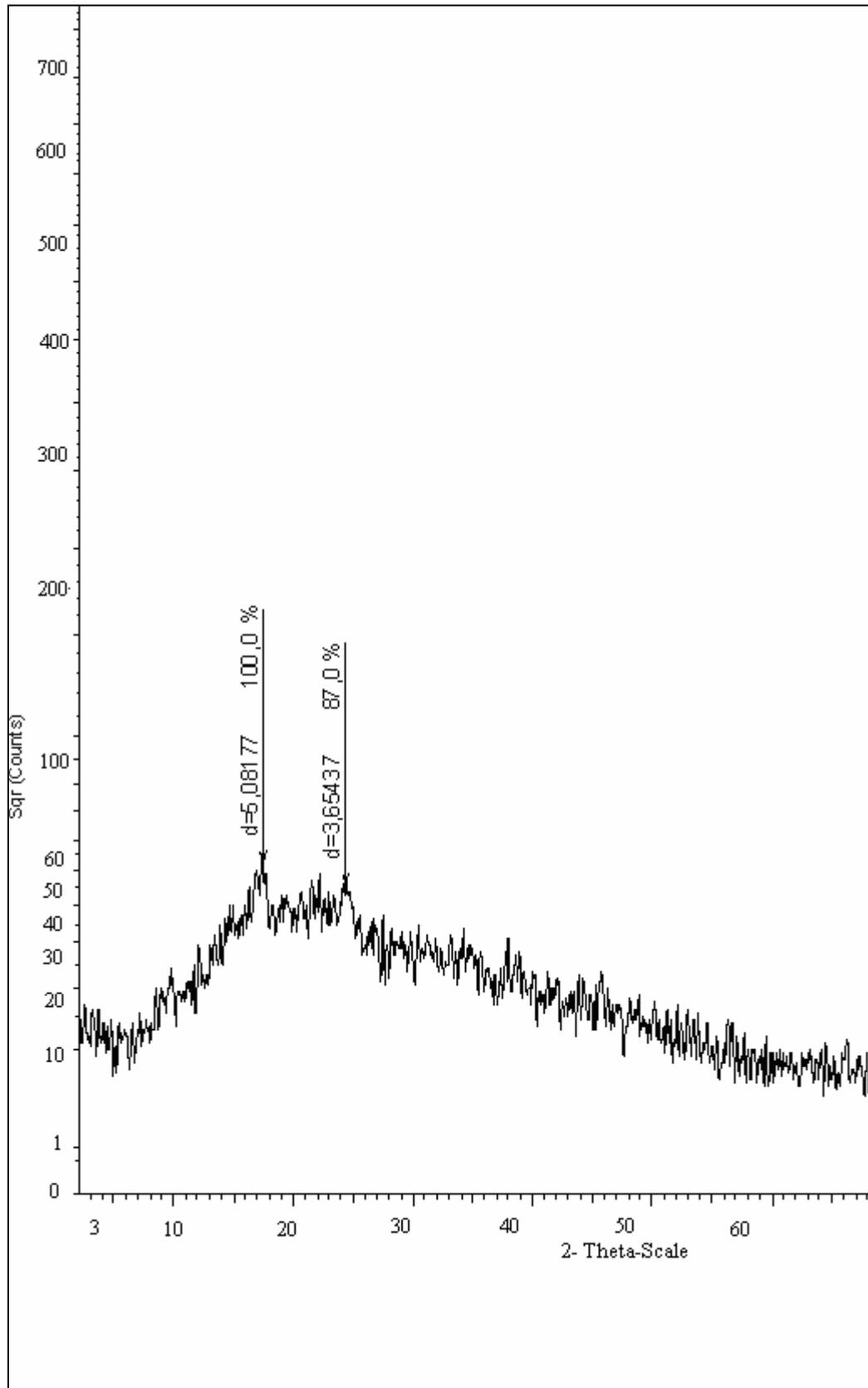


Figure 6.15 : Spectre obtenu par diffraction des RX sur l'amidon extrait après adsorption du cuivre

L'analyse des deux premiers spectres (figures 6.13 et 6.14) ne révèle aucun changement de la structure cristalline de l'amidon, où les angles de diffraction caractérisant le type B [109,110] sont mentionnés sur les spectres. Cependant, le troisième spectre (figure 6.15) est différent des deux premiers. Une partie de la structure cristalline a été perturbée. Ceci peut être expliqué par une interaction entre l'amidon et le Cu^{2+} au moyen des groupements OH et la destruction des liaisons d'hydrogènes intramacromoléculaires de l'amidon.

6.3.3. Etude rhéologique

6.3.3.1. Test de relaxation

La figure 6.16 donne l'évolution de la viscosité en fonction du temps. Pour des raisons de reproductibilité, cet essai est réalisé avec une répétition minimale égale à 2.

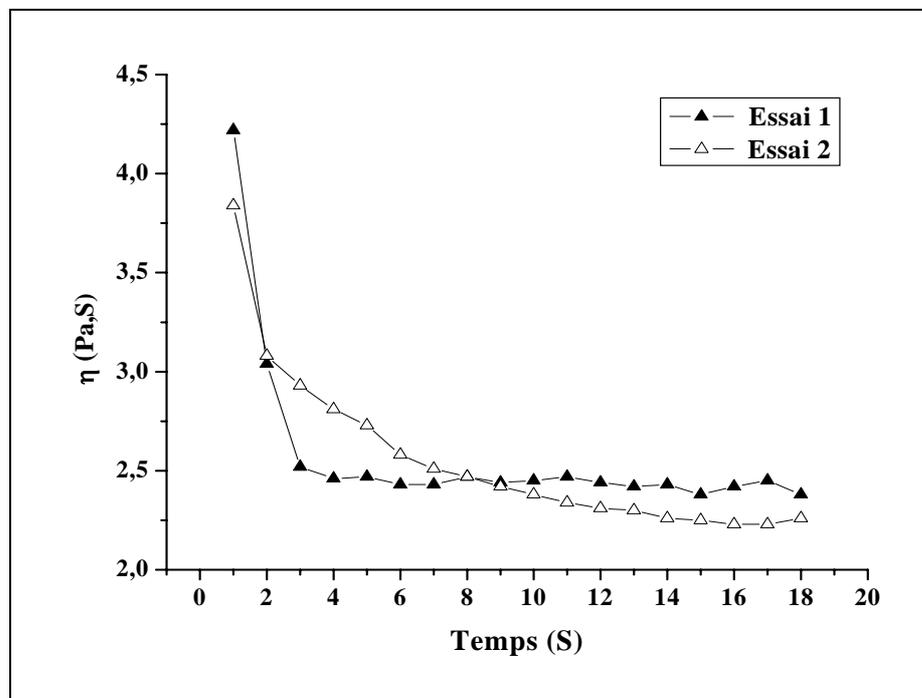


Figure 6.16 : Test de relaxation du gel d'amidon

Les deux courbes obtenues, sont quasiment identiques, ce qui permet déduire que le test en question est assez reproductible. Par ailleurs, la viscosité enregistre une chute importante dans les premières secondes du test et se stabilise au delà de 4 à 5 secondes environ.

Ceci laisse supposer qu'avant le test de sollicitation, la structure du gel se présente sous forme d'un réseau polymère d'une viscosité de 4 Pa.s environ.

Sous l'effet du cisaillement, le réseau polymère subit une modification structurelle, qui se traduit par une diminution de la viscosité.

A la lumière de ces observations, la structure du gel se présente sous la forme d'un réseau, où les deux composantes de l'amidon obéissent à une organisation structurée. En effet selon BULEON *et al.* [111], cette organisation est donnée selon la structure ci-dessous, figure 6.17, où les macromolécules linéaires d'amylose occupent la phase continue et forme un réseau fermé par enchevêtrement et englobent les fantômes des grains d'amidon dans lesquels se trouvent les macromolécules ramifiées d'amylopectine.

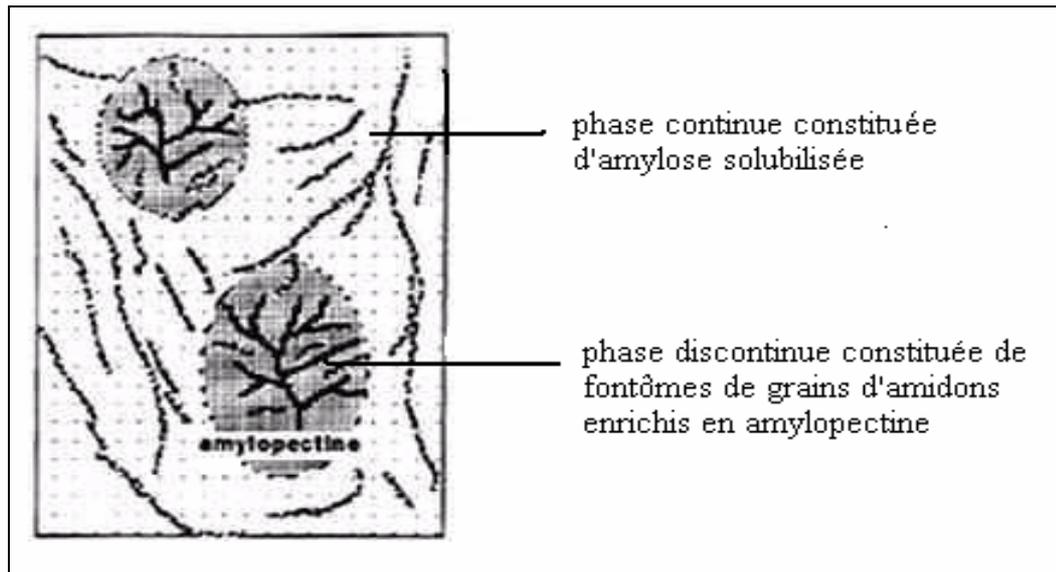


Figure 6.17 : Représentation schématique d'un gel d'amidon BULEON *et al.* [111]

6.3.3.2. Test d'écoulement

La courbe d'écoulement peut être représentée soit en terme de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (figure 6.18.a) ou en terme de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement, (figure 6.18.b).

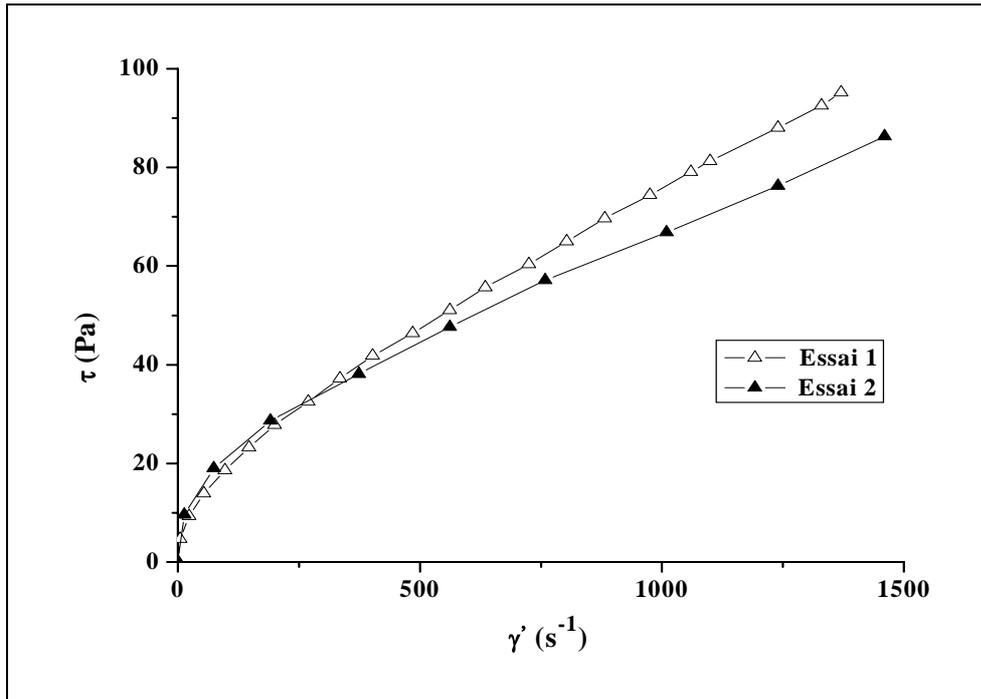


Figure 6.18.a : Courbe d'écoulement en terme de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement.

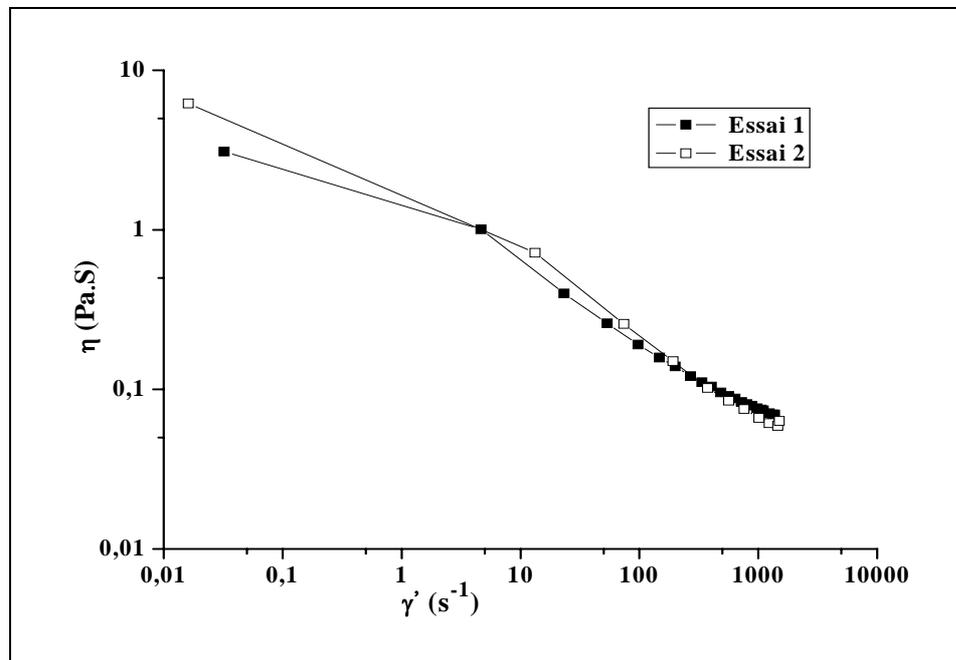


Figure 6.18.b : Courbe d'écoulement en terme de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

On remarque (figure 6.18b) que la viscosité apparente diminue en fonction de $\dot{\gamma}$ et cela dans tout le domaine de cisaillement, de 10^{-2} à 10^{+3} s^{-1} . Ceci permet de dire que la solution polymère se comporte comme un fluide rhéofluidifiant (la viscosité apparente de tels fluides diminue progressivement lorsque la vitesse de cisaillement augmente), auquel cas, les chaînes macromoléculaires de l'amylose et de l'amylopectine s'orientent suivant le sens de cisaillement. Nous notons par ailleurs la bonne reproductibilité des résultats.

Dans le cadre de l'application de l'amidon comme support adsorbant des ions métalliques nous envisageons d'examiner l'effet du cuivre sur le comportement rhéologique du gel d'amidon.

6.3.3.3. Test d'écoulement du gel d'amidon en présence de Cu^{2+} :

Dans cette étape nous nous proposons de déterminer les courbes d'écoulement des deux gels d'amidon, sans Cu^{2+} et avec 10 mg.L^{-1} de Cu^{2+} .

Ainsi à l'issue du test d'écoulement, figure 6.19, nous remarquons que la viscosité apparente du gels d'amidon en présence de Cu^{2+} est plus élevée que celle sans Cu^{2+} , ce qui laisse supposer qu'au repos le système présente une structure d'un réseau polymère plus rigide que celui en absence de Cu^{2+} .

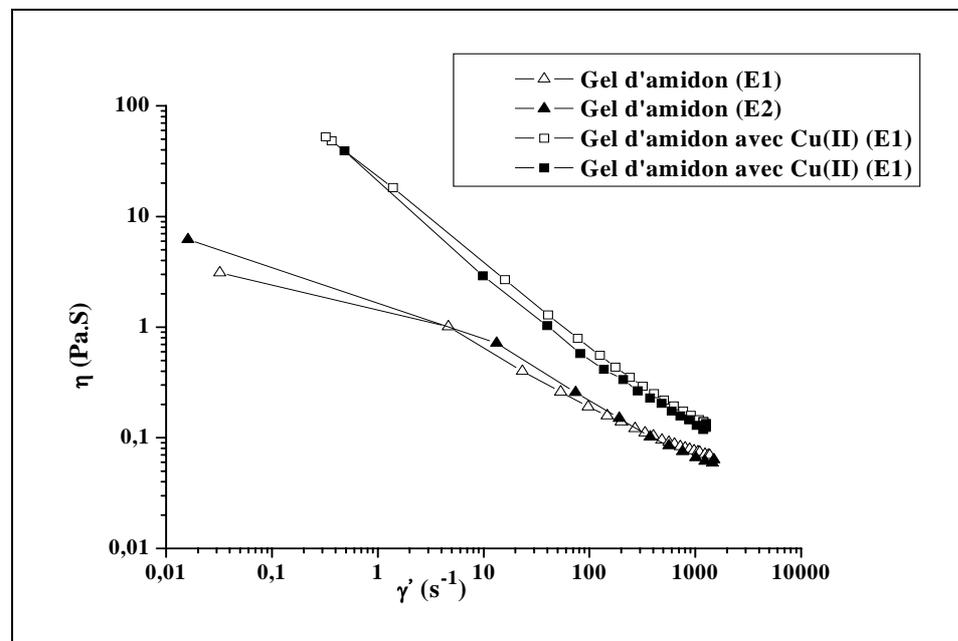


Figure 6.19 : Effet de Cu^{2+} sur les courbes d'écoulement du gel d'amidon

Les tests sont répétés deux fois et nous précisons que E1 est l'essai 1 et E2 est l'essai 2

Un tel comportement peut être le résultat du mécanisme suivant :

Adsorption du Cu^{2+} sur les groupements hydroxyles d'amylose et d'amylopectine par complexation intermacromoléculaire (figure 6.20), ce qui génère un renforcement et une consolidation du réseau polymère et qui manifeste par une élévation de la viscosité.

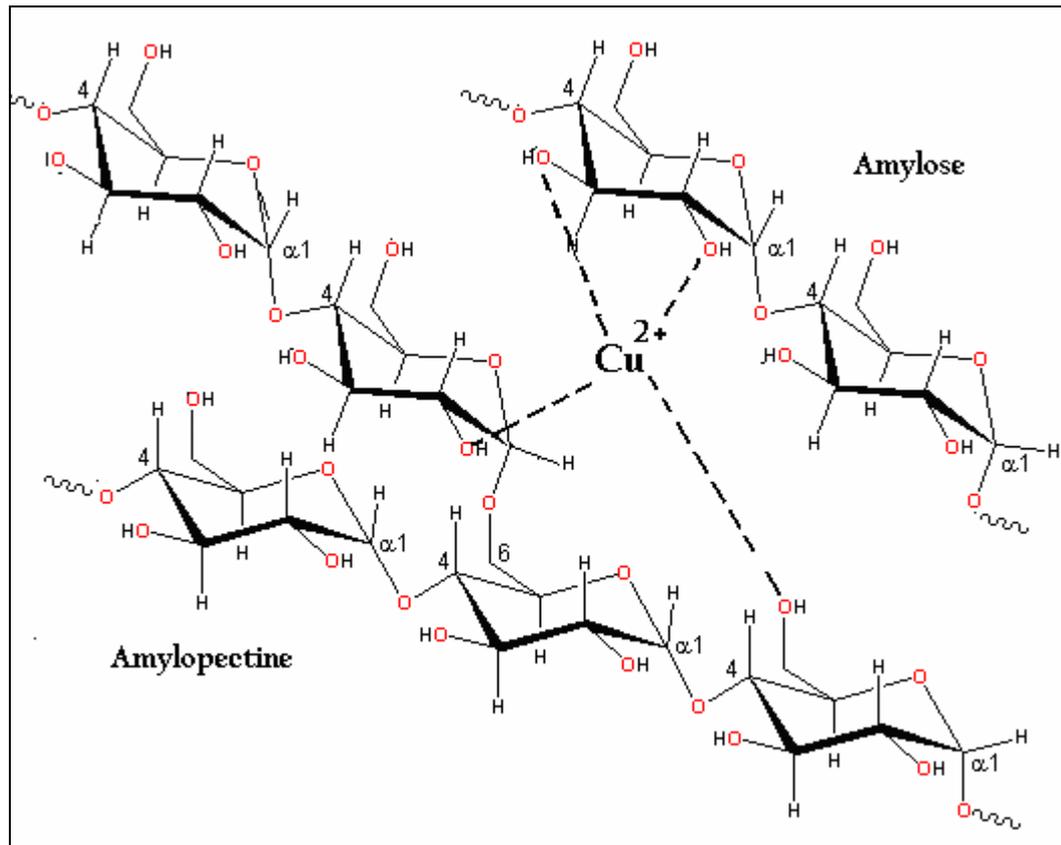


Figure 6.20 : Exemple de complexation du Cu^{2+} avec l'amylose et l'amylopectine

6.3.4. Etude zétamétrique

En premier lieu, on s'intéresse à la détermination de l'évolution du potentiel zêta de la solution de l'amidon, en fonction de la variation du pH. Le but recherché à travers cette étude est de déterminer le point isoélectrique des la grains d'amidon en absence du sel de cuivre.

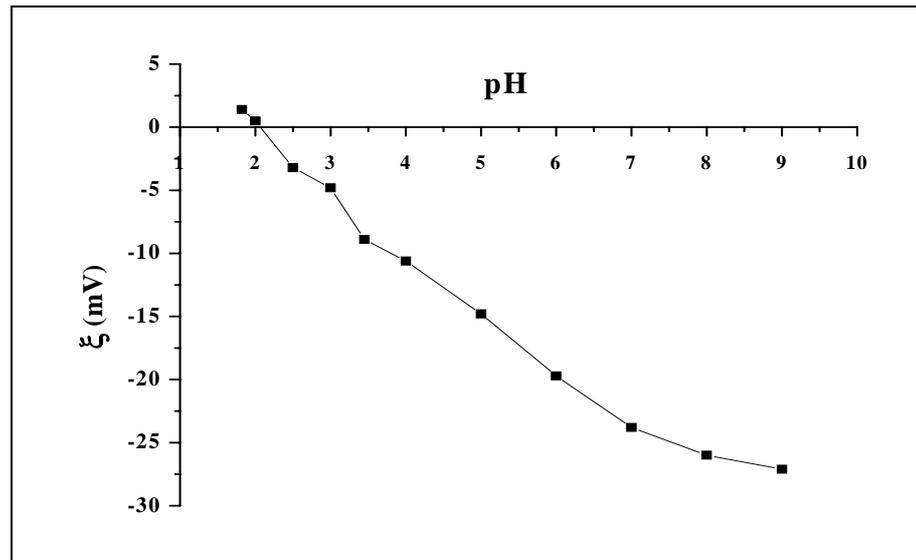


Figure 6.21 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH de la solution d'amidon en absence des ions Cu^{2+} .

Les résultats de la figure 6.21 représentent la courbe du potentiel zêta en fonction de pH, on remarque que ζ enregistre une chute significative (en valeur absolue) lorsque le pH diminue passant par la valeur 0 et devient positif pour un pH inférieur au pI qui lui est égal à 2,1.

Pour voir l'effet des ions Cu^{2+} sur le pI de la solution, nous traçons les courbes de l'évolution du ζ en fonction de pH en absence de Cu^{2+} et en présence de deux concentrations différentes de Cu^{2+} égales à 1 et 2 mg.L^{-1} (figure 6.22).

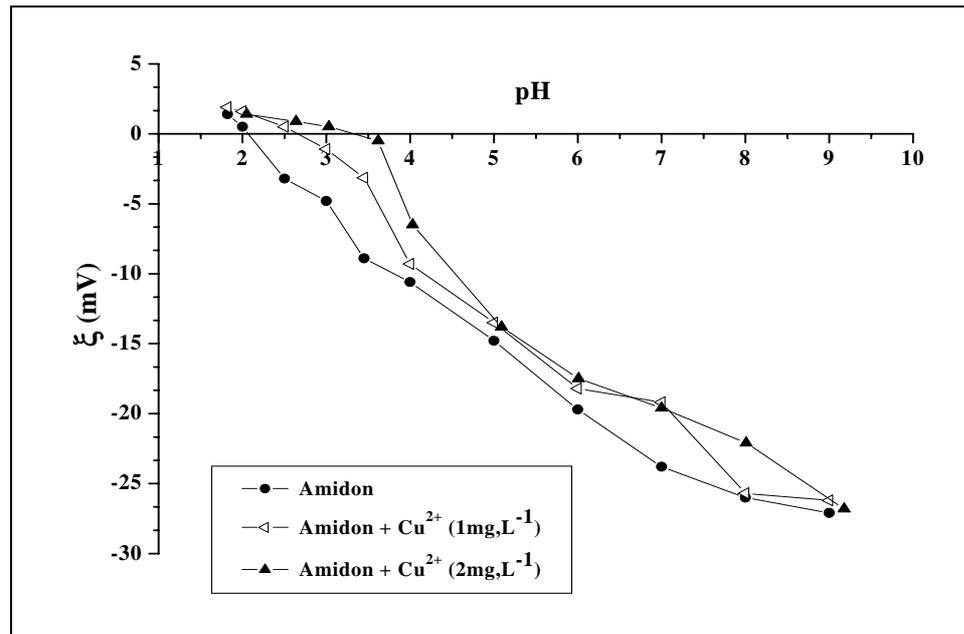


Figure 6.22 : Variation du potentiel zêta de la solution d'amidon en fonction du pH et de la concentration de Cu^{2+} .

L'analyse des trois courbes (figure 6.22), montre qu'effectivement le pI des grains d'amidon se déplace de 2,1 en absence des Cu^{2+} vers 2,7 pour 1mg.L^{-1} de Cu^{2+} et vers 3,6 pour 2mg.L^{-1} de Cu^{2+} .

Le déplacement du pI explique que la neutralisation des grains l'amidon en solution nécessite plus de charges positives ($\text{pH} = 2,1$). Alors que l'ajout de 2mg.L^{-1} ou 1mg.L^{-1} de Cu^{2+} la neutralisation nécessite moins de charges positives, cette observation peut confirmer la fixation de Cu^{2+} sur l'amidon et nous permet de conclure que :

- L'amidon est doté de sites adsorptifs pour les ions métalliques.
- L'adsorption en présence de 2mg.L^{-1} de Cu^{2+} est plus intense qu'en présence de 1mg.L^{-1} .

6.3.5. Etude des cinétiques et isothermes d'adsorption du cuivre sur l'amidon extrait

6.3.5.1. Cinétiques d'adsorption

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $Q_a = f(t)$ (6.23 et 6.24) montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 120 à 180 minutes de contact.

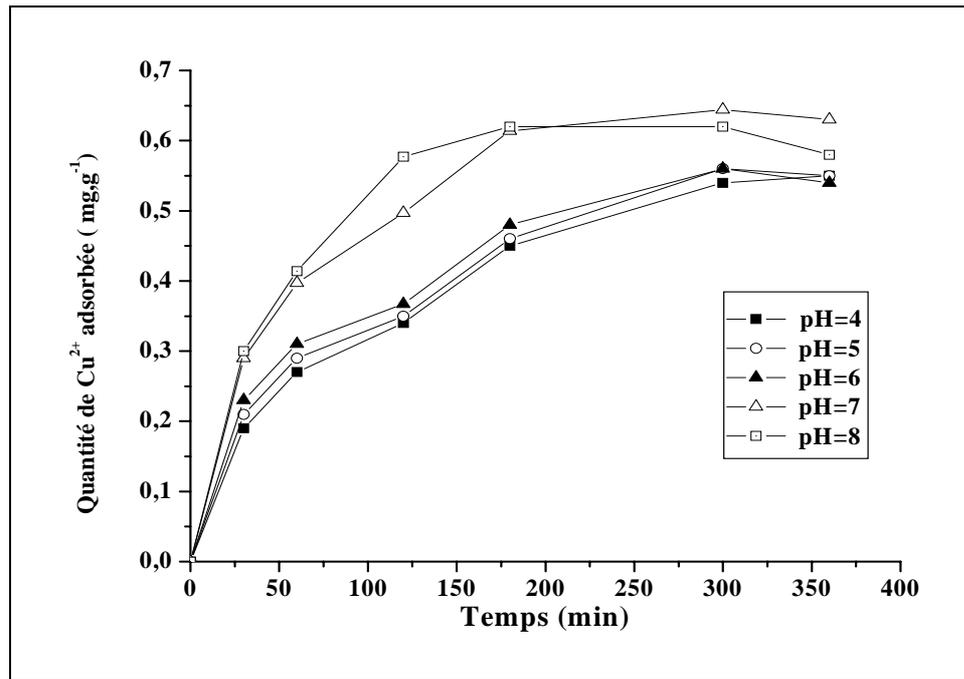


Figure 6.23 : Variations de la quantité de cuivre adsorbée sur l'amidon en fonction du temps et du pH, concentration initiale en cuivre égale à 1mg.L^{-1} .

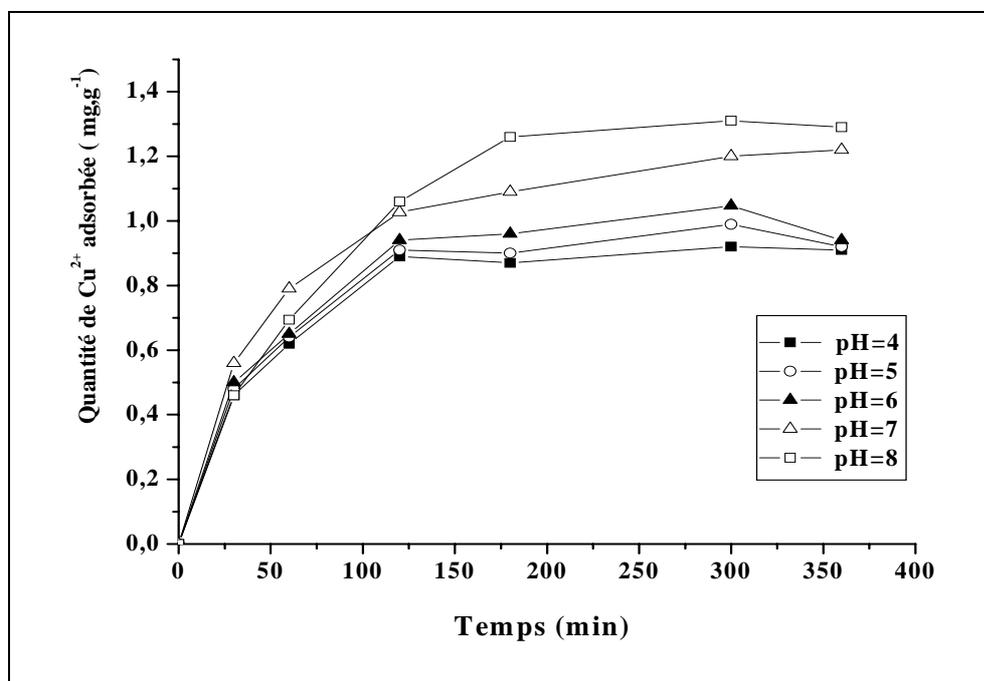


Figure 6.24 : Variations de la quantité de cuivre adsorbée sur l'amidon en fonction du temps et du pH, concentration initiale en cuivre égale à 2mg.L^{-1} .

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du Cu^{2+} sur l'amidon permet de mettre en évidence deux zones:

- la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des quantités d'adsorption de l'ordre de 0,45 à 0,65, et de 0,85 à 1,3 mg.g^{-1} pour les concentrations initiales en cuivre de 1 et 2 mg.L^{-1} respectivement, au bout de 180 minutes.

- la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes [112]. On observe pour les conditions expérimentales choisies, que le Cu^{2+} s'adsorbe de façon générale à plus de 64 % surtout pour les valeurs de pH égales 7 et 8.

Dans cette gamme de pH on peut également penser à une fraction de métal qui précipite.

6.3.5. 2. Les isothermes d'adsorptions

Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption sont schématisées par les Figures 6.25 et 6.26 ; elles représentent les quantités de Cu^{2+} adsorbées en fonction de la concentration métallique à l'équilibre.

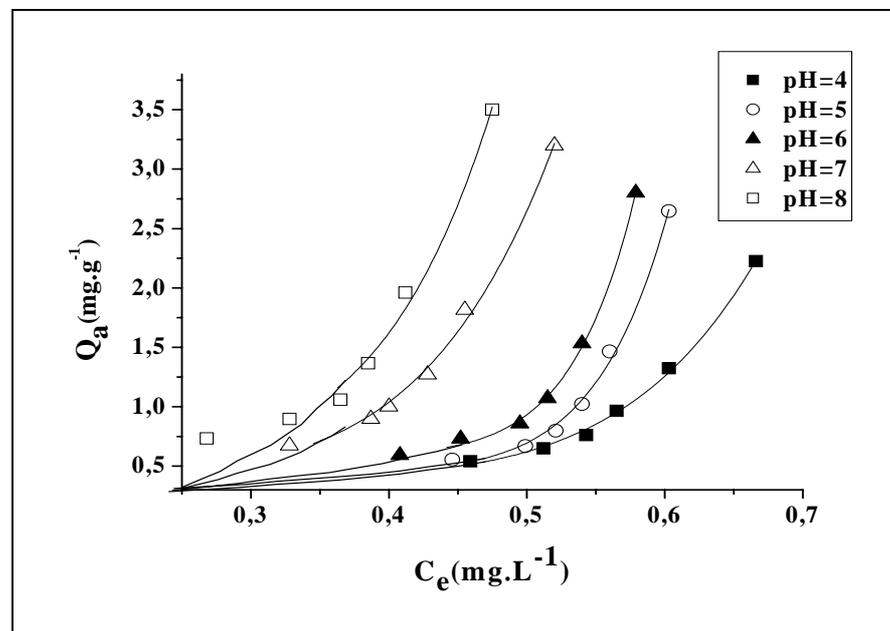


Figure 6.25 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur l'amidon à différents pH, concentration initiale en cuivre égale à 1 mg.L^{-1} .

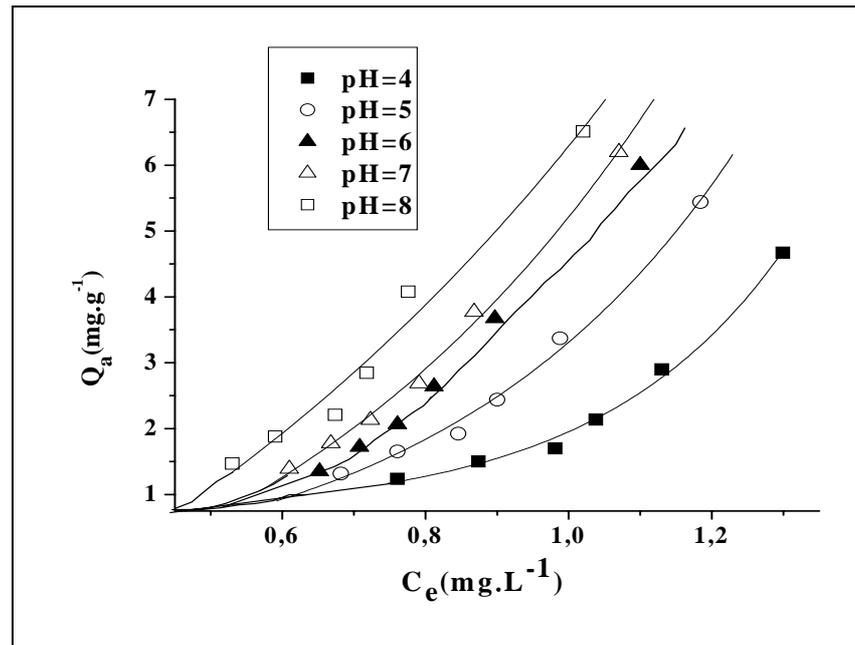


Figure 6.26 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur l'amidon à différents pH, concentration initiale en cuivre égale à 2mg.L^{-1} .

De façon générale, les isothermes obtenues avec les deux concentrations initiales en Cu^{2+} à différents pH sont de type S (type S donné dans le chapitre 4) et se divisent en deux étapes :

- La première étape est caractérisée par une adsorption faible où le métal est retenu probablement par les forces électrostatiques.
- La deuxième étape est caractérisée par une grande variation de l'adsorption montre que l'affinité de l'adsorbant envers le métal devient de plus en plus importante et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat [112].

6.3.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorptions

L'exploitation des isothermes selon le modèle de FREUNDLICH a donné les valeurs de K_F et $1/n$ avec les coefficients de corrélation pour les deux concentrations initiales en Cu^{2+} à différents pH les résultats présentés sur le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Constantes de FREUNDLICH pour les deux concentrations initiales en Cu^{2+} à différents pH.

C_0	1mg.L^{-1}					2mg.L^{-1}				
pH	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8
K_F	14,78	n.d	n.d	50	62	2,05	3,389	4,657	5,212	6,314
$1/n$	4,705	7,44	6,541	4,222	3,903	3,047	2,791	2,782	2,666	2,283
R	0,990	0,983	0,966	0,992	0,981	0,984	0,996	0,997	0,998	0,987

L'examen de ce tableau montre que le modèle de FREUNDLICH est applicable à ce type d'adsorption (valeurs de R proche de 1), ce qui nous permet de dire que la surface de l'adsorbant est hétérogène [87]. Ce résultat est en bon accord avec la structure granulaire non homogène de l'amidon [100].

Le coefficient ($1/n$) représente l'affinité de Cu^{2+} pour la surface. Si ce coefficient ($1/n$) est supérieur à l'unité, cela signifie que l'isotherme est de type S (concave) et l'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'amidon est hétérogène.

Les valeurs de K_F qui caractérisent le pouvoir adsorbant de l'amidon pour les cations Cu^{2+} montrent que la capacité de l'adsorption est plus importante en milieu basique.

La figure 6.27 montre l'évolution de la capacité d'adsorption maximale en fonction du pH de la solution.

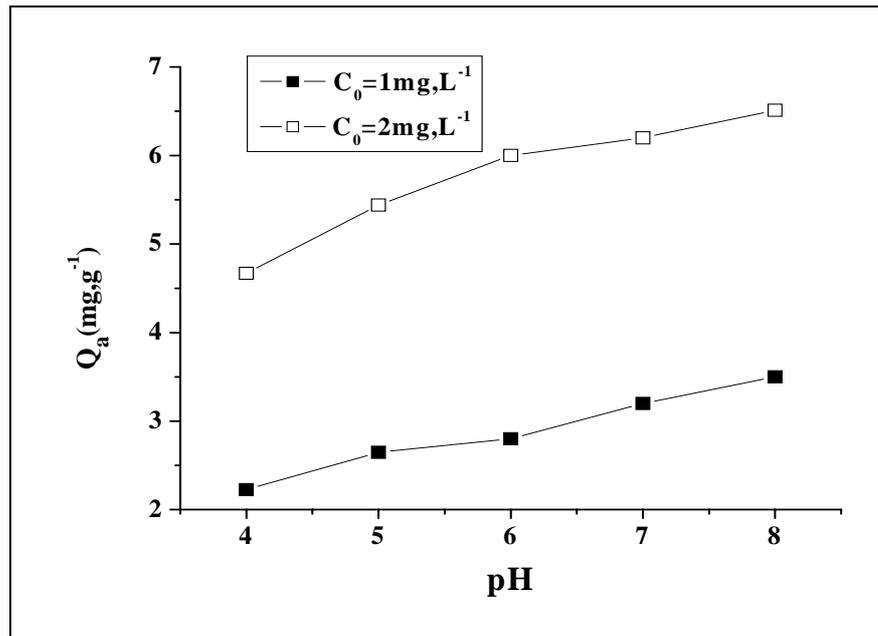


Figure 6.27 : Effet du pH sur l'adsorption du cuivre

Il est évident que la capacité d'adsorption des ions métalliques est influencée par le changement du pH, car il influe sur la surface de l'adsorbant [89] et de la forme des ions métalliques [113, 114]. En effet la quantité du cuivre adsorbée diminue lorsque le milieu devient plus acide, à cause du phénomène de compétition entre les H^+ et les Cu^{2+} et la protonation des sites de complexation présents sur la surface de l'adsorbant [91].

On note par la suite qu'à des pH basiques la quantité de Cu^{2+} adsorbée peut être influencée par des phénomènes de précipitation et formation des hydroxydes de cuivre [115].

CONCLUSION

Les résultats de cette étude ont conduit à plusieurs conclusions qui sont récapitulées comme suit :

- Un rendement d'extraction de 25,92 % environ obtenu après trempage de la pomme de terre dans les solutions de NaOH qui a provoqué la séparation et la purification des grains d'amidon entourés par la matrice protéique.
- L'amidon extrait présente une faible capacité d'absorption de l'eau et une solubilité pratiquement nulle à température ambiante, ce qui lui donne l'avantage d'être un bon adsorbant et facilite par la suite leur récupération.
- L'analyse par spectroscopie I.R a montré les principaux groupements fonctionnels (-OH et C-O) responsables de la rétention des cations Cu^{2+} par le changement ou le déplacement des pics qui correspond à ces groupements.
- L'analyse par diffraction aux RX révèle une perturbation de la partie cristalline de l'amidon, par l'insertion des cations Cu^{2+} qui ont formé probablement des liaisons physiques avec les groupement hydroxyles initialement liés par des liaisons d'hydrogène.
- L'étude rhéologique nous a permis de conclure que le biomatériau est capable d'adsorber les ions Cu^{2+} même à l'état gel [116], par l'augmentation de la viscosité du polymère en présence des ions Cu^{2+} qui se traduit par le renforcement et la consolidation des chaînes polymères, suite à une complexation intermacromoléculaire de Cu^{2+} avec l'amylose et l'amylopectine.
- L'étude zétamétrique a montré le caractère adsorptif de l'amidon pour les ions Cu^{2+} , par le déplacement du point isoélectrique en présence de ces ions.

L'étude du phénomène d'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'amidon (cinétique et isotherme d'adsorption) a montré que l'équilibre est rapidement atteint au bout 180 minutes de contact, et la capacité d'adsorption dépend fortement du pH du milieu qui influe sur la forme des ions et sur la surface de l'adsorbant. Le taux maximal d'adsorption obtenu est de 61 %, obtenu pour une concentration initiale de Cu^{2+} de 2mg.L^{-1} à pH égale à 7.

L'exploitation des isothermes d'adsorption qui semblent suivent le modèle empirique de Freundlich avec des paramètres ($1/n$) supérieurs à 1, cela signifie que l'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'amidon est hétérogène.

Nous pouvons conclure par la suite de ce travail que le mécanisme de rétention du cuivre est une combinaison de plusieurs interactions entre la surface de l'amidon et les ions Cu^{2+} , l'interaction la plus probable :

- Complexation des ions Cu^{2+} par association avec les groupes fonctionnels présents dans les chaînes polymères (-OH, C-O) qui se comportent comme des ligands complexants.

Ce travail ouvre de larges perspectives dans le domaine de l'application de l'amidon à l'adsorption des ions métalliques par des modifications chimiques de ce biomatériau aux niveaux des groupements hydroxyles et la création des sites plus attractifs.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_e	: Concentration d'équilibre en cuivre
DP	: Degré de polymérisation
DRX	: Diffraction des rayons X
IR	: Infrarouge a transformée de Fourier
R^2	: Coefficient d'ajustement.
pI	: Point isoélectrique
Q_a	: Quantité de cuivre adsorbé par gramme d'amidon
μ	: Viscosité.
τ	: Contrainte de cisaillement.
γ	: Déformation de cisaillement.
$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement.
ζ	: Potentiel zêta.
λ	: Langueur d'onde

APPENDICE B
RESULTATS RELATIFS AUX CINETIQUES D'ADSORPTION

Tableau B.1 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 4.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	1	0,81	0,73	0,66	0,55	0,46	0,45
$Q_a(\text{mg.g}^{-1})$	0	0,19	0,27	0,34	0,45	0,54	0,55

Tableau B.2 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 5.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	1	0,79	0,71	0,65	0,54	0,44	0,45
$Q_a(\text{mg.g}^{-1})$	0	0,21	0,29	0,35	0,46	0,56	0,55

Tableau B.3 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 6.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	1	0,77	0,69	0,633	0,52	0,440	0,46
$Q_a(\text{mg.g}^{-1})$	0	0,23	0,31	0,367	0,48	0,56	0,54

Tableau B.4 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 7.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	1	0,71	0,621	0,503	0,359	0,356	0,37
$Q_a(\text{mg.g}^{-1})$	0	0,29	0,378	0,497	0,614	0,644	0,63

Tableau B.5 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 8.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	1	0,7	0,586	0,423	0,38	0,38	0,42
Q_a (mg.g^{-1})	0	0,3	0,414	0,577	0,62	0,62	0,58

Tableau B.6 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 4.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	2	1,54	1,38	1,11	1,13	1,08	1,09
Q_a (mg.g^{-1})	0	0,46	0,62	0,89	0,87	0,92	0,91

Tableau B.7 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 5.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	2	1,52	0,36	1,09	1,1	1,01	1,08
Q_a (mg.g^{-1})	0	0,48	0,64	0,91	0,9	0,99	0,92

Tableau B.8 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 6.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	2	1,5	1,35	1,06	1,04	0,953	1,06
Q_a (mg.g^{-1})	0	0,5	0,65	0,94	0,96	1,047	0,94

Tableau B.9 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 7.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	2	1,44	1,21	0,973	0,91	0,8	0,78
Q_a (mg.g^{-1})	1	0,56	0,79	1,027	1,09	1,2	1,22

Tableau B.10 : Résultats de La cinétique d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 8.

Temps (min)	0	30	60	120	180	300	360
C_e (mg.L^{-1})	2	1,54	1,306	0,94	0,74	0,69	0,71
Q_a (mg.g^{-1})	0	0,46	0,694	1,06	1,26	1,31	1,29

APPENDICE C

RESULTATS RELATIFS AUX ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tableau C.1 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 4.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	0,666	0,603	0,565	0,543	0,512	0,459
Q_a (mg.g^{-1})	2,226	1,323	0,966	0,761	0,65	0,541

Tableau C.2 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 5.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	0,603	0,560	0,540	0,540	0,499	0,446
Q_a (mg.g^{-1})	2,646	1,466	1,022	0,798	0,668	0,554

Tableau C.3 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 6.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	0,579	0,54	0,515	0,495	0,452	0,408
Q_a (mg.g^{-1})	2,8	1,533	1,07	0,858	0,730	0,592

Tableau C.4 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 7.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	0,52	0,455	0,428	0,400	0,387	0,328
Q_a (mg.g^{-1})	3,2	1,316	1,271	1,00	0,896	0,672

Tableau C.5 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 1mg.L^{-1} à pH 8.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	0,475	0,412	0,385	0,365	0,328	0,268
Q_a (mg.g^{-1})	3,5	1,96	1,366	1,058	0,396	0,732

Tableau C.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 4.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	1,299	1,13	1,038	0,981	0,874	0,761
Q_a (mg.g^{-1})	4,67	2,9	2,137	1,698	1,501	1,239

Tableau C.7 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 5.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	1,184	0,988	0,9	0,846	0,761	0,682
Q_a (mg.g^{-1})	5,44	3,373	2,44	1,923	1,652	1,318

Tableau C.8 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 6.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	1,1	0,897	0,812	0,761	0,708	0,652
Q_a (mg.g^{-1})	6	3,676	2,64	2,065	1,722	1,348

Tableau C.9 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 7.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	1,07	0,868	0,791	0,723	0,668	0,61
Q_a (mg.g^{-1})	6,2	3,773	2,686	2,128	1,776	1,39

Tableau C.10 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à 2mg.L^{-1} à pH 8.

m (mg)	15	30	45	60	75	100
C_e (mg.L^{-1})	1,02	0,776	0,718	0,674	0,59	0,53
Q_a (mg.g^{-1})	6,513	4,08	2,848	2,21	1,88	1,47

REFERENCES

1. Pearce, C.I., Lloyd, J.R., « The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review », *Dyes and Pigments*, V. 58, n°3, (2003), 179 – 196.
2. Fu, Y., Viraraghavan, T., « Fungal decolorization of dye wastewaters: a review», *Bioresource Technology*, V.79, n°3, (2001), 251 – 262.
3. Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., « Removal of pollutant from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water Industry », *Environmental Pollution*, V.122, n°3, (2003), 435 – 445.
4. Ning, R.Y., «Arsenic removal by reverse osmosis», *Desalination*, V. 143, n°3, (2002), 237 – 241.
5. Hu, Z., Lei L., « Chromium adsorption on high performance activated carbons from aqueous solution», *Separation and Purification Technology*, V.31, n°1, (2003), 13 – 18.
6. Azanova, V.V., Hradil, J., « Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers», *Reactive and Functional Polymers*, V. 41, n°1-3, (1999), 163 – 175.
7. Buleon, A., Colonna, P., « Structure et transition de phase des amidons », *Revue de l'Institut national de la recherche agronomique, Nantes Cedex 3 France*, (2004), 1-7.
8. Hizukuri, S., Takeda, Y., « Multi-branched nature of amylase and the action of debranching enzymes», *Carbohydrate Research*, V. 94, n°2, (1981), 205 -213.
9. Santha, N., Sudha, K.G., « Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava», *Chemical Science*, V. 102, n° 5, (October 1990), 705-712.

10. Takeda. Y., Shirasaka. K., « Examination of the purity and structure of amylase by gel permeation chromatography », Carbohydrate research, V. 130, n°2, (1984), 132 - 183.
11. Buleon, A., Colonna, P., « Starch granules: Structure and biosynthesis», Biological Macromolecules, V. 123, n°2, (1998), 85 - 112.
12. Dupart, F., Gallant, D., «L'amidon dans les polymères végétaux : polymère pariétaux et alimentaire non azotés», Ed. B. Monties Gauthiers Willans, Paris, (1980).
13. Navdeep, S.S, Narpinder, S., « Characteristics of acetylated starches prepared using, starches separated from different rice cultivus», Food Engineering, V. 3, n°70, (2005), 117 – 127.
14. Li, J.H., Vasanthan, T., «Hypochlorite oxidation of starch and its suitability for noodle making using an extrusion cooker », Food Research International, V. 10, n° 36, (2003), 381 -386.
15. Imberty, A., Buleon, A., «Recent advances in knowledge of starch structure», Starch/ Starke, V. 43, n° 10, (1991), 375-384.
16. Leach, H.W., Schoch, T.V., « Structure of the starch granule: Action of various amylase on granular starch», Cereal Chemistry., V. 38, n° 3, (1961), 1- 34.
17. Miles, M.J., Morris. V.C., Ring, S.G., «The role of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch », Carbohydrate research V. 135, n°2, (1985), 271 -281.
18. Bendali, A., «Production d'un sirop de glucose par hydrolyse acide et enzymatique de l'amidon de maïs et obtention du sorbitol par hydrogénation catalytique», Mémoire de Magister., U.S.D.B, Blida, Algérie, (2004).
19. Moorthy, S.N., « Extraction of starch from tubers crops using ammonia », Carbohydrate Polymers, V. 16, n°4, (1991), 391-398.

20. Moorthy, S.N., Rani, V.S., «Effet of pre-treatment of fresh Amorphophallus tubers on the physicochemical properties of starch», *Starch/Starke*, V. 50, n°5, (1998), 72-77.
21. Balagopalan, C., Ray, R.C., « Enzymatic separation of food grade industrial starch from sweet potato», *Tropical Tuber Crops*. Oxford-IBH, New Delhi, (1996), 471-474.
22. Kallabinski, J., Balagopalan, C., «Enzymatic starch extraction from Tropical root Tuber Crops», in *Proc. Ninth Symp. Internat. Soc. Tropical Root Crops*, Eds. F. Ofori., New Delhi, (1994), 83-88.
23. Wahl, G., «Present knowledge of the maize steeping process», *Starch*, V. 21, n°3 (1969), 62 -73.
24. Dimler, R.J., Davis, H.A., «Production of starch from wheat and other cereal flours», *Cereal Chemistry*., (1944), 421- 430.
25. Rahman, M., Wheatley, C., «Selection of sweet potato variety for high starch extraction », *International Journal of Food Properties*, V. 6, n° 3, (2003), 419 - 430.
26. Seetharaman, K., White, P.J., «Optimizing a small –scale corn – starch extraction method for use in the laboratory», *Cereal Chemistry*, V. 81, n° 1, (2004), 55-58.
27. Le Brat A., «Une Amidonnerie pilote de Maïs», *Actualités des industries Alimentaires, Etagro- Industrielle*, Paris, (Octobre 1988).
28. Boutemak, K., « Développement d'une méthodologie expérimentale pour la formulation d'un générique de type emulgel », *Mémoire de Magister, USDB, Blida Algérie*, (2002).
29. Perrin, R., Scharff, J. P., « Chimie industrielle ». Edition. Dunod, Paris, (1997).
30. Schimmerling, P., Sisson, J.C., Zaidi, A., «Pratique des plans d'expériences». Tec& doc, Lavoisier, Paris, (1998).

31. Regnier, L., Beguere, M., « Méthodologie Taguchi », Partie I, RI 89-302, IRSID, St-Germain, 1989.
32. Goupy, J. « Modélisation par les plans d'expériences », Techniques de l'ingénieur, Traité Mesures et Contrôle», R 275, (1998).
33. Goupy, J., « Plans d'expériences. Exemples de logiciel ». Technique de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, CD P 230, (1998), 1-10.
34. Encyclopédique Quillet, Aristide Quillet, Paris, (1977).
35. Couarraze, G., Grossiord, J.L., « Initiation à la rhéologie », Technique et documentation, Lavoisier, Paris, (1987).
36. Encyclopédie, ENCARTA (2000).
37. Perrin, R., Scharff, J.P., « Chimie industrielle », Edition. Dunod, Paris (1999).
38. Kherfellah, N., «Caractérisation rhéologique d'une substance complexe en régime dynamique », Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie H-B, Algérie, (1998).
39. Hadj Sadok, A., «Comportement rhéologique des fluides complexes », thèse de magister, Université des sciences et de la technologie H-B, Algérie, (1993).
40. Bingham, E. C., «Fluidity and plasticity», Mac Graw, HILL Ed, New York, (1922).
41. Midou, N., «Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique», Lavoisier, Paris, (1988).
42. Couarraze, G., Grossiord, J. L., «Initiation à la rhéologie», Tec & Doc, Lavoisier, Paris, (1983).
43. Steffe, J.F., «Rheological Methods in Food Process Engineering», Freeman Press New York, (1996).
44. Sabri, N., « Influence des interactions polymère/surfactant en présence des sels sur la formulation et la stabilité des émulsions », Mémoire de Magister, USDB, Algérie, (2005).

45. Depraeter, P., «Etude du potentiel zêta des émulsions», Thèse de doctorat, Caen, France, (1980).
46. Hunter, R.J., « Zeta potential in colloid science, Principles and applications», New York, (1981).
47. Puisieux, F., Seiller, M., «Systèmes dispersés, agents de surface, et émulsion», Tec&Doc, Ed. Lavoisier, Paris (1983).
48. Biney, C., Amuzu, A.T., «Etude des métaux lourds», Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africaine, (1994), 136p.
49. Kozłowski, C.A., Walkowiak, W., «Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes», Water Research, V. 36, n°19, (2002), 4870–4876.
50. Rio, S., Delebarre, A., «Removal of mercury in aqueous solution by fluidized bed plant fly ash», Fuel, V. 82, n°2, (2003), 153–159.
51. Ammour, F., « Objectif du traitement et normes de qualité», Revue de l'école nationale supérieure de l'hydraulique, Blida, Algérie, (2001).
52. Cabe.MC-Smit-Harnot., « Unit operation of chemical engineering » V Ed, Paris, (1993).
53. Fripiat J. J., Chaussion, J., «Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates», Ed Masson, Paris, (1971).
54. Le Cloirec, P., « Les composés organiques COV », Ed Lavoisier, Paris, (1998).
55. Synowiecki, J., Al-Khateeb, NA., « Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives», Critical Review of Food Science and Nutrition, V. 43, n°2, (2003), 145–171.
56. Bailey, S.E, Olin, T.J., «A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals», Water Research, V. 33, n°11, (1999), 2469–2479.

57. Yuryev, V.P., Cesaro, A., Bergthaller, W.J., «Starch and starch containing origins structure, properties and new technologies Starch», New York: Nova Science Publishers, Inc, (2002).
58. Sandford, P.A., Baird, J., Aspinall, G.O., « Industrial utilization of polysaccharides», Academic Press, New York, (1983).
59. Babel, S., Kurniawan, T.A., «Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review», *Hazardous Materials*, V. 97, n°1-3, (2003), 219–243.
60. Varma, A.J., Deshpande, S.V., Kennedy, J.F., «Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review», *Carbohydrate Polymers*, V. 55, n°1, (2004), 77–93.
61. Singh, M., Sharma, R., Banerjee, U.C., «Biotechnological applications of cyclodextrins», *Biotechnology Advances*, V. 20, n°5-6, (2002), 341–359.
62. Del Valle, E.M.M., «Cyclodextrins and their uses: a review», *Process Biochemistry*, V. 39, n°9, (2004), 1033–1046.
63. Chao, A.C., Shyu, S.S., Lin, Y.C., «Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer o chitosan the property of a cationic dye adsorbent», *Bioresource Technology*, V. 91, n°2, (2004), 157–162
64. Janus, L., Carbonnier, B., Deratani, A., Crini, G., Laureyns, J., « New HPLC stationary phases based on (methacryloyloxypropyl- β -cyclodextrin-co-N vinylpyrrolidone) copolymers coated on silica. Preparation and characterisation», *New Journal Chemistry*, V. 27, n°3, (2003), 307–312.
65. Mocanu, G., Vizitiu, D., Carpov, A., «Cyclodextrin polymers», *Bioactive and Compatible Polymers*, V. 16, n°2, (2001), 315–342.
66. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., «Bioadsorption of Pb(II) , Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions», *Carbon*, V.41, n°2, (2003), 323–330.
67. Bosso, S.T., Enzweiler, J., «Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite», *Water Research*, V. 36, n°19, (2002), 4795–4800.

68. Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., «Ion exchange of Pb_2C , Cu_2C , and Cr_3C on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake», *Colloid and Interface Science*, V. 261, n°1, (2003), 49–54.
69. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., «Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances», *Water Research*, V.37, n°7, (2003), 1619–1627.
70. Celis, R., Carmen, H.M., Cornejo, J., «Heavy metal adsorption by functionalized clays», *Environmental Science and Technology*, V. 34, n° 5, (2000), 4593–4599.
71. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Gu̇zel, F., «Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite», *Water Research*, V. 37, n°4, (2003), 948–952.
72. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Thibault, J.F., «Cadmium and lead adsorption by natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modeling», *Water Research*, V. 37, n°3, (2003), 3983–3991.
73. Nathalie, M., Jean-Francois, B., «Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols », *Environment Engineering Science*, V.2, n°1, (2003), 1-8.
74. Loukidou, M.X., Matis, K.A., Zouboulis, A.I., «Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass», *Water Research*, V.37, n°18, (2003), 4544 – 4552.
75. Zhang, A., Asakura, T., Uchiyama, G., «The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group», *Reactive and Functional Polymers*, V. 57, n°1, (2003), 67–76.
76. Atia, A., Donia, A.M., Abou-El-Enein, S.A., «Studies on uptake behavior of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties»,

Separation and Purification Technology, V. 33, n°3, (2003), 295–301.

77. Juang, R.S., Shao, H.J., «A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan», Water Research, V. 36, n°12, (2002), 2999 – 3008.
78. Ravi Kumar, M.N.V, «A review of chitin and chitosan applications», Reactive and Functional Polymers, V. 46, n°1, (2000), 1–27.
79. Kim, B.S., Lim, S.T., «Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch», Carbohydrate Polymers, V. 39, n°3, (1999), 217–223.
80. Lee, S.T., Shen, Y.J., Shyu, S.S., «Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan–tripolyphosphate chelating resin», Polymers, V. 42, n°5, (2001), 1879–1892.
81. Carole Delmas, G., « Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier », Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, (2000).
82. Evan, L.J., « Chemistry of metal retention by soils », Environmental science and Technology, V. 23, n° 9, (1989), 1046-1056.
83. Taboada, E., Cabrera, G., « Retention Capacity of Chitosan for copper and mercury ions», Journal of the Chilean Chemical Society, V. 48, n° 1, (2003), 1-8.
84. Sposito, G., « The chemistry of soils », Ed Oxford University press, (1989), 277p.
85. Giles, O.H., D'Silva, H.P., Easton, A., J. «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical», Clloide and Interface science, V. 47, n°3, (1974), 765-755.
86. Weber, W. J., Ginley, MC., « Sorption phenomena in subsurface systems: Concept, models and effects on contaminant fate and transport», Water Research, V. 25, n°5, (1991), 499-528.

87. Sag, Y., Kaya, A., Kutsal, T., «The simultaneous biosorption of Cu (II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models», *Hydrometallurgy*, V. 50, n°3, (1998), 297–314.
88. Jimmy, L., Humphre, Y., George, E., Keller, L., «Techniques sélection, dimensionnement», Dunod, Paris, (2001).
89. Gregorio Crini., «Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment». *Progress in Polymer Science*, V. 30, n°1, (2005), 38–70.
90. Valérie Chagnon., « Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées », thèse de doctorat, université de Aix Marseille III, Géosciences de l'environnement, France, (2001).
91. Ramazan, C.K., Cengiz Soykan., « Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly (ethylene terephthalate) fiber », *Separation and Purification Technology*, V. 49, n°2, (2006), 107–114.
92. Kweon, D.K., Choi, J.K., «Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches », *Carbohydrate Polymers*, V. 46, n°2, (2001), 171-177.
93. Shengling Sun, Aiqin Wang «Adsorption kinetics of Cu (II) ions using N,O-carboxymethyl-chitosan», *Hazardous Materials*, V. 131, n°1-3, (2006), 103-111.
94. Sabelle Gaucher, I.J., Lusson., «Millier génie biologique», Paris, (2004).
95. A. H. Mistry, S. J. Schmidt. «Alkali extraction of starch from corn flour», *Starch/Starke*, V. 44, n°8, (1992), 284-288.
96. Goupy, J., «Plans d'expériences pour surfaces de réponse». Edition Dunod, Paris, (1999).
97. Kayode. O. A., Bamidele. I. O., «Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus artils*) starch», *Industrial Crops and*

- Products, V. 21, n°3, (2005), 343-351.
98. Fortini, A., Madamaba, L., « Sweet potato: Physicochemical properties of whole starch», *Starch/ Starke*, V. 38, n°6, 1973.
 99. Ozcan, A., Sibel, T., «Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*», *Hazardous Materials*, V.124, n°1-3, (2005), 200–208.
 100. Jayakody, L., Hoover, R., « Studies on tuber and root starches. I. Structure and physicochemical properties of innala (*Solenostemon rotundifolius*) starches grown in Sri Lanka», *Food Research International.*, V. 38, n°6, (2005), 615–629.
 101. Fang, J.M., Fowler, P.A., «The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches», *Carbohydrate Polymers*, V. 47, n°3, (2002), 245-256.
 102. Shujun, W., Wenyuan, G., « Crystallography, morphology and thermal properties of starches from four different medicinal plants of *Fritillaria* species», *Food Chemistry*, V. 96, n°4, (2006), 591-596.
 103. Xu, Y.X., Kim, K.M., «Chitosan – starch composite film: preparation and characterisation», *Industrial Crops and Products*, V. 21, n°2, (2005), 185-192.
 104. Kumar, C.G., Seung Joo, H., «Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from haloalkalophilic *Bacillus* sp. I-450», *Enzyme and Microbial Technology*, V. 34, n°7, (2004), 673–681.
 105. Szepes, A., Hasznos-Nezdei, M., « Microwave processing of natural biopolymers—studies on the properties of different starches», *International Journal of Pharmaceutics*, V. 302, n°1-2, (2005), 166–171.
 106. Christopher, H., Tomasik, P., « Starch complexes with bismuth (III) and (V) », *Carbohydrate Polymers*, V. 52, n°3, (2003), 263–268.
 107. Jose Sales, A.A., Alexandre, G.S., « Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and

- thermochemical data», *Surface Science*, V. 590, n°1, (2005), 51–62.
108. Kollektiv authors, « Organikum », 15 Ed, Germany, (1974), p123.
109. Marques, P.T., Lima, A.M.F., « Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate », *Polymer Degradation and Stability*, V. 91, n°4, (2006), 726-732.
110. Abdel-Aal, S.E., Gad, Y.H., « Use of rice straw and radiation-modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater », *Hazardous Materials*, V. 129, n°1-3, (2006), 204- 215.
111. M. Mosiniak., R. Prat., « Du blé au pain », Copyright "Biologie et Multimédia"., Université Pierre Marie Curie , France, (septembre 1999).
112. Bouras, O., « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2003).
113. Liu, R., Zhang, B., « Adsorption properties of poly (acrylamino-phosphonic-carboxyl-hydrazide) type chelating fiber for heavy metal ions », *Applied Polymers Science*, V. 70, (1998), 7-14.
114. Lin, H., Kimura, M., Hanabusa, K., « Preparation and adsorption properties of poly (N-vinylformamide/acrylonitrile) chelating fiber for heavy metal ions », *Applied Polymers Science*, V.85, n°7, (2002), 1378-1386.
115. Jung Fan, H., Anderson, P.R., « Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon », *Separation and Purification Technology*, V. 45, n°1, (2005), 61–67.
116. Ahmad, F. B., Williams, P. A., « Effect of salts on gelatinization and rheological properties of sago starch », *Agricultural and Food Chemistry*, V.47, n° 3, (1999), 3359–3366.