

**UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie de l'Environnement

ELABORATION ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE  
CERTAINS DERIVES DE L'AMIDON ET LEUR APPLICATION DANS  
LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX CONTENANT DES  
CATIONS METALLIQUES

Par

**Leila CHABANE**

devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur, U.S.D de Blida	Président
N. BOUCHENAF	Maître de conférence (A), U.S.D de Blida	Examineur
A. HADJ SADOK	Maître de conférence (B), U.S.D de Blida	Examineur
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, U de Média	Examineur
S. SEMSARI	Professeur, U.S.D de Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2010

## المخلص

إن استعمال البيو متعدد ومنه النشاء المستخلص من درنات البطاطا في معالجة المياه المرسبة لقي اهتماما معتبرا في السنوات الأخيرة .

الهدف من هذا العمل هو تحسين الاستقرار و الصلابة لهذا البيو متعدد في الماء ، و في هذا السياق قمنا بتحضير مشتقات النشاء التالية : نشاء متشابك كربوكسيلي ، مركب مكون من النشاء الكاتيونيكي و Na- مونتوريونيت و مركب مكون من النشاء المتشابك الكاتيونيكي الكربوكسيلي و Na- مونتوريونيت .

المونتوريونيت المعالج بكلورات الصوديوم يمزج مع النشاء الكاتيونيكي أو مع النشاء المتشابك الكاتيونيكي الكربوكسيلي من اجل إدخال سلاسل النشاء الكاتيونيكي في فراغات Na- مونتوريونيت.

التحليل بأشعة IRTF أثبتت التغيرات التي جرت لأنواع المختلفة لمشتقات النشاء و هذا بتغيير و ظهور المنحنيات الخاصة بها .

التحليل بأشعة X اظهر وجود منحنى في المركب المكون من النشاء الكاتيونيكي و Na- مونتوريونيت مما يوضح وجود بنية مدرجة على عكس المركب المكون من النشاء المتشابك الكاتيونيكي الكربوكسيلي و Na- مونتوريونيت الذي يوضح وجود بنية مفتوحة.

التحليل المورفولوجي MEB أكد الخلاصات المستنتجة من التحليل بأشعة X .

إن دراسة الاستقرار في الماء للمركبين: مركب مكون من النشاء الكاتيونيكي و Na- مونتوريونيت و مركب مكون من النشاء المتشابك الكاتيونيكي الكربوكسيلي و Na- مونتوريونيت اثبتت بقاء السلاسل الكاتيونيكية للنشاء داخل الصفائح الصلصالية.

إن حفظ شوارد الكاديوم في مختلف المركبات متعلق كثيرا بالتركيز الابتدائي لشوارد الكاديوم و بكتلة المركب المستعملة وهذا الحفظ كان سريعا بالنسبة للمركبين مقارنة مع باقي المركبات .

الكلمات المفتاحية : نشاء، الكاتيونيكية ، الكاربوكسيميتالية ، الكاديوم ، Na- مونتوريونيت ، النانوكومبوزيت ، التشبيك ، الحفظ، الاستقرار.

## RESUME

L'application des biopolymères tels que l'amidon de la pomme de terre dans le traitement des effluents résiduels a suscité une attention considérable ces dernières années.

L'objectif de ce travail est l'amélioration de la stabilité et la rigidité de ce biopolymère dans l'eau. Dans ce contexte, nous avons élaboré des dérivés d'amidon : l'amidon réticulé carboxyméthylé, composite à base d'amidon cationique et Na-montmorillonite et composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na-montmorillonite.

La montmorillonite traitée avec le chlorure de sodium est mélangée à l'amidon cationique ou à l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé afin d'intercaler les chaînes cationiques d'amidon dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique.

L'analyse IRTF a confirmé les modifications sur les différents types de dérivés d'amidon par le changement et l'apparition des bandes caractéristiques.

L'analyse DRX a révélé un pic de diffraction dans le spectre de composite amidon cationique/Na-montmorillonite ce qui permet de obtenir une structure intercalée. Contrairement, le composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé /Na-montmorillonite a abouti à une structure exfoliée.

L'analyse morphologique MEB a confirmé les conclusions déduites par l'analyse DRX.

L'étude de la stabilité de composite amidon cationique/ Na-montmorillonite et composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite dans l'eau a montré que les chaînes d'amidon cationiques restent intercalés entre les feuillets argileux.

La rétention des cations  $Cd^{2+}$  sur les différents matériaux dépend fortement de la teneur initiale en cadmium et de la masse du produit support utilisée et cette fixation a été plus rapide pour les 02 composites par rapport aux autres matériaux.

Mots clés: Amidon, Cationisation, Carboxyméthylation, Cadmium, Na-montmorillonite, Nanocomposites, Réticulation, Rétention, Stabilité.

## ABSTRACT

Application of biopolymers such as potato starch in the waste water treatment has received considerable attention last years.

The objective of this work is the improvement stability and rigidity of this starch in water. In this context, we have elaborated different starch derivatives: cross linked carboxymethyl starch, cationic starch/Na-montmorillonite composite and cross linked cationic carboxymethyl starch/Na-montmorillonite composite.

Treated montmorillonite with sodium chloride was mixed with cationic starch or cross linked cationic carboxymethyl starch has giving composite based on intercalation of cationic starch chains into the layers of Na-montmorillonite.

Analysis FTIR confirmed the modifications of different types of starch derivatives by the changing and the appearance of the characteristics bands.

Analysis DRX reveal the diffraction peak in the spectrum of cationic starch/Na-montmorillonite composite in which an intercalation structure is obtained. Oppositely, cross linked cationic carboxymethyl starch/Na-montmorillonite composite has an exfoliated structure.

Morphological analysis MEB confirmed the conclusions determined by DRX analysis.

The stability study of cationic starch/Na-montmorillonite composite and cross linked cationic carboxymethyl starch/Na-montmorillonite composite in water showed the resting of cationic starch chains into the layeres of Na-montmorillonite.

The retention of  $\text{Cd}^{2+}$  ions by different materials was strongly depended on the initial  $\text{Cd}^{2+}$  concentration and the product dose used and this fixation for 02 composites was more rapidly than the other materials.

Keywords: Cationisation, Cross linking, Carboxymethylation, Cadmium, Na- montmorillonite, Nanocomposites, Starch, Stability.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique au niveau de Département de Chimie Industrielle de l' U.S.D.B sous la direction du Professeur S. SEMSARI.

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie ma promotrice S. SEMSARI, Professeur 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.

J'adresse mes vifs remerciements au M<sup>r</sup> H. KHALAF, Professeur à l'U.S.D.B, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Pour les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée; Madame N. BOUCHENAFI Maître de Conférences à l'U.S.D.B, Monsieur A. HADJ SADOK Maître de Conférences à l'U.S.D.B, Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'universitaire de Médéa.

J'exprime mes remerciements particuliers à Monsieur S. LOUELHI et Monsieur KHALOUF responsables des laboratoires d'analyse au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, de m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail de recherche.

Je remercie également Monsieur OUARDI responsable du laboratoire d'analyse au niveau de l'Agence Nationale en Ressources Hydrauliques de Blida, pour son aide.

Je remercie aussi les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon parcours universitaire, qu'ils trouvent dans ce travail le fruit de leurs efforts et ma sincère gratitude.

Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Chimie Industrielle (Rachid, Nafissa, Mouloud ...).

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Molécule de D-glucose	14
Figure 1.2.a. Structure en hélice de l'amylose	14
Figure 1.2.b. Structure des chaînes d'amylose	15
Figure 1.3. Structure des chaînes d'amylopectine	15
Figure 1.4. Schéma de la structure du granule d'amidon	17
Figure 1.5. Diagramme de DRX de céréales (A) et de tubercule (B)	17
Figure 1.6. Réticulation de l'amidon en présence d'oxytrichlorure de phosphore en milieu alcalin	19
Figure 1.7. Réticulation de l'amidon en présence de trimétaphosphate de sodium (TMPS) en milieu alcalin	19
Figure 1.8. Réaction de l'amidon avec l'anhydride succinique en milieu alcalin	20
Figure 1.9. Substitution de groupement d'anhydride octenylsuccinique dans le polymère amidon	20
Figure 1.10. Cationisation de l'amidon par le chlorure de 3- chloro-2- hydroxypropyl-triméthylammonium en présence de NaOH	22
Figure 1.11. L'efficacité de réaction (RE) de l'amidon carboxyméthylé de la pomme de terre en fonction du temps du réaction	23
Figure 3.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1	34
Figure 3.2. Structure multi-échelle de la montmorillonite	35
Figure 3.3. Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère	39
Figure 3.4. Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution	40
Figure 3.5 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ	41
Figure 3.6. Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu	42
Figure 3.7. Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X: (a) microstructure, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée	43
Figure 4.1. L'organigramme de la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire	45
Figure 5.1. Spectres IR de l'amidon natif (a), (b) amidon réticulé, (c) amidon réticulé carboxyméthylé, (d) amidon cationique et (e) amidon réticulé cationique carboxyméthylé	56
Figure 5.2. Spectres IR de la bentonite brute (a) et de la Na- montmorillonite (b)	58
Figure 5.3. Spectres IR de l'amidon cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite à base d'amidon cationique et Na-montmorillonite	58

Figure 5.4. Spectres IR de l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé (a), (b) Na-montmorillonite et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na-montmorillonite	60
Figure 5.5. Diffractogrammes de l'amidon réticulé (a), (b) amidon réticulé carboxyméthylé, (c) amidon cationique et (d) amidon réticulé cationique carboxyméthylé	61
Figure 5.6. Diffractogrammes de la bentonite brute (a) et de la Na- montmorillonite (b)	62
Figure 5.7. Diffractogrammes de l'amidon cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite amidon cationique /Na- montmorillonite	63
Figure 5.8. Diffractogrammes de l'amidon réticulé carboxyméthylé cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé /Na-montmorillonite	64
Figure 5.9. Micrographies de l'amidon natif de la pomme de terre (a), (b) amidon cationique à différents agrandissements	65
Figure 5.10. Micrographies de Na- montmorillonite (a), (b) composite à base d'amidon cationique et Na- montmorillonite et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na- montmorillonite à différents agrandissements	66
Figure 5.11. Proposition de mécanisme d'intercalation et/ou d'exfoliation de composite amidon cationique/ Na- montmorillonite	67
Figure 5.12. Proposition de mécanisme d'intercalation et/ou d'exfoliation de composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na- montmorillonite	68
Figure 5.13. Spectres IR du composite amidon cationique/ Na- montmorillonite (a), (b) composite amidon cationique/ Na- montmorillonite après 2h d'agitation et (c) composite à base d'amidon cationique/ Na-montmorillonite après 24h d'agitation	69
Figure 5.14. Spectres IR de composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite (a), (b) composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na- montmorillonite après 2h d'agitation et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite après 24h d'agitation	70
Figure 5.15. Micrographies de composite à base d'amidon cationique et Na- montmorillonite après 2h d'agitation à différents agrandissements	71
Figure 5.16. Quantité de Cd retenue en fonction de temps en présence de chaque matériau	73
Figure 5.17. Quantité de Cd retenue en fonction de temps pour les différentes concentrations	74
Figure 5.18. Variation de quantité retenue en Cd <sup>2+</sup> en fonction de la teneur initiale en cadmium en présence de chaque matériau	75
Figure 5.19. Effet de la masse de matériau sur la concentration résiduelle en Cd pour les différentes concentrations	76

Figure 5.20. Isothermes d'adsorption du cadmium sur les différents matériaux, a1 : amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na- composite à montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, a5 : base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na- montmorillonite	78
Tableau 1.1. Caractéristiques physico-chimiques des différents types d'amidon	13
Tableau 1.2. Taille de granule et diamètre moyen de différents amidons	16
Tableau 1.3. Caractéristiques de l'amidon carboxyméthylé	23
Tableau 2.1. Caractéristiques physico-chimiques des métaux et leur distribution dans l'environnement	27
Tableau 2.2. Les principaux adsorbants des cations métalliques	29
Tableau 3.1. Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées	36
Tableau 3.2. Composition chimique (en %) des bentonites testées	36

## TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENT	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	10
1. L'AMIDON ET SES DERIVÉS ET LEUR APPLICATION DANS L'ÉPURATION DES EAUX CONTAMINÉES	12
1.1. Introduction	12
1.2. Origine et propriétés d'amidon	12
1.3. Structure de l'amidon	13
1.4. Organisation granulaire	16
1.5. Modifications chimiques de l'amidon	18
2. LES MÉTAUX LOURDS EN SOLUTION, LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET LEURS ELIMINATION	25
2.1. Introduction	25
2.2. Origine et caractérisation physico-chimiques des éléments traces métalliques	26
2.3. Impact des éléments trace métalliques (ETM) sur l'environnement	28
2.4. Utilisation de l'adsorption pour l'élimination des métaux lourds	29
3. LES ARGILES ET LES NANOCOMPOSITES	33
3.1. Les argiles	33
3.1.1. Structure de matériaux argileux	33
3.2. Les nanocomposites	36
3.2.1. Nanocomposites a matrice polymère	37
3.2.2. Renforts plaquettaires	38
3.2.3. Elaboration des nanocomposites polymère /argile	38
3.2.4. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites	39
3.2.5. Analyse des morphologies	42

4. MATERIELS ET METHODES	45
4.1. Extraction de l'amidon de la pomme de terre et calcul du rendement massique	45
4.2. Modifications chimiques de l'amidon	46
4.3. Purification de la bentonite	49
4.4. Elaboration des composites à base d'amidon modifié et montmorillonite sodique	50
4.5. Méthodes de caractérisation de l'amidon et ses dérivés et de la montmorillonite sodique	50
4.6. Stabilité des composites dans une solution aqueuse	52
4.7. Cinétiques de la fixation du cadmium sur les différents types de matériaux	52
5. RESULTATS ET DISCUSSION	54
5.1. Rendement massique d'extraction	54
5.2. Caractérisation de l'amidon et ses dérivés et de la montmorillonite sodique	54
5.2.1. Détermination de degré de substitution (DS) de l'amidon réticulé carboxyméthylé et de l'amidon cationique	54
5.2.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier	55
5.2.3. Etude par diffraction de rayon X (DRX)	61
5.2.4. Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	65
5.3. Etude de la stabilité de composites dans une solution aqueuse	69
5.4. Résultats d'élimination du cadmium par les différents types de matériaux	72
CONCLUSION	79
APPENDICES	
A. Liste des symboles et abréviations	81
B. La courbe d'étalonnage	82
C. Résultats relatifs aux cinétiques de fixation	83
D. Résultats relatifs aux isothermes d'adsorption	87
REFERENCES	92

## INTRODUCTION

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue une situation grave où de nombreux déchets industriels ont pollué l'environnement naturel. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées permettant ainsi la préservation de l'environnement.

Les industries telles que celles du textile, du papier, du plastique et les industries de colorants, consomment de grands volumes d'eau et emploient également des substances chimiques tels que les éléments traces métalliques toxiques (cadmium, mercure, chrome III, cuivre, plomb...) et des colorants. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eaux usées polluées [1].

L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux polluées est un traitement alternatif attractif et efficace pour l'élimination des métaux lourds [2, 3], des colorants [4, 5, 6], des odeurs et des polluants organiques [7], notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux et aisément acquis. L'adsorbant qui a été le plus utilisé est le charbon actif [8]. Malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation reste limitée à cause de son coût élevé [8].

Récemment, les recherches ont été orientées vers les matériaux polymères en particulier les biopolymères tels que l'amidon, grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance et son excellente sélectivité vis-à-vis des cations métalliques par la présence des différents groupements fonctionnels dans les chaînes polymériques. Il est en plus renouvelable et biodégradable.

Dans cette optique, notre travail a comporté sur les étapes suivantes :

→ Nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à faire des modifications chimiques de l'amidon de la pomme de terre afin de rendre ce biopolymère plus stable pour répondre à des besoins technologiques bien précises.

→ En deuxième étape, nous préparons une suspension argileuse de la bentonite algérienne relevée de la carrière de Maghnia afin de débarrasser des impuretés cristallines tels que le quartz, le feldspath, la calcite et la rendre ainsi homo ionique (cations échangeables sodiques). La plupart des travaux répertoriés dans la littérature utilisent des argiles sodiques car elles sont facilement échangeables par d'autres espèces cationiques.

→ Nous nous intéressons dans un troisième volet à l'élaboration et à la caractérisation de deux composites, le premier est un matériau à base d'amidon cationique et Na-montmorillonite, le second est un matériau à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na-montmorillonite afin d'intercaler les chaînes cationiques d'amidon entre les feuillets d'argile.

Ce travail comporte également l'étude de la stabilité de l'amidon et de certains de ses dérivés dans l'eau ainsi que leur application à l'élimination du cadmium.

Ce mémoire est réalisé en deux parties :

1. Une étude bibliographique qui traite les chapitres suivants :

- Etude sur l'amidon : origine, structure, propriétés et un ensemble d'informations scientifiques concernant les modifications chimiques de l'amidon et son application dans l'épuration des eaux contaminées.
- Présentation des données sur les métaux lourds en solution, leurs impacts environnementaux et leurs éliminations.
- Généralité sur les argiles (description de la microstructure de la bentonite) et les différents types de nanocomposites (procédés d'élaboration et caractérisation).

2. Une partie expérimentale relative à :

- L'ensemble des méthodes et techniques expérimentales.
- Les différentes méthodes de caractérisation de l'amidon extrait et modifié.
- Application de l'amidon et de ses dérivés à la fixation du cadmium (étude cinétique).

# **CHAPITRE 1**

## **L'AMIDON ET SES DERIVÈS ET LEUR APPLICATION DANS L'ÈPURATION DES EAUX CONTAMINEÈS**

### 1.1 Introduction

Depuis plusieurs années, les biopolymères sont très souvent utilisés dans le domaine agroalimentaire, mais actuellement la vision du monde scientifique est orientée vers d'autres applications. La synthèse des nouveaux adsorbants à base de biopolymères naturels tels que les polysaccharides est considérée comme l'une des nouvelles techniques les plus utilisées dans le traitement de l'eau.

Les polysaccharides occupent une position centrale parmi les polymères naturels. La chitine et ses dérivés (chitosane), la cellulose, cyclodextrines et dextrans et l'amidon sont des polysaccharides qui méritent une attention particulière à cause de leurs propriétés spécifiques [1].

Ces biopolymères sont exploités à cause de leur disponibilité, simple structure, prolongation de la durée de conservation, stabilité chimique, réactivité élevée et leur excellente sélectivité vis-à-vis des composés aromatiques, ainsi leur biodégradabilité. Ils ont une capacité appréciable à s'associer avec d'autres molécules par le phénomène d'adsorption [1,9].

### 1.2 Origine et propriétés d'amidon

L'amidon est l'un des biopolymères le plus abondant dans la terre, il se trouve dans la nature sous forme de granules insolubles dans l'eau. Il est la principale substance glucidique de réserve synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Ses sources sont multiples : graines, racines, tubercules... [10].

L'amidon est un nutriment énergétique, ce qui justifie la place majeure qu'il occupe dans les aliments [11]. Il est considéré parmi les polysaccharides les plus importants, il a une masse molaire élevée qui permet son utilisation dans différentes industries telles que les industries agroalimentaire, textiles, cosmétiques et les industries pharmaceutiques [12,13].

### 1.3 Structure de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , composé de deux fractions principales: l'amylose et l'amylopectine [14]. La teneur en amylose peut se situer de 0 à environ 85 %, une valeur typique est 20-25 % comme le montre le tableau 1.1. Dans le même tableau nous présentons également d'autres propriétés physico-chimiques des différents types d'amidon [10].

La répartition de l'amylose et l'amylopectine dépend de l'origine. Les impuretés restantes sont des protéines (0.2 à 0.3 %), des enzymes liées à la surface des granules et des lipides, principalement des phospholipides (0.5 à 1.1 %). Les structures générales de l'amylose et de l'amylopectine sont présentées dans les figures 1.2 et 1.3 [14].

Tableau 1.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents types d'amidon [10, 14].

Amidon	Blé	Maïs	Maïs cireux	Maïs haute teneur en amylose	Pomme de terre
Amylose (%)	23-28	24-28	< 1	50-85	20-24
Degré de cristallinité	0.36	0.39	0.39	0.19	0.25
Teneur en eau (%)	13	12-13	-	-	18-19
Surface spécifique moyenne (cm <sup>2</sup> /g)	0.507	0.521	-	-	0.308
Intervalle température de gélification par chauffage en présence d'eau (°C)	80-85	75-80	63-72	> 85	56-66

L'amidon a 03 groupements hydroxyle libre dans chaque unité glucidique [15], il est essentiellement (98 à 99 %) un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise, les groupements hydroxyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale (Figure 1.1). Les unités D-glucosyl sont liées majoritairement par des liaisons de type  $\alpha$ -(1,4) (95 à 96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type  $\alpha$ -(1,6) (4 à 5 %) [11].

La figure 1.1 représente la molécule de D-glucose, monomère des polysaccharides.

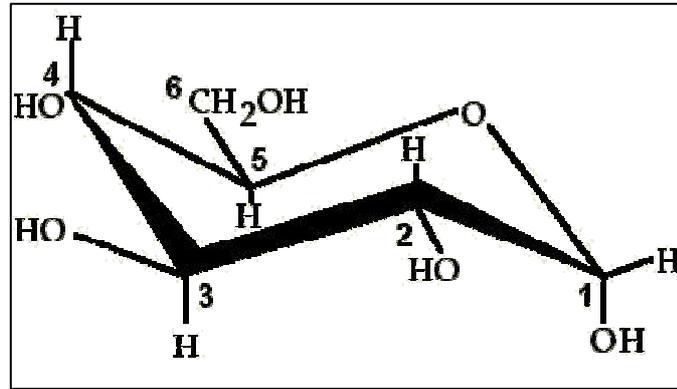


Figure 1.1 : La molécule de D-glucose [11].

L'amylose se présente comme une longue chaîne, peu ramifiée (moins de 1 % de ramification). Sa structure moléculaire consiste en une chaîne linéaire de  $\alpha$  (1-4) D-glucose avec une masse molaire de l'ordre de  $2 \cdot 10^6$  g/mol de spire [10,16]. Elle prend la forme d'une hélice gauche, constituée par 500 à 600 unités de glucose. Chaque hélice compte 6 résidus de glucose par tour de spire [10, 14, 16]. L'une des extrémités de la chaîne est réductrice, l'autre non. Les chaînes d'amylose peuvent ainsi former une double hélice, qui peut contenir des inclusions lipidiques. Les structures secondaires et tertiaires de la molécule sont stabilisées par des ponts hydrogènes et par des forces de Van der Waals [16].

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié qui consiste aussi en une chaîne principale de  $\alpha$  (1-4) D-glucose ramifiée par des liaisons  $\alpha$  (1-6) D-glucose; la masse molaire est environ 100 fois plus grande que celle de l'amylose. Généralement il y a deux types de chaînes : des chaînes courtes (degré de polymérisation DP environ 15) et des chaînes plus longues (DP environ 45). La fraction de chaînes courtes est plus abondante [10].

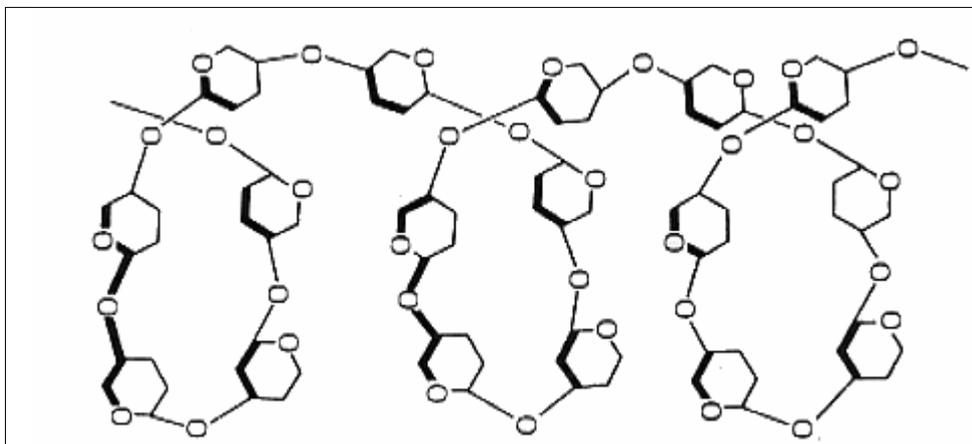


Figure 1.2.a : Structure en hélice de l'amylose [17].

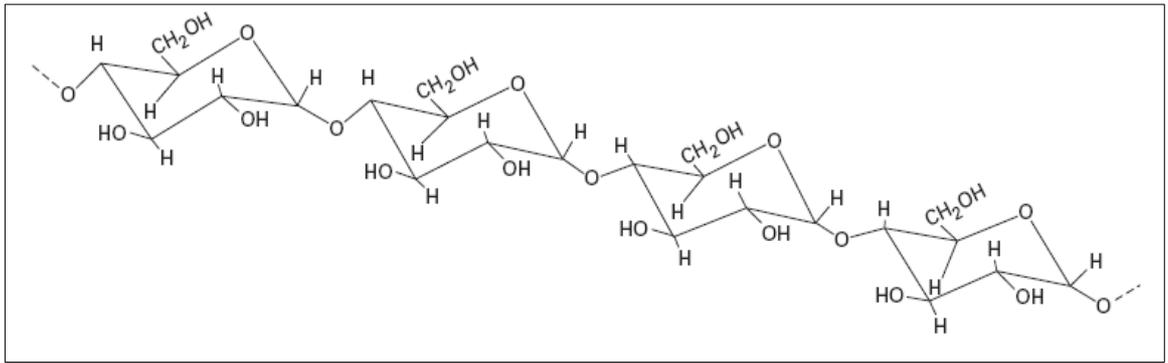


Figure 1.2.b : Structure des chaînes d'amylose [17].

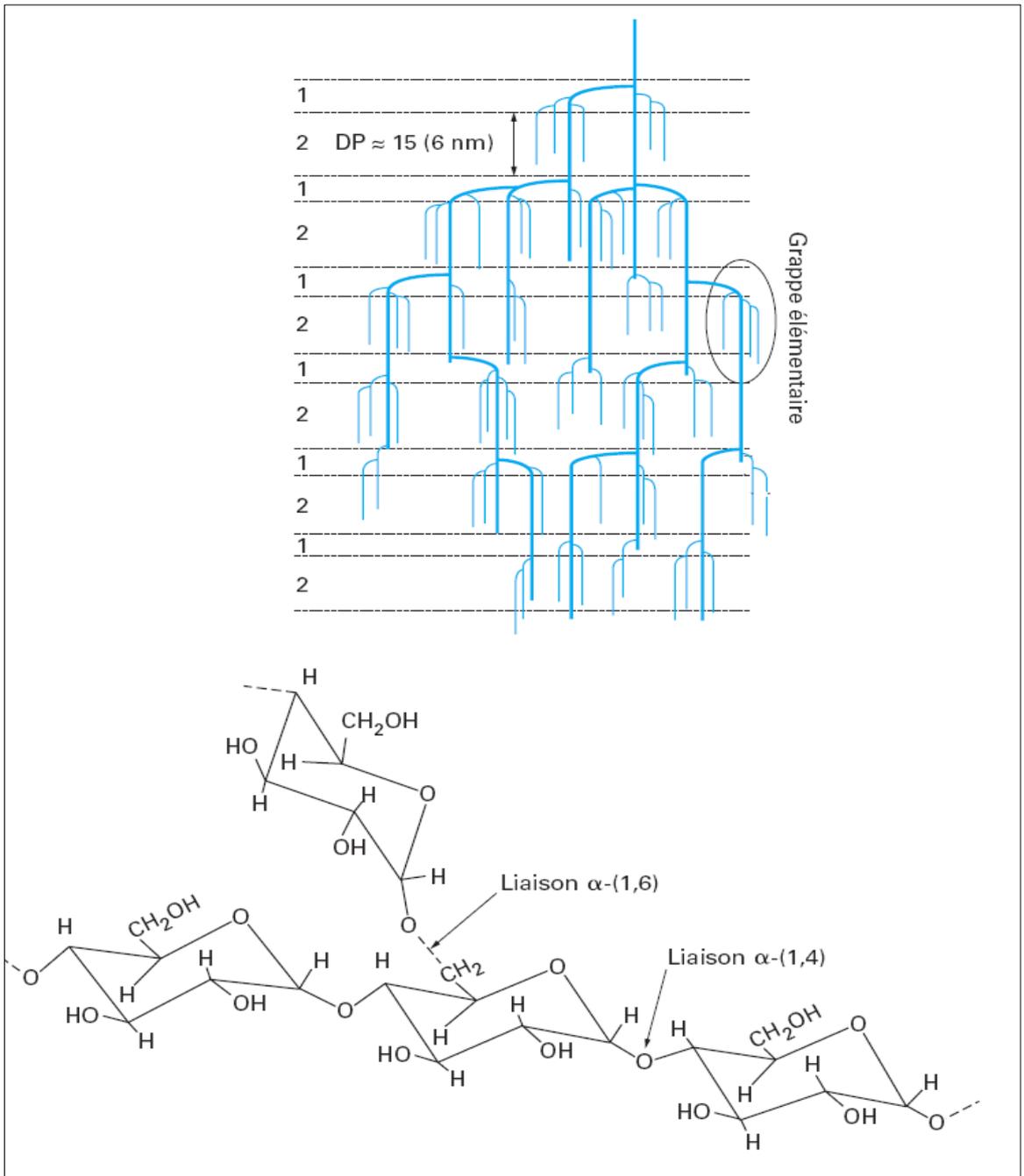


Figure 1.3: Structure des chaînes d'amylopectine [17].

#### 1.4. Organisation granulaire

A l'échelle microscopique, les grains d'amidon se présentent sous forme de particules blanches semi-cristallines [18] de différentes formes (ronde, ovale, ellipsoïde ou aplatie) qui définissent l'origine de l'amidon, insolubles dans l'eau mais capables de gonfler légèrement à température ambiante en présence d'un excès d'eau. La taille de ces granules peut varier de 2 à 200  $\mu\text{m}$  (Tableau 1.2) [14].

Tableau 1.2 : Taille de granule et diamètre moyen de différents amidons [14].

Espèce d'amidon	Taille de granule ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )
Pomme de terre	< 100	27
Manioc	< 35	15
Blé	< 45	8
Maïs	< 60	10

D'une façon très simplifiée, l'organisation des grains d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines disposées de manière concentrique à partir du hile (Figure 1.4). La cristallinité des amidons serait due essentiellement aux chaînes en double hélice de l'amylopectine [19]; la cohésion des zones cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure 1.4).

L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés *blocklet (amas)* d'une taille comprise entre 300 et 500 nm qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines. Le développement limité des « blocklets » pourrait être lié à la présence de l'amylose [17].

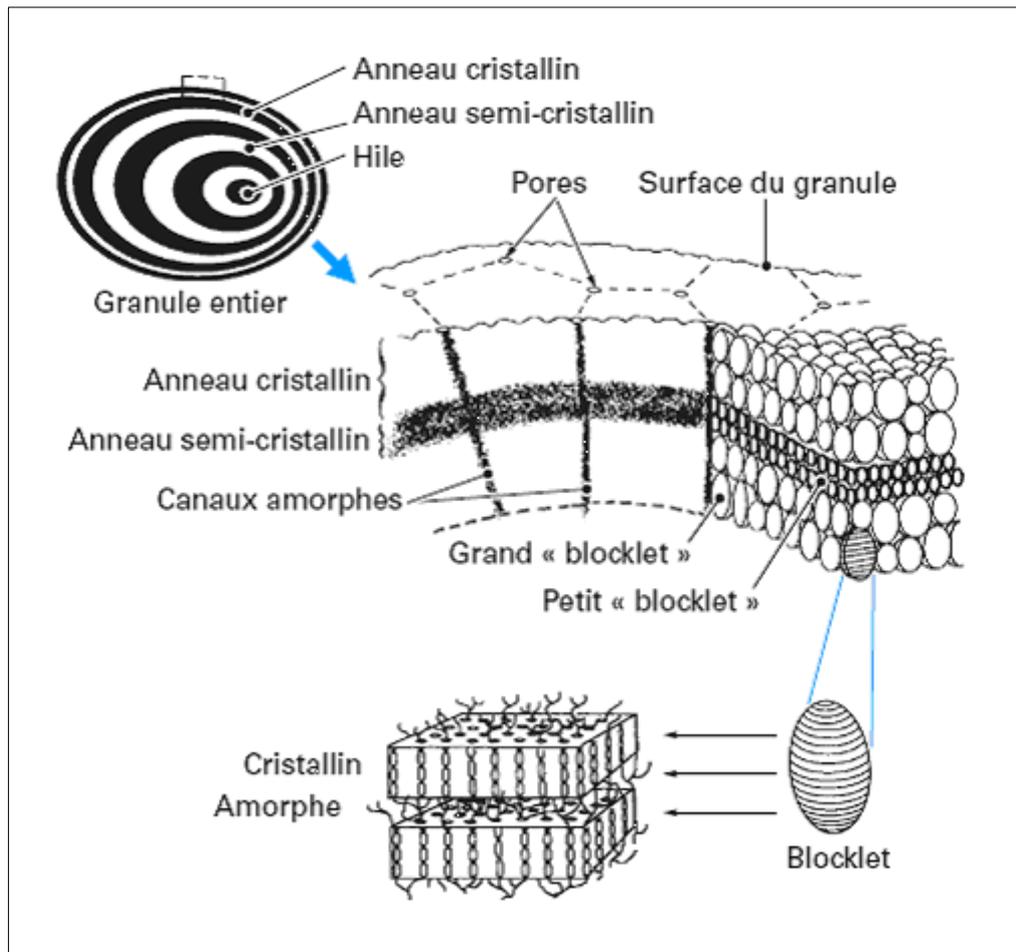


Figure 1.4 : Schéma de la structure du granule d'amidon [17].

Les différences de structure peuvent être caractérisées par diffraction aux rayons X (Figure 1.5) ou par ACD (Analyse Calorimétrique Différentielle), l'amidon des céréales est surtout constitué par des chaînes de type A tandis que l'amidon des racines et tubercules présente davantage de chaînes de type B ainsi que des mélanges (A & B) appelés alors de type C [14].

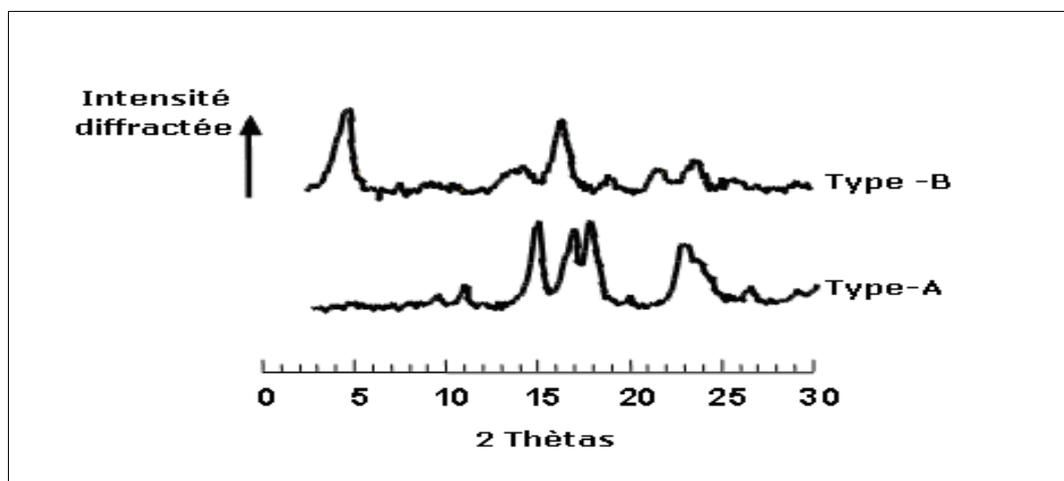


Figure 1.5 : Diagramme de DRX de céréales (A) et de tubercule (B) [20].

### 1.5. Les modifications chimiques de l'amidon

L'utilisation de l'amidon modifié dans l'élimination des substances toxiques tels que les cations métalliques (cuivre [21, 22], plomb [18], cadmium, chrome (VI) [23]...etc.) et des composés organiques dans les eaux naturelles, les eaux industrielles ou des eaux usées, est étudiée.

Aucune limite particulière n'est imposée à l'amidon utilisé dans ces applications, et des exemples des amidons que l'on peut utiliser comprennent l'amidon de blé, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de maïs, l'amidon de patates douces, l'amidon de manioc, l'amidon de tapioca, l'amidon de sagou, l'amidon de riz, l'amidon de maïs glutineux, l'amidon de maïs cireux, l'amidon de maïs à forte teneur en amylose, ou leurs mélanges. En ce sens, des farines naturelles riches en amidons peuvent aussi être utilisées, comme par exemple la farine de blé, la fécule de la pomme de terre, la poudre de riz, la farine de maïs, la farine de manioc ou leurs mélanges.

Une large gamme d'amidon peut être ainsi préparée avec différentes propriétés en faisant varier l'origine de ce dernier et le type de modification.

Parmi les modifications chimiques de l'amidon sont citées: la réticulation [20], l'acétylation [21], la carboxyméthylation [22], la phosphorylation [23,24], la cationisation [25], l'oxydation [26], la succinylation [27]...et d'autres. Les modifications chimiques de l'amidon sont réalisées afin d'obtenir le polymère le plus adéquat (stabilité, biodégradabilité...etc) pour une application bien précise.

#### 1.5.1. Les dérivés d'amidon

Les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyle de l'amidon peuvent être obtenus en faisant réagir les amidons mentionnés précédemment avec un agent anionique tel que l'acide monochloroacétique, l'acide chlorosulfonique, l'anhydride d'acide maléique, l'anhydride d'acide succinique, l'acide citrique, les sulfates, les phosphates ; ou cationique tel que les groupements comprenant des ammoniums quaternaires ou des aminés tertiaires.

##### ➤ La réticulation chimique de l'amidon

Le processus de réticulation se produit lors de la formation de liaisons entre deux molécules d'amidon, il conduit à une augmentation du degré de polymérisation des

molécules [28]. Les chaînes d'amidon peuvent être réticulées avec des réactifs bifonctionnels de façon à former des diéthers ou des diesters. Ces dérivés se distinguent des éthers ou esters d'amidon parce que les propriétés qu'on obtient avec la réticulation sont spécifiques. En général la réticulation renforce l'intégrité du grain, modifie la capacité de rétention d'eau et procure une haute résistance mécanique [10].

Les figures 1.6 et 1.7 présentent la réaction de réticulation de l'amidon en présence de d'oxytrichlorure de phosphore ou trimétaphosphate de sodium en milieu alcalin.



Figure 1.6 : Réticulation de l'amidon en présence d'oxytrichlorure de phosphore en milieu alcalin [32].

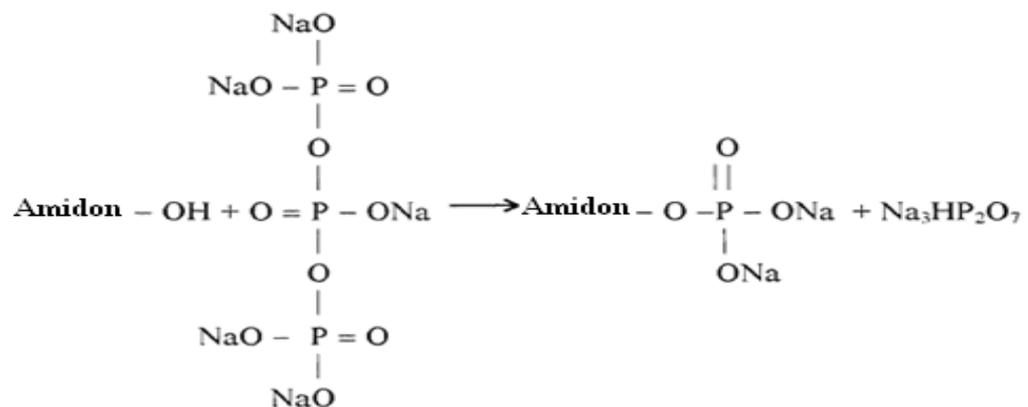


Figure 1.7 : Réticulation de l'amidon en présence de trimétaphosphate de sodium (TMPS) en milieu alcalin [32].

#### ➤ L'estérification de l'amidon

Les esters d'amidon sont synthétisés par la réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyle des chaînes d'amylose ou d'amylopectine. L'intérêt de l'estérification (acétylation) de l'amidon est d'obtenir un matériau hydrophobe dont le degré d'hydrophobie est modulé par le degré d'acétylation [10]. KWEON et CHOI, (2001) se sont intéressés à l'adsorption des métaux lourds tels que les ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  présents dans les effluents industrielles sur l'amidon succiné (Figure 1.8) [27]. NILSSON et BERGENSTAHL, (2007) ont étudié l'adsorption des gouttelettes d'émulsion cationiques (ces émulsions ont été formé en

présence de bromure de didodecyldiméthylammonium (DDAB)) par l'amidon anionique obtenue à partir de la réaction d'estérification de l'amidon natif avec l'anhydride d'octenylsuccinique (Figure 1.9). Cette modification rend également l'amidon hydrophobe et plus stable dans l'eau à cause de sa grande surface qui permet de l'utiliser aussi dans les applications d'encapsulation. [12].

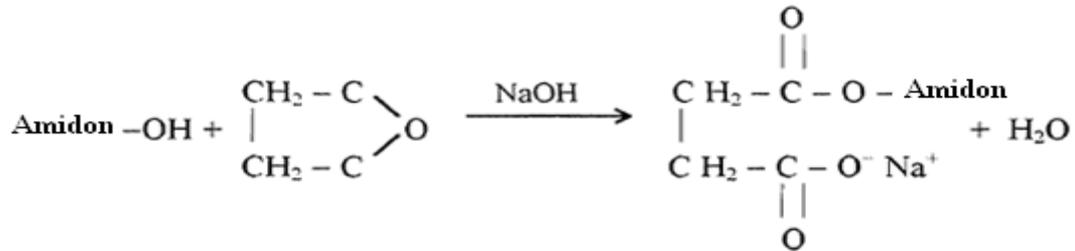


Figure 1.8 : Réaction de l'amidon avec l'anhydride succinique en milieu alcalin [32].

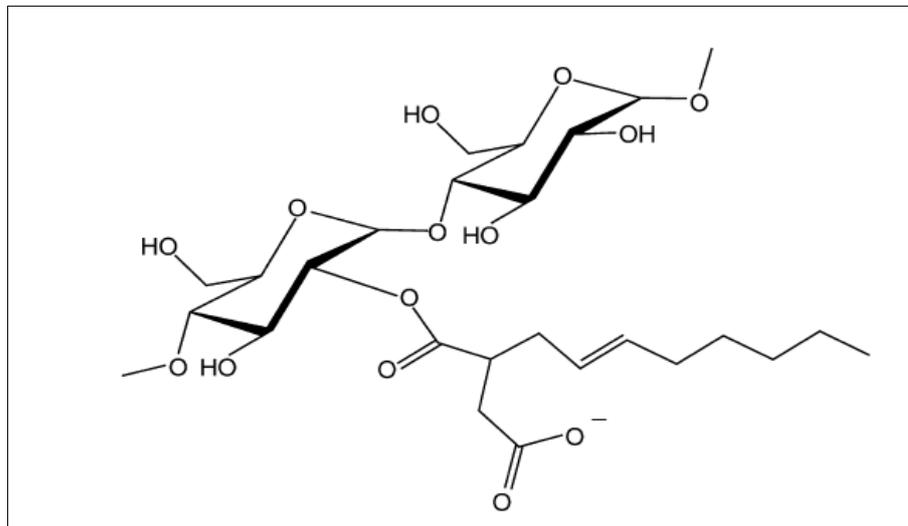


Figure 1.9 : Substitution de groupement d'anhydride octenylsuccinique dans le polymère amidon. [12].

Les phosphates d'amidon sont des dérivés qui s'obtiennent à partir de l'acide phosphorique. Il est aussi possible d'obtenir des mono-, di- ou tri-phosphates d'amidon. Les di- ou tri-esters forment des dérivés réticulés qui contiennent également des mono-phosphates. Les mono-esters peuvent être aussi produits par réaction de l'amidon avec des phosphates inorganiques, avec ou sans urée et avec des réactifs qui contiennent du phosphore organique. Les produits obtenus sont des composés anioniques qui produisent une haute viscosité et des dispersions plus stables que l'amidon non modifié [10]. LEI GUO et SHU-FEN ZHANG (2006) et LEI GUO et CHANG-MEI SUN (2009) ont étudié l'adsorption des ions Cu(II) et Zn(II) présents dans les eaux contaminées par l'amidon phosphaté carbamaté et l'amidon réticulé phosphaté respectivement [23, 24].

➤ L'éthérisation de l'amidon

Parmi les modifications de l'amidon destinées à améliorer son affinité pour les substances organiques on peut citer également l'introduction d'un groupement non chargé hydrophile ou hydrophobe. Les groupements hydrophiles et hydrophobes que l'on peut citer sont : groupement époxy, hydroxyéthyle, polyoxyéthylène oxyde, alkyle, aryle, phényle, benzyle, acétyle, hydroxybutyle et hydroxypropyle.

L'amidon peut être éthérisé par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde en milieu alcalin. En fonction de la nature du substituant, il est possible d'obtenir des produits anioniques, hydroalkylés et cationiques [10].

- La cationisation de l'amidon

L'amidon cationique est l'un des principaux dérivés d'amidon le plus utilisé dans les différentes applications, il est beaucoup plus utilisé comme flocculant pour les suspensions de matière organique et inorganique qui ont une charge négative [25]. L'efficacité est liée à la masse molaire et au degré de substitution [33].

Pour effectuer la cationisation de l'amidon, des réactifs contenant des groupements cationiques ou cationisables sont utilisés. Par groupement cationisable on entend des groupements qui peuvent être rendus cationiques en fonction de pH du milieu. Parmi les groupements cationiques sont cités les groupements comprenant des ammoniums quaternaires ou des amines tertiaires, des pyridiniums, des guanidiniums, des phosphoniums ou des sulfoniums. L'introduction d'un groupement cationique dans l'amidon peut être réalisée par une réaction de substitution nucléophile.

Pour l'introduction d'un groupement ammonium le réactif adapté peut être : le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyl-triméthylammonium; un époxyde porteur d'un ammonium quaternaire tel que le chlorure de 2-3-époxypropyl-triméthylammonium ou des composés analogues tels que : le chlorure de diéthylaminoéthyle, les acrylates ou les méthacrylates porteurs d'ammonium quaternaires ou d'amines tertiaires [34]. Dans certains cas, la cationisation peut se combiner avec d'autres traitements où des groupements neutres ou anioniques peuvent être introduits pour changer les propriétés de dispersion et la balance de charges.

La figure 1.10 montre un exemple de la cationisation de l'amidon par le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyl-triméthylammonium, 02 étapes sont envisagées, dans un

premier temps activer le réactif dans un milieu alcalin sous une forme époxy, puis fixer l'élément de substitution sur le carbone C<sub>6</sub> de l'amidon. Pour chaque monomère d'anhydroglucose, il existe trois groupements hydroxyles disponibles donc, en théorie, le degré de substitution (noté *DS*) maximal est de 3 [34].

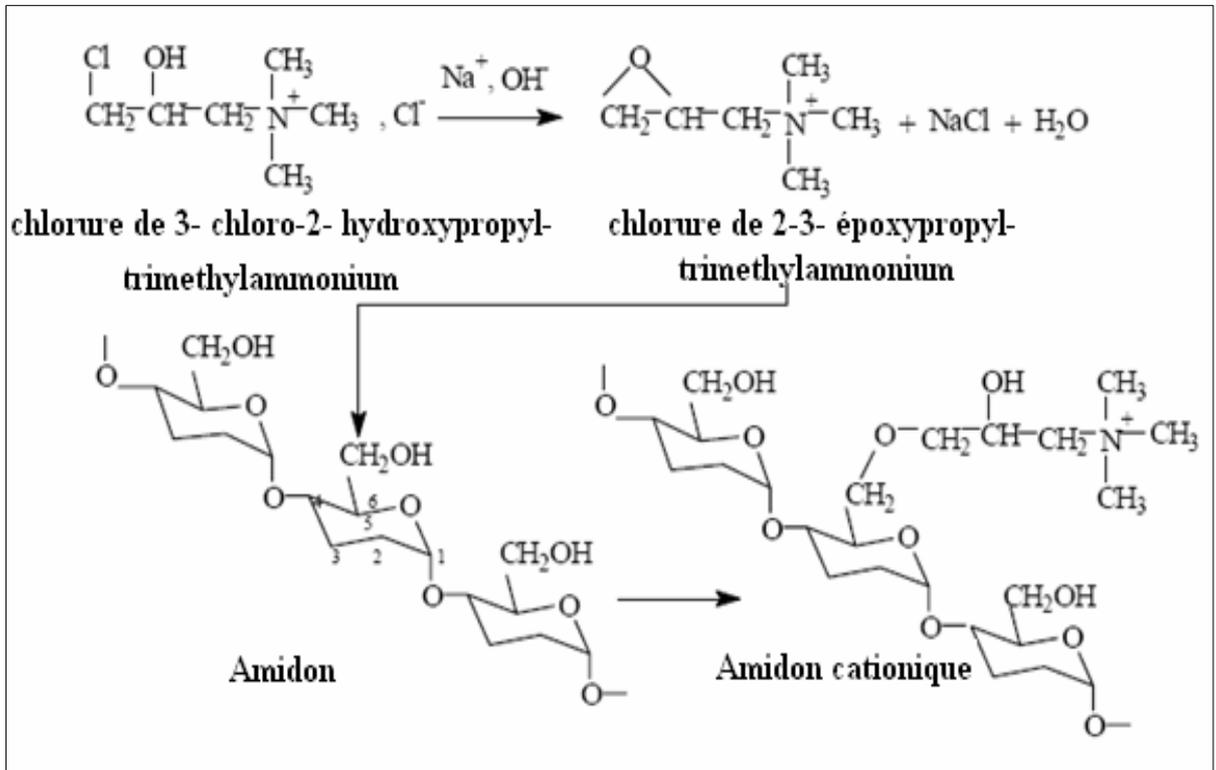


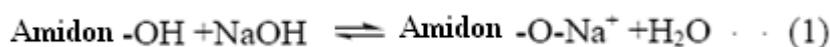
Figure 1.10 : Cationisation de l'amidon par le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyl-triméthylammonium en présence de NaOH [34].

- La carboxyméthylation de l'amidon

La carboxyméthylation de l'amidon est l'une des modifications les plus importantes car l'amidon carboxyméthylé est un produit non toxique et non irritant et a une relation directe avec le développement durable [35, 36].

L'amidon carboxyméthylé est un dérivé qui est préparé selon la réaction : amidon natif et sodium monochloroacétate ou acide chloroacétique dans un milieu basique [22]. La préparation de l'amidon carboxyméthylé est résumée en 02 étapes :

1/ Etape de l'alcalisation de l'amidon :



2/ Etape de l'éthérisation :



Le tableau 1.3 résume certaines caractéristiques de l'amidon carboxyméthylé.

Tableau 1.3 : Caractéristiques de l'amidon carboxyméthylé [37].

Amidon	Milieu	Eau (%)	DS <sup>(1)</sup>	RE <sup>(2)</sup>	Références
Maïs	Alcool isopropylique	24	0.53	0.3	JINGWU et al. (1993)
Pomme de terre	Alcool isopropylique	12	0.9	-	JINGWU et al. (1993)
Maïs	Alcool isopropylique	22	1.15	-	JINGWU et al. (1993)
Maïs	Alcool isopropylique	20	0.22	0.13	BHATTACHARYYA et al. (1995)
Maïs	Cyclohexane	20	0.24	0.14	BHATTACHARYYA et al. (1995)

TIJESEN et al. (2001) ont étudié expérimentalement l'influence de type de solvants organiques sur la carboxyméthylation de l'amidon de la pomme de terre. Les différents solvants organiques utilisés dans les même conditions de l'expérience sont cités le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), le propanol (n-PrOH), l'isopropanol (i-PrOH), le butanol (n-BuOH), le sec-butanol (s-BuOH) et le tert-butanol (t-BuOH) [22].

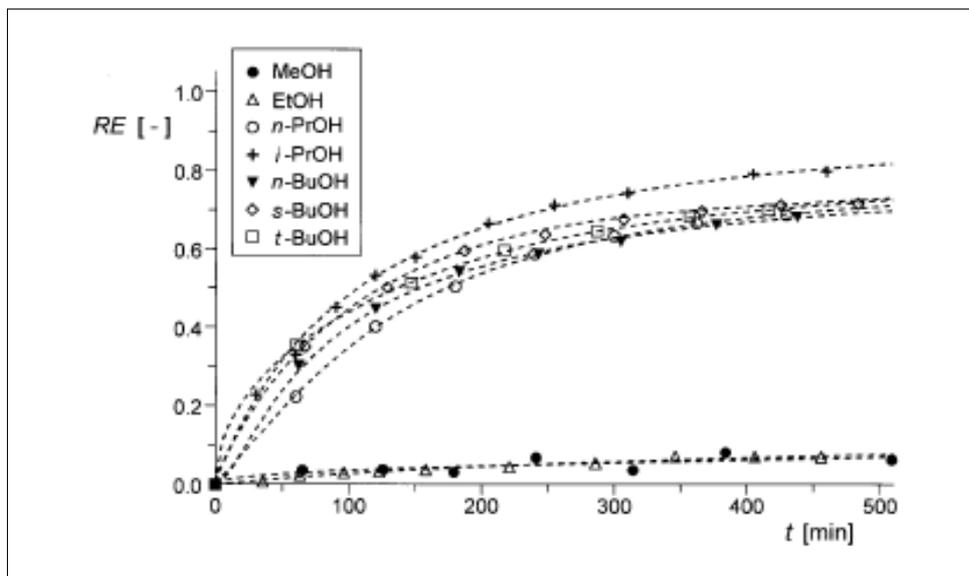


Figure 1.11 : L'efficacité de réaction (RE) de l'amidon carboxyméthylé de la pomme de terre en fonction du temps du réaction [37].

KIM et LIM (1999) et XIAO CHEN (2006) ont montré que l'amidon réticulé chimiquement par épichlorhydrine ou oxytrichlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ) suivie par une carboxyméthylation et l'amidon oxydé par hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) suivie par une carboxyméthylation peuvent adsorber les cations bivalents tel que le cuivre, le cadmium, le mercure [38] et le calcium [26] présents dans l'eau.

## **CHAPITRE 2**

### **LES MÉTAUX LOURDS EN SOLUTION, LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET LEURS ELIMINATION**

#### 2.1. Introduction

De nos jours les métaux lourds sont considérés parmi les polluants les plus toxiques présents dans l'eau qui peuvent causer de grave problème de santé publique [8] et des conséquences significatives pour tout compartiment de réception environnemental [39].

Contrairement aux polluants organiques susceptibles de se dégrader, la contamination de l'eau par les métaux lourds tels que le cuivre, zinc, cadmium, plomb, mercure, fer et nickel présente un problème croissant à l'environnement, par ce qu'ils sont très toxiques [39] et non biodégradables même à de faibles concentrations. De plus, ils tendent à persister indéfiniment, circulant et par la suite s'accumulant dans toute la chaîne alimentaire, constituant de ce fait une menace sérieuse à l'homme et aux animaux [40].

Différentes technologies et processus sont actuellement employés pour leur élimination parmi lesquels sont cités, le processus de filtration sur membrane [41], le processus d'échange d'ion, les techniques chimiques (la neutralisation, la précipitation chimique), les méthodes électrochimiques [42] et l'adsorption sur sites attracteurs.

L'adsorption est considérée comme une méthode efficace [8] et économique. Elle a été utilisée avec succès pour l'élimination effective des polluants des eaux usées [43] et en particulier l'élimination des éléments traces métalliques.

La capacité d'adsorption de plusieurs adsorbants peu coûteux, tels que les biopolymères, a été abordée. L'utilisation de ces biopolymères naturels obtenus à partir des ressources renouvelables comme adsorbants a plusieurs avantages : la disponibilité, la biocompatibilité, la non toxicité et la biodégradabilité.

## 2.2. Origine et caractérisation physico-chimiques des éléments traces métalliques

Les métaux existent dans la nature sous différentes formes : ions ; complexes inorganiques et organiques ; en solution ou adsorbés sur des colloïdes ou des aérosols.

Dans l'organisme, les métaux lourds se trouvent normalement dans les protéines dont certaines sont utilisées comme enzymes. Par contre les métaux légers forment des ions en solution aqueuse et sous cette forme, ils aident à maintenir l'électroneutralité du liquide corporel ou d'autres systèmes contenant des liquides [44].

Le cycle biogéochimique des métaux traces est altéré par les activités anthropiques. L'augmentation des concentrations peut entraîner des effets possibles sur les écosystèmes et l'homme. Du fait de leur stabilité et de leur persistance dans l'environnement, ils sont propices au transport et à l'accumulation dans certains compartiments de l'environnement.

Les métaux traces dans l'environnement ont pour origine de nombreuses activités humaines :

- sources ponctuelles (rejet massif dans un espace géographique restreint) : mines, fonderies, industries diverses [45]...
- sources diffuses (rejet disséminé dans le milieu) : eaux de pluie, rejets des réseaux d'assainissement urbain, ruissellements des forêts et des zones agricoles, écoulements d'irrigation, dégradation de la végétation, déchets des animaux sauvages [46].

Les principales caractéristiques physico-chimiques de différents types de métal et leur distribution dans l'environnement sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Caractéristiques physico-chimiques des métaux et leur distribution dans l'environnement [46].

Elément	Pression de vapeur à 20°C (Pa)	Solubilité à 20°C (g/L)	Normes directives fixées par OMS <sup>(3)</sup>
Chrome	--	CrO <sub>3</sub> : 625 Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> : 530 Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 2355 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 115	Chrome totale : 0,05 mg/l
Fer	--	0 à 1600 selon le sel considéré	Pas de valeur guide
Nickel	--	Sels très solubles	0,07 mg/l
Cuivre	--		2 mg/l
Zinc	--	ZnSO <sub>4</sub> : 220	3 mg/l
Arsenic	Très faible (~0)	As : Insoluble As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.8.10 <sup>4</sup> As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.5.10 <sup>6</sup>	0,01 mg/l
Cadmium	--	Cd : Insoluble CdO : 5 CdCl <sub>2</sub> : 1.4.10 <sup>6</sup>	0,003 mg/l
Mercure	HgCl <sub>2</sub> : 0.009 CH <sub>3</sub> HgCl : 1.8	69  6	Inorganique : 0,006 mg/l
Plomb	--	PbCO <sub>3</sub> : 1.1  PbO : 17	0,01 mg/l

### 2.3. L'impact des éléments trace métalliques (ETM) sur l'environnement

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance des organismes vivants, y compris celle de l'homme. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques.

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux de provenance localisée, peut avoir des effets délétères, c'est-à-dire des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique à l'intérieur de la zone concernée. La plupart des données publiées concernant les effets des métaux sur les organismes aquatiques indiquent cependant que ces effets nocifs se produisent à des concentrations supérieures à celles rencontrées généralement dans l'environnement [47].

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton [47]. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [47].

De nombreuses études ont été consacrées à la toxicité des métaux et sur la base de ces résultats, plusieurs organisations internationales et nationales ont élaboré des critères de qualité des eaux pour la vie aquatique. En plus, il existe de nombreuses publications qui traitent des effets des métaux lourds chez l'homme [47]. Le Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, de l'Organisation Mondiale de la Santé (PISSC/OMS) a également établi, sur ce sujet, des monographies qui ont été diffusées dans le cadre de la collection des "Critères écologiques de la santé".

L'OMS a également élaboré des critères de qualité des eaux potables pour plusieurs substances chimiques, dont la plupart des métaux lourds (OMS, 1985); la FAO a réalisé

une compilation des teneurs limites de substances dangereuses, et notamment de métaux lourds, légalement admises dans les poissons et les produits de la pêche [47].

#### 2.4. Utilisation de l'adsorption pour l'élimination des métaux lourds

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont : liaison de Van Der Waals, liaison ionique, liaison hydrogène, liaison covalente et liaison par transfert de charge [48].

Le tableau 2.2 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'adsorptions par l'utilisation des adsorbants efficaces contenant des polymères naturels tels que la chitine et l'amidon et leurs dérivés chitosane [49] et la cyclodextrine [50].

Tableau 2.2 : Les principaux adsorbants des cations métalliques [11].

Adsorbants	Cations métalliques adsorbées
➤ Charbons actifs	- Cr (VI). - Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
➤ Zéolites	
- Scolecite	- Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
- Clinoptilolite	- Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
➤ Argiles	
- Montmorillonite	-Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
- Spiolite	-Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
- Kaolinite	- Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> .
➤ Adsorbants non coûteux	
- Pulpes de betterave	- Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> .
- Ecailles de caco	- Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
- Biomasse fongique	- As (V)
➤ Matériaux polymères	
-Résine de polymères organique	- U (VI)
- Chitosane	- Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ,Hg(II)
- Amidon modifié	- Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>

Généralement, un adsorbant approprié pour un processus d'adsorption des polluants devrait avoir plusieurs exigences, comme l'efficacité pour une grande variété de polluants, une capacité et un taux d'adsorption élevé, une sélectivité importante pour différentes concentrations, une résistance physique élevée, capable d'être régénéré et un prix plus ou moins réduit.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé grâce à son excellent pouvoir adsorbant pour les matières organiques communes. En revanche, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé [51].

Les matériaux à base de polysaccharides sont actuellement des bioadsorbants très attrayants pour le traitement des eaux résiduaires. Ils représentent une nouvelle classe d'adsorbants solides qui sont pratiquement peu coûteux et qui n'affectent pas l'environnement. Ils ont la tendance d'être extrêmement bioactifs. D'ailleurs, il est bien connu que les polysaccharides aient une capacité de s'associer par des interactions physiques et chimiques à une grande variété de molécules. Par conséquent, l'adsorption sur des dérivés de polysaccharides peut représenter un procédé de choix, peu coûteux dans la décontamination de l'eau pour l'extraction et la séparation des composés et un outil efficace pour protéger l'environnement [52]. L'amidon est un polysaccharide qui mérite une attention particulière grâce à la présence des groupements fonctionnels hydroxyyles (OH) sur ses chaînes. Ainsi, il se caractérise comme un adsorbant alternatif très intéressant.

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations, les mécanismes d'adsorption des cations métalliques sur les biopolymères sont très compliqués par ce qu'ils impliquent la présence de différentes interactions [53]. En général il existe 04 étapes principales dans la sorption de polluants sur le sorbant, dont chacune est représentée par une cinétique propre [54].

1. Une diffusion externe qui représente 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 [54].

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

➤ Interactions électrostatiques

Les cations en solution chargée positivement sont attirés par des forces électrostatiques vers les charges négatives de l'adsorbant [11].

➤ Complexation

Les ions métalliques peuvent être complexés avec les biopolymères par association entre les cations métalliques et les groupes fonctionnels présents dans les chaînes polymériques. Les groupes de surface de ces matériaux se comportent comme des ligands complexant. 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 [11].

➤ Interaction acide-base

La fonction amine dans les chaînes polymérique du chitosane se comporte comme une base forte et les cations métalliques tel que le  $\text{Cu}^{2+}$  se comportent comme un acide fort [11].

➤ Précipitation

La précipitation fait partie des principaux mécanismes de retentions des éléments 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 [11].

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $Q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [48].

Soit :

$X$  : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

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

$Q_e = X/m$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$  ou  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$  ou  $\text{mmol.L}^{-1}$ ).

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante [48]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (2.1)$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât;

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât.

Les modèles empiriques les plus exploités sont ceux de LANGMUIR et de FREUNDLICH [48].

## **CHAPITRE 3**

### **LES ARGILES ET LES NANOCOMPOSITES**

#### 3.1. Les argiles

L'utilisation des argiles dans différents domaines comme l'agriculture, pétrolier, le traitement des eaux, clarification d'huiles végétales, la fabrication des produits cosmétiques, fonderie a bien montré leurs intérêts dans l'industrie chimique en particulier. Ces argiles sont composées de minéraux appartenant généralement aux groupes des montmorillonites. Elles sont utilisées soit à l'état naturel, soit traitées par divers procédés, afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques [55].

Les argiles constituent un groupe complexe qui comprend plusieurs produits minéraux ayant chacun une minéralogie différente; elles constituent diverses occurrences géologiques et leurs différentes utilisations exigent l'emploi de techniques d'extraction et de traitement particulières [56].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [57].

#### 3.1.1. Structure de matériaux argileux

Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Ils sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1 [58]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la Figure 3.1.

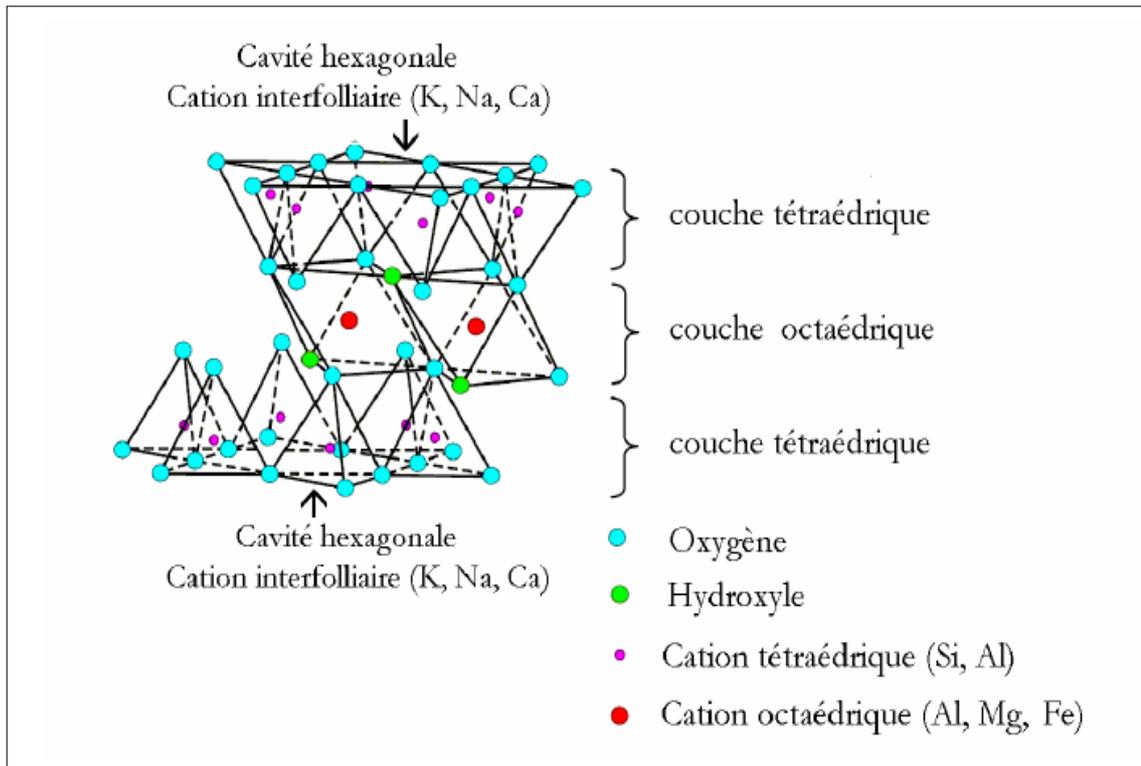


Figure 3.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 [58].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace *interfoliaire*. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique* [58].

La bentonite est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectite (groupe de la montmorillonite) et est formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, à partir d'autres roches ignées ou bien de roches sédimentaires. Il existe 02 catégories, soit la bentonite gonflante et la bentonite non gonflante. La bentonite sodique peut fortement gonfler et possède une très bonne adhérence à sec, tandis que la

bentonite calcique, ou de type non gonflant, possède généralement une meilleure capacité d'adsorption [56].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [57].

Différents auteurs ont mis en évidence 03 niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. La Figure 3.2 montre la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par le PLUART *et al.* (2004). Dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi échelle des montmorillonites sont présentés [58].

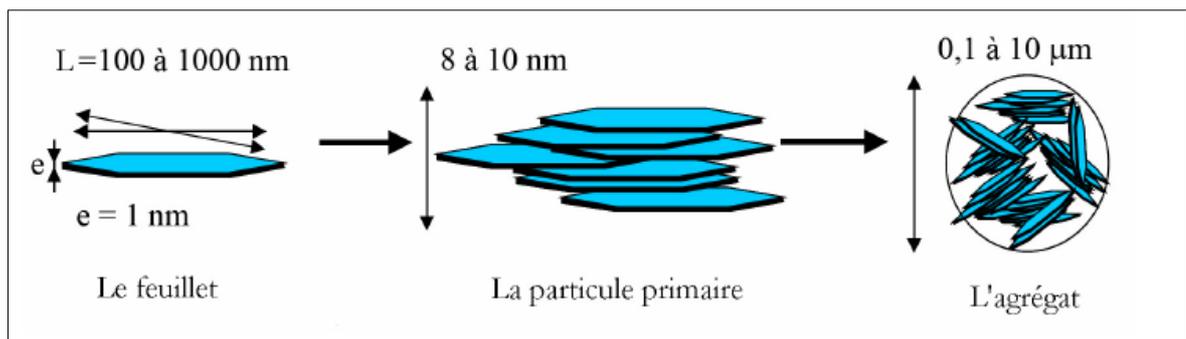


Figure 3.2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [58].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (ABDELOUHAB *et al.* 1988) [59].

Les tableaux 3.1 et 3.2 présentent quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées [60].

Bentonites	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Mostaghanem	65	9.1	46.7	8.1	7.8	6
Maghnia	80	6.2	30.6	12.8	36.2	9.5

Tableau 3.2 : Composition chimique (en %) des bentonites testées [60].

	Bentonite de Maghnia	Bentonite de Mostaghanem
SiO <sub>2</sub>	58.61	64.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.18	14.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.22	3.44
CaO	1.23	4.02
MgO	5.33	3.35
Na <sub>2</sub> O	1.50	1.50
K <sub>2</sub> O	1.05	1.01

### 3.2. Les nanocomposites

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années, tant au niveau de la recherche fondamentale, de la recherche appliquée, que du transfert des technologies, ils ont su mobiliser un nombre toujours croissant de scientifiques. Dans ce contexte, les matériaux nanocomposites à matrice polymère et à charge lamellaire occupent une place toute particulière et constituent une classe de matériaux à part entière. Bien qu'ils aient la même composition que les composites, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre

du nanomètre, c'est-à-dire très inférieure à celle des composites usuels. Ils sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère. Les dimensions de ces feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres en dimensions latérales, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé et un très grand facteur de forme ( $L/e > 100$ ) [61]. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre).

Il est ainsi possible de distinguer les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques et autres [62].

Le facteur de forme est le paramètre déterminant. Pour des valeurs comprises entre 50 à 2 000, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 750 à 800 m<sup>2</sup>/g dans le cas de renforts lamellaires [63].

Ainsi, l'effet renforçateur des nanoparticules est non seulement lié à leur facteur de forme, mais aussi aux interactions matrice – particule qui en résultent. En faisant abstraction de la géométrie du renfort, un facteur de forme de 500 assure un effet renforçateur équivalent à un composite à fibres longues.

En outre, lorsque leur fraction volumique est supérieure à une fraction volumique critique  $f_m$ , des interactions fortes entre renforts apparaissent [62].

Ces fortes interactions entre charges anisotropes peuvent expliquer l'amélioration globale des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites. D'un point de vue général, le facteur de forme est le paramètre pertinent pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Dans l'espoir d'une amélioration des propriétés mécaniques et barrières, des renforts fortement anisotropes sont préférés, plus particulièrement les structures lamellaires. Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt rigidité et résistance [64].

Du fait de leur très petite taille, des renforts de silice, sphériques, augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice [62].

### 3.2.1. Nanocomposites a matrice polymère

Les propriétés des matériaux composites sont très influencées par le degré de mélange entre la matrice organique et la phase inorganique. Cette dernière est, en général, une charge minérale.

Dans le cas des composites « classiques » de type fibreux, la taille des renforts conduit fréquemment à un endommagement critique prématuré sous sollicitation

mécanique qui provoque une fragilisation rapide du matériau et une opacification très préjudiciable pour des verres organiques [62].

Cela explique l'intérêt porté, ces dernières années, aux nanocomposites dans lesquels les deux phases (matrice polymère et charge minérale) sont combinées à une échelle nanométrique. Lorsque la dispersion est maîtrisée, les particules sont trop petites pour provoquer une opacification du matériau et cette dispersion, à une échelle fine des particules, limite fortement l'endommagement macroscopique du matériau.

Les premières études effectuées sur ces matériaux ont mis en évidence une amélioration globale des propriétés physiques et chimiques, et ce à faible taux de renforts. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche dans le monde concentrent leurs efforts sur l'élaboration de nouveaux systèmes polymères nanocomposites [62].

### 3.2.2. Les renforts plaquettaires

Les renforts de type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont, actuellement, les systèmes les plus étudiés. Cela s'explique par leur abondance et par le fait que la chimie de l'intercalation de ces matériaux a été largement étudiée.

Le renfort le plus couramment utilisé est l'argile, pour deux raisons : son abondance naturelle et son facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates).

L'obtention d'un nanocomposite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se retrouve dispersé dans la matrice. Dans ces conditions, on parle d'exfoliation [64].

L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple. La préparation d'un nanocomposite polymère/argile nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels ; il s'agit d'intercalation, puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation) [62].

### 3.2.3. Elaboration des nanocomposites polymère /argile

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (Figure 3.3).

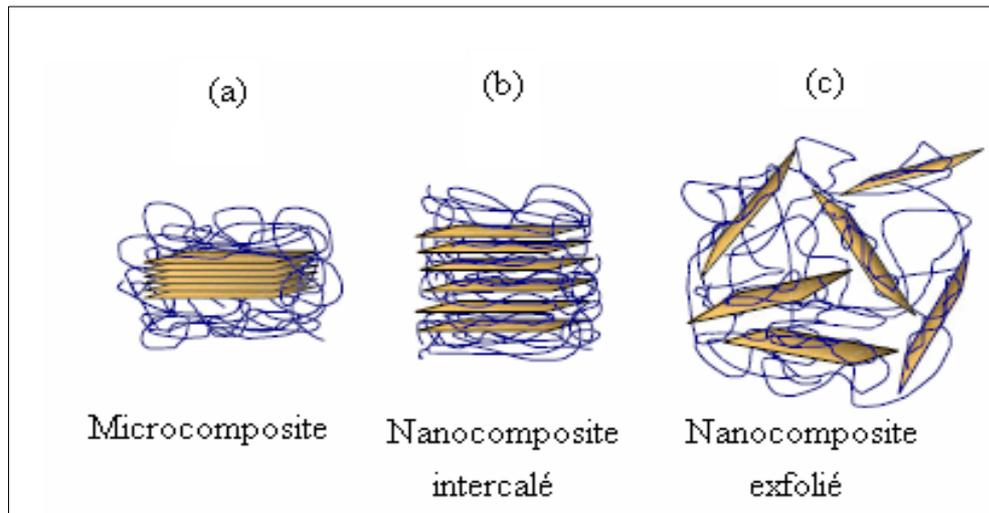


Figure 3.3 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère [65]

a) Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (Figure 3.3.a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

b) La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (Figure 3.3.b). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes.

Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on détermine une structure exfoliée ou délaminée (Figure 3.3.c).

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée [62, 64,66].

#### 3.2.4. Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. Trois principales voies d'élaboration peuvent être mises en avant : l'intercalation par voie solvant, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu.

➤ L'intercalation par voie solvant

Cette méthode consiste à mettre en solution le polymère et l'argile dans un solvant commun. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Les chaînes de polymère vont pouvoir s'adsorber sur les feuillets délamérés. Le solvant est alors éliminé, ce qui provoque un rassemblement dans des feuillets qui piègent les macromolécules (Figure 3.4). L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité [67].

L'utilisation de solvants organiques peut être envisagée ; WU et LERNER (1993) ont élaboré des nanocomposites à matrice PEO intercalés en dispersant de la Na-montmorillonite et de la Na-hectorite dans de l'acétonitrile. Une augmentation de l'espace interfoliaire de 0,98 nm à respectivement 1,36 nm et 1,71 nm est observée [62].

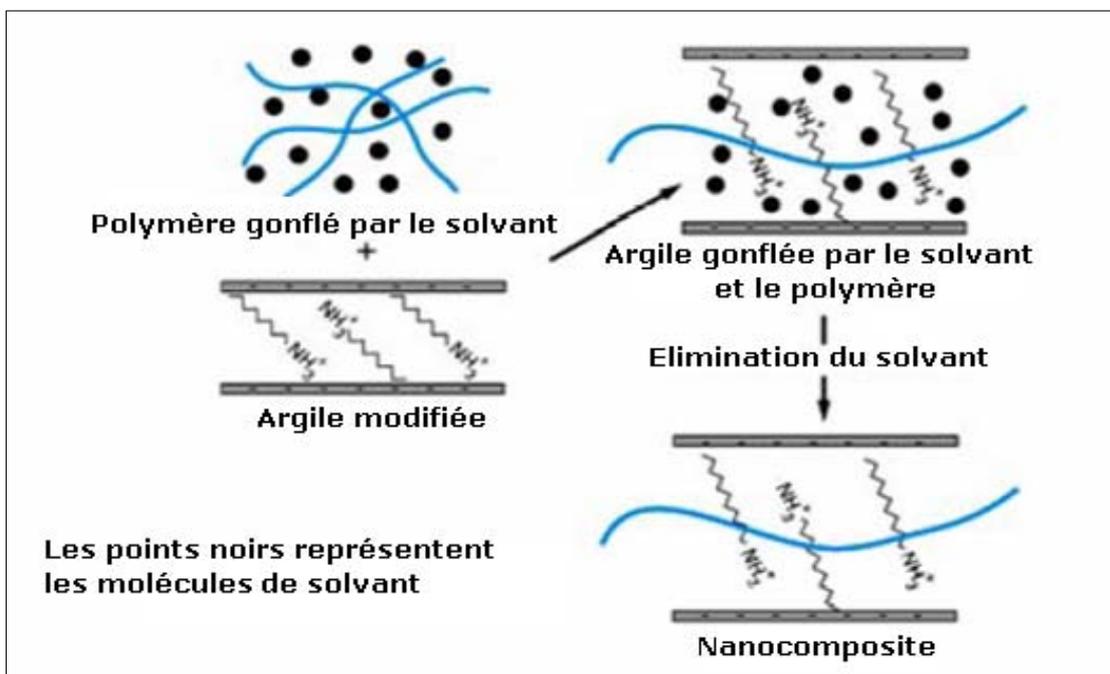


Figure 3.4 : Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [63].

➤ Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à mélanger l'argile organo-modifiée au monomère. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La réaction est ensuite amorcée par apport de chaleur, par rayonnement ou

par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur, ce qui permet de former directement le polymère entre les feuillets de silicate (Figure 3.5).

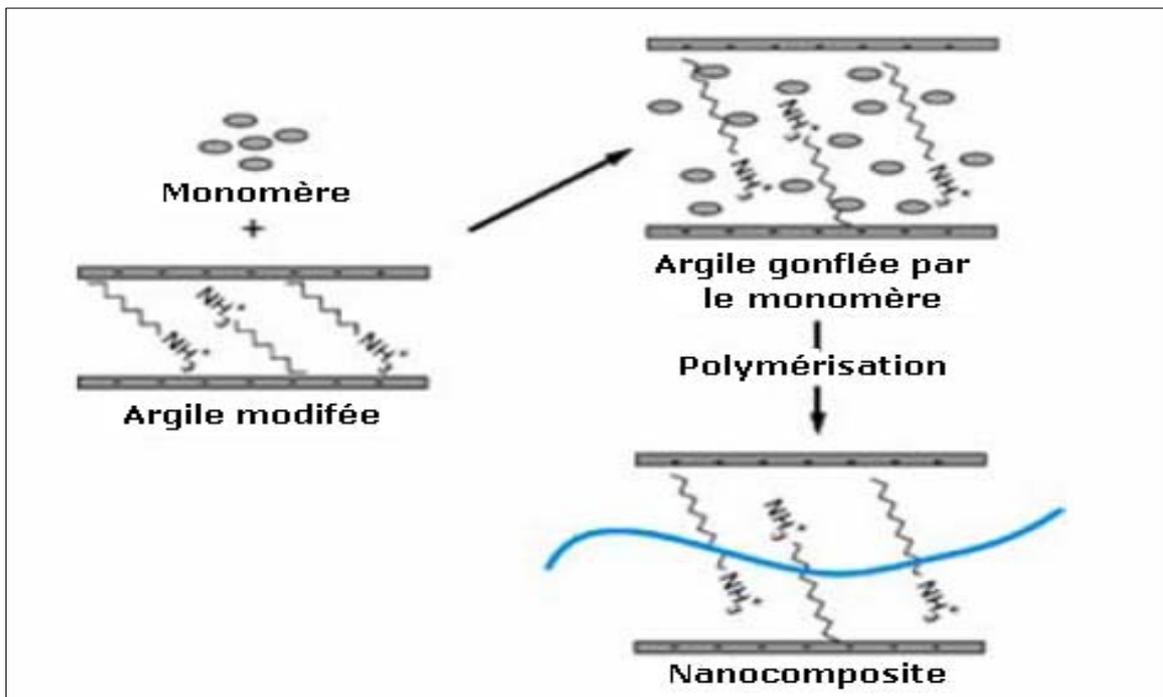


Figure 3.5 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [63].

➤ Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par VAIA *et al.* en 1993. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non.

Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (Figure 3.6) [63,64].

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en oeuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

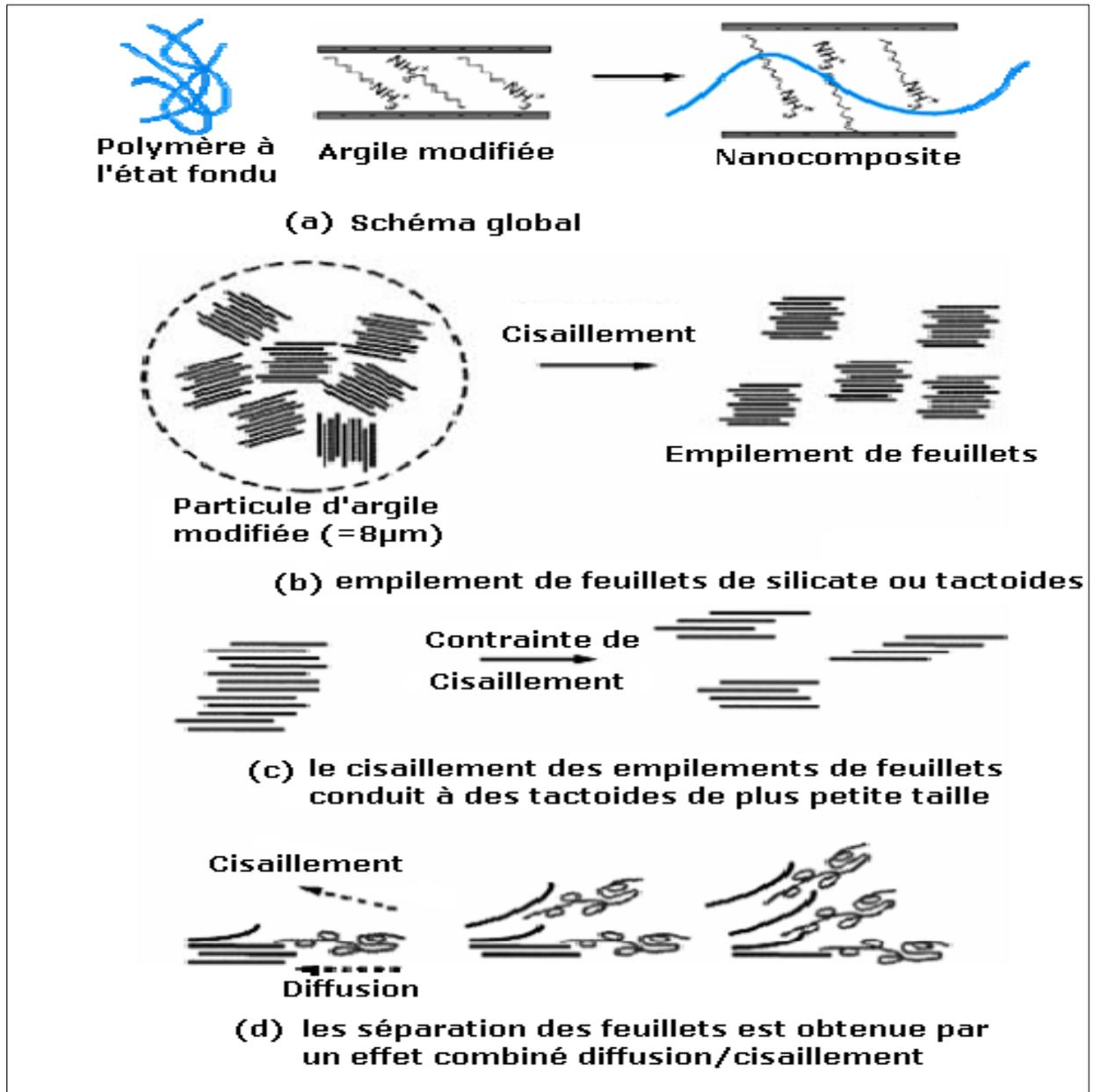


Figure 3.6 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [63].

### 3.2.5. Analyse des morphologies

Deux techniques sont principalement utilisées pour l'interprétation de la microstructure des nanocomposites lamellaires : la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET).

#### a) La diffraction des Rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (Figure 3.7).

En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg,  $2d_{001} \sin(\theta) = n\lambda$ , donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice.

En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière, de ce fait il n'y a plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour  $2\theta < 1^\circ$  soit quand  $d_{001} > 5 \text{ nm}$  [64].

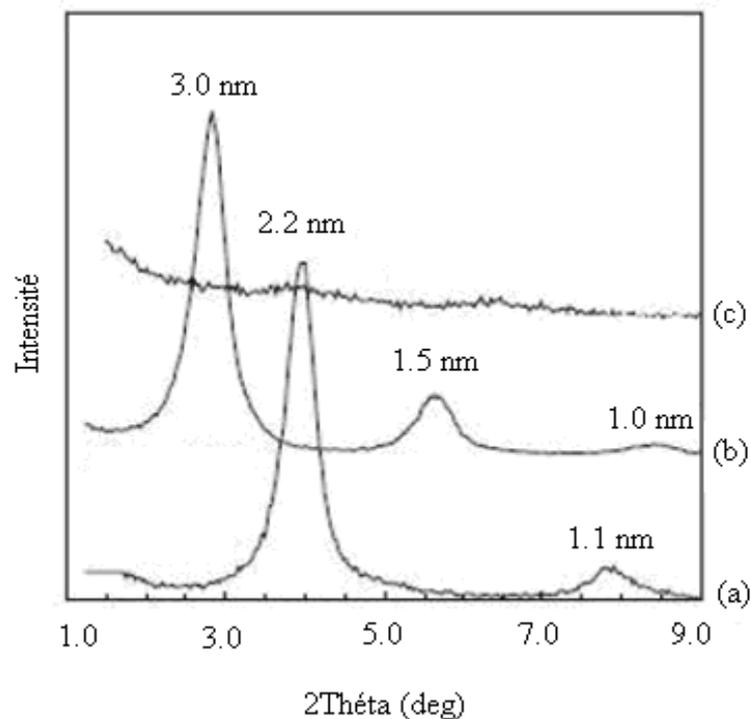


Figure 3.7 : Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X: (a) microstructure, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [67].

La diffraction des rayons X apparaît comme une technique rapide pour se renseigner sur la microstructure des nanocomposites. Il a cependant été montré que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [62]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction :

- Les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction. C'est le cas, par exemple lorsque la direction de périodicité des plaquettes est parallèle à l'axe faisceau - détecteur en diffraction en réflexion ou perpendiculaire à l'axe faisceau - détecteur en diffraction centrale,

- Trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- La distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Lorsqu'une distribution non homogène du surfactant apparaît ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire,
- Les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas est faible, le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission ou à balayage [62].

## CHAPITRE 4

### MATERIELS ET METHODES

#### 4.1. Extraction de l'amidon de la pomme de terre et calcul du rendement massique

Les pommes de terres, variété *Spunta*, ont été fournies par l'Institut Technique des Cultures Marechaire de Staouéli. La teneur en amidon (sec) de cette variété est de 75 % [11]. Les étapes de la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire sont résumées dans l'organigramme suivant :

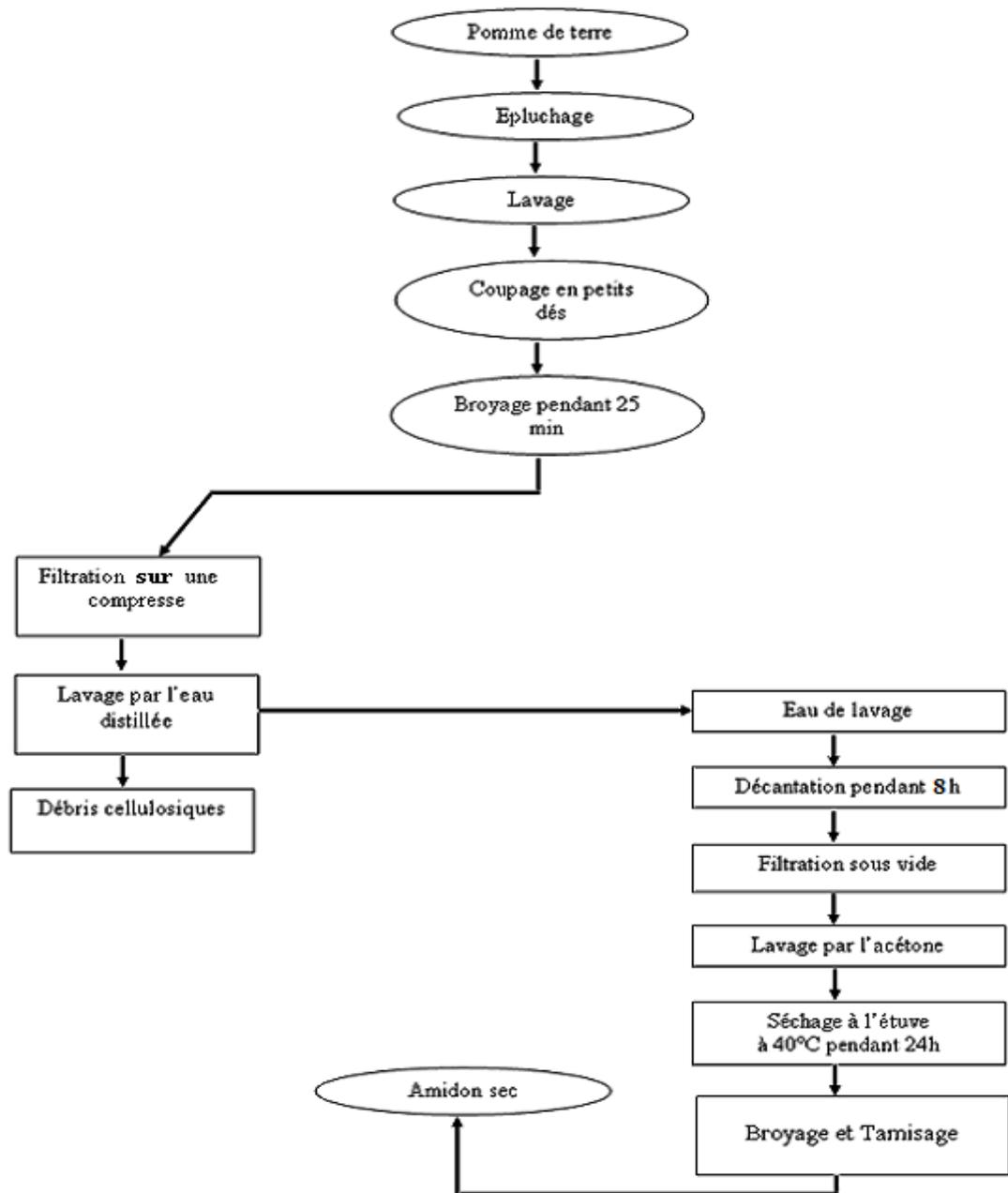


Figure 4.1: L'organigramme de la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire [68].

Le rendement massique de l'amidon extrait est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{m_A}{m_P} \times 100 \quad (4.1)$$

Avec :

R : le rendement massique de l'amidon extrait (%).

$m_A$  : masse de l'amidon sec extrait (g).

$m_P$  : masse de la pomme de terre (g).

## 4.2. Les modifications chimiques de l'amidon

### 4.2.1. La réticulation chimique de l'amidon par épichlorohydrine

La méthode de TARE et CHAUDHARI (1987) a été utilisée pour la préparation de l'amidon réticulé [20]:

100 g de l'amidon natif sec sont dispersés dans 150 mL d'eau distillée, auxquels sont ajoutés 1.5 g de chlorure de sodium et 5.5 ml d'épichlorohydrine goutte à goutte pendant 10 min sous agitation magnétique faible.

Une solution d'hydroxyde de potassium (6 g de KOH sont dispersée dans 40 ml d'eau distillée) est ensuite ajoutée doucement pendant 30 min. 50 ml d'eau ionisée et 2 ml d'épichlorohydrine sont ajoutées au mélange précédent et laissés sous agitation magnétique durant 18 heures à la température ambiante.

La solution est filtrée dans un papier filtre (Wattmen n°41), lavée par l'eau distillée puis séchée à l'étuve à une température égale à 40°C pendant 24 heures. Le solide obtenu est broyé puis tamisé à l'aide d'un tamis à mailles carrée de 0.315 mm de coté.

### 4.2.2. La réticulation chimique de l'amidon suivie d'une carboxyméthylation

La méthode de YAN-XIAO CHEN (2006) et KITTIPONGPATNA (2006) a été utilisée pour la préparation de l'amidon réticulé carboxyméthylé dans une solution aqueuse [36,26]:

Dans un erlenmeyer, 50 g d'amidon réticulé chimiquement par l'épichlorohydrine sont dispersés dans 200 ml d'isopropanol. On ajoute à cette solution 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium (40% v/v) sous une faible agitation. Ensuite, 15 g d'acide

chloroacétique sont ajoutés au mélange et laissés sous agitation magnétique pendant 120 min à une température égale à 50°C.

La réaction est stoppée en neutralisant le pH avec une solution d'acide acétique glacial (0.1N).

Après refroidissement, le mélange est filtré puis lavé plusieurs fois avec le méthanol (80 %) jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures et à la fin par 100ml de méthanol (100 %) puis séché à l'étuve à une température égale à 40°C pendant 24 heures.

#### 4.2.2.1. Détermination de la teneur en groupement carboxyméthyle

La teneur en groupement carboxyméthyle est déterminée par la méthode de titrimétrie [26] :

Une masse de 2 g d'amidon réticulé carboxyméthylé est dispersée dans 25 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (0.5M). Le mélange est laissé sous une agitation magnétique pendant 30 minutes. Cette agitation permet de libérer le groupement carboxylique dans le milieu acide. Le mélange est filtré puis lavé par 100 ml d'eau distillée et le solide obtenu est redispersé dans 300 mL d'eau distillée et chauffé dans un bain d'eau à une température égale à 100°C pendant 15 minutes. A ce mélange gélatinisé, on ajoute 300 ml d'eau ionisée et on titre la solution par la solution de NaOH (0.1M). Le point de titration est déterminé par pH mètre (pH = 8.3).

Un essai témoin de l'amidon natif est réalisé parallèlement à cette expérience.

Le pourcentage de la teneur en groupement carboxyméthyle (W) est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$W = -CH_2COOH \text{ (\%)} = \left( \frac{V_1}{m_1} - \frac{V_0}{m_0} \right) \times C \times 0.059 \times 100 \quad (4.2)$$

Avec :

$V_0$  : volume titré de NaOH de l'amidon natif en ml.

$V_1$  : volume titré de NaOH de l'amidon réticulé carboxyméthylé en ml.

$m_0$  : masse de l'échantillon en g.

$m_1$  : masse de l'amidon natif en g.

C : concentration de NaOH en mol.L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2.2. Détermination de degré de substitution (DS)

L'amidon réticulé carboxyméthylé peut être caractérisé par son degré de substitution (DS), qui correspond au nombre en groupements carboxyméthyle remplaçant les groupements hydroxyles dans les unités glucidiques. Le degré de substitution est défini comme le nombre moyen de sites par unité de glucose possédant un groupement substitué (WHISTLER et DANIEL, 1995).

Le DS est calculé selon l'expression suivante [26] :

$$DS = \frac{(162 \times W)}{(5900 - (58 \times W))} \quad (4.3)$$

Avec :

W : pourcentage de la teneur en groupement carboxyméthyle.

#### 4.2.3. La cationisation de l'amidon

##### 4.2.3.1. Préparation de l'amidon cationique

La méthode de KAKI et *al.* (2001) a été utilisée pour la préparation de l'amidon cationique [69] :

Dans un erlenmeyer, sont introduits 10 g d'amidon natif sec, 20 ml d'eau distillée, 6 g de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 1.23 g de hydroxyde de sodium (NaOH) et 3 ml d'eau distillée. L'ensemble est placé sous agitation magnétique douce à une température égale à 30°C. Dans un autre erlenmeyer, 6.04 g d'agent cationique (N-benzyl-N,N-diméthyl-N-[4-(1,1,3,3-tetraméthyl-butyl)-phénoxyathoxyathyl]-ammoniumchlorid (C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>ClNO<sub>2</sub>)) sont dispersés dans 23 ml d'eau distillée puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique moyenne durant 23 heures à une température égale à 40°C.

On mélange les 02 solutions préparées précédemment et 140 ml d'eau distillée sont ajoutés au mélange. La solution est mise sous agitation douce pendant 30 min.

L'agitation est stoppée puis 240 ml d'éthanol absolu sont additionnés. Le précipité d'amidon formé est filtré puis lavé 03 fois par 200 ml d'éthanol à 50 % ensuite par 200 ml d'éthanol à 50 % et 1ml d'acide chlorhydrique (1N) et à la fin par 100 ml d'éthanol à 100 %.

Le produit final est séché à l'étuve à une température égale à 40°C pendant 48 heures.

#### 4.2.3.2. Détermination du degré de substitution

Le degré de substitution en groupement cationique dans l'amidon cationique est calculé selon l'équation de HEINZE et *al.* (2004) [70] :

$$DS = \frac{(162 \cdot 15 \times \% \text{ Azote} )}{(1401 - (154 \cdot 64 \times \% \text{ Azote} ))} \quad (4.4)$$

Le pourcentage en azote dans l'amidon cationique est déterminé par la méthode de KJELDAHL [70].

#### 4.3. Purification de la bentonite

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposés de préparer une suspension argileuse afin de débarrasser des impuretés cristallines tels que le quartz, le feldspath, la calcite afin de la rendre homo ionique (cations échangeables sodique).

La plupart des travaux répertoriés dans la littérature utilisent des argiles sodiques car elles sont facilement échangeables par d'autres espèces cationiques.

L'argile que nous avons utilisée est de la bentonite riche en montmorillonite et provient du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche [60].

Sont dispersés 400 g de bentonite dans 4 L d'eau distillée et sont mis en agitation (agitateur mécanique) pendant 8 heures.

Après 8 heures de décantation, le surnageant est récupéré et remplacé par une solution de chlorure de sodium (1N). Le mélange est mis à une forte agitation pendant de 4 heures, après 8 h de décantation le surnageant est remplacé par le même volume de NaCl (1N). Cette opération est répétée 4 fois.

Pour éliminer l'excès de NaCl, plusieurs lavages à l'eau distillée sont réalisés, toujours en remplaçant le surnageant par le même volume jusqu'à ce que les particules d'argile ne décantent pas. Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 µm se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn.

Cependant le lavage n'est pas suffisant, alors pour assurer cette élimination on procède à une séparation par centrifugation à grande vitesse (4000 tr/min) après siphonage.

Après centrifugation, les fractions argileuses récupérées sont mises dans des sachets d'acétate de cellulose arranger en sac. Ces derniers sont émergés dans l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures.

L'eau est alors éliminée par chauffage à une température égale à 40°C pendant 72 heures et le solide obtenu est broyé puis tamisé à travers un tamis à mailles carrées de dimension 0.315 mm.

#### 4.4. Elaboration des composites à base d'amidon modifié et montmorillonite sodique

Le principe est basé sur l'échange cationique entre la montmorillonite sodique et l'amidon cationique déjà préparé.

L'intercalation consiste à mettre en contact la suspension argileuse avec les chaînes d'amidon cationique ou l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé en solution aqueuse.

Le mode opératoire de la préparation d'un composite à base d'un polymère et d'argile a été décrit par BIQIONG CHEN (2005) [71].

3 g de Na-montmorillonite sont dispersés dans 135 ml d'eau distillée, une solution d'amidon cationique (3 g d'amidon cationique ou d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé sont dispersés dans 15 ml d'eau distillée) est ajoutée doucement à la solution précédente. Le mélange est agité fortement à l'aide d'un agitateur mécanique.

Après 30 min, ce dernier est laissé sous une forte agitation à une température égale à 40°C durant 1 heure.

Après refroidissement à la température ambiante, le complexe obtenu est filtré sous vide et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée ensuite le solide récupéré est séché à l'étuve à une température égale à 60°C pendant 48 heures.

Après broyage et tamisage, le produit final est séché à la température de 105°C durant 1 heure.

#### 4.5. Les méthodes de caractérisation de l'amidon et ses dérivés et de la montmorillonite sodique

##### 4.5.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformé de Fourier de marque (IRTF-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  $\text{cm}^{-1}$ .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1mg de produit à étudier 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.

#### 4.5.2. Analyse par diffraction des rayons X

La DRX nous permet d'évaluer la cristallinité des argiles et notamment l'écartement des feuillets, avant et après couplage avec l'amidon cationique. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité  $d_{001}$  qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Dans le cas du nanocomposite, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète. Un déplacement de la réflexion (001) vers les bas angles signifie que le système est intercalé. Par ailleurs, dans le cas où cette réflexion (001) n'est plus visible, le système est supposé exfolié, soit parce que la distance est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Il devient alors nécessaire d'avoir recours, de façon complémentaire, à la microscopie électronique en transmission.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre (marque PHILIPS) piloté par un microordinateur doté du logiciel X'pert Data Collector. Les échantillons à analyser sont finement broyés et la plage  $2\theta$  balayée est de 2 à 70°.

#### 4.5.3. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'observer la structure des nanocomposites à l'échelle du nanomètre. Elle permet de compléter les informations obtenues par la diffraction de rayons X en nous renseignant sur la morphologie externe des argiles avant et après modification chimique et des différents échantillons de composites préparés. Nous avons observés les changements de surface externes des composites : Amidon cationique/Na-montmorillonite et Amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite grâce à un MEB environnemental ESEM de la série XL 30 au niveau du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

#### 4.6. Stabilité des composites dans une solution aqueuse

Dans cette partie qui concerne l'étude de la stabilité des composites à base d'amidon cationique et Na- montmorillonite dans l'eau, nous nous sommes intéressées à l'examen des spectres IRTF et des images de MEB avant et après agitation de ce composite pendant 2h et 24 heures dans l'eau.

La méthode consiste à placer, dans un erlenmeyer de 250 ml une masse de 1g de composite (composite à base d'amidon cationique/Na-montmorillonite ou composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite) qui sont dispersées dans 100 ml d'eau distillée. Ce mélange est agité (agitation magnétique) pendant 2 et/ou 24 heures.

La solution est filtrée et le solide est récupéré puis séché à l'étuve à température égale à 50°C pendant 24 heures. Le solide obtenu est analysé par la spectrophotométrie IRTF et par MEB.

#### 4.7. Cinétiques de la fixation du cadmium sur les différents types de matériaux

Le but de cette partie du travail est d'évaluer les capacités de rétention du cadmium par les différents produits synthétisés. Notre choix est porté sur le cadmium, vu son caractère nocif pour l'environnement et susceptible de polluer les eaux.

Le produit utilisé pour nos expériences est le  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . Les concentrations choisies sont 0.5, 1 et 2  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ .

Les cinétiques à fixation de cadmium permettent de déterminer les temps d'équilibre et sont effectuées de la manière suivante :

Dans une série d'erlenmeyers de 250 ml, est introduite une masse de 0,05 g de : amidon natif, amidon réticulé carboxyméthylé, Na-montmorillonite, composite à base d'amidon cationique/Na-montmorillonite ou composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite) à lesquelles 50 ml d'une solution de cadmium sont ajoutés.

Les valeurs de la concentration initiale en cadmium considérés varient de 0.5 à 2  $\text{mg.L}^{-1}$ . Le pH de la solution est fixé à 6, il est ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique (0,1N) ou par l'hydroxyde de sodium (0.1N). Les erlenmeyers sont placés sous agitation magnétique à température ambiante environ 18°C, à des intervalles de temps régulier de 15, 30 à 240

min, après ces temps les solutions sont filtrées sur papier filtre (0.45  $\mu\text{m}$  de porosité) et le filtrat est analysé par spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme de série M GE600371 v1, 14 à la longueur d'onde 228.8 nm.

La quantité de cadmium retenue est déterminée par la formule suivante :

$$Q_r = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (4.5)$$

Avec

$C_0$  : concentration initiale en cadmium ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

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

$m$  : masse de support de fixation en g.

$Q_r$  : quantité de cadmium retenue par gramme de matériau de fixation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$V$  : volume de l'échantillon égale à 50 ml.

## CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 5.1. Rendement massique d'extraction

Le rendement massique de l'amidon sec extrait de la pomme de terre qu'on a trouvé est égal à 11.16% [68]. Ce rendement d'extraction est relativement faible. Pour cela, une optimisation du procédé d'extraction de l'amidon par la méthode des plans d'expériences a été établie par KORICHE (2006) et a conduit 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 devient égal à 25,92 % en matière sèche [11].

### 5.2. Caractérisation de l'amidon et ses dérivés et de la montmorillonite sodique

#### 5.2.1. Détermination de degré de substitution (DS) de l'amidon réticulé carboxyméthylé et de l'amidon cationique

- a) Le pourcentage de la teneur en groupement carboxyméthyle (W) est déterminé à l'aide de la méthode de titrimétrie de CHEN et *al.* (2006) comme indiqué dans le chapitre 4, le résultat obtenu est :

$$W = -\text{CH}_2\text{COOH} \% = 4.86 \%$$

Ce pourcentage permet de déterminer le degré de substitution en groupement carboxyméthyle de l'amidon réticulé carboxyméthylé en utilisant la formule présentée dans le chapitre précédent.

Le résultat obtenu est de 0.14, cette valeur est élevée par rapport au résultat obtenu par KIM et *al.* (1999) qui ont trouvé un degré de substitution en groupement carboxyméthyle de l'amidon réticulé carboxyméthylé variable entre 0.02 et 0.08 [38].

Par contre cette valeur (DS = 0.14) est comparable au résultat de CHEN et *al.* (2006) qui ont montré un degré de substitution en groupement carboxyméthyle de l'amidon réticulé carboxyméthylé égal à 0.12 [26].

La réticulation chimique suivi d'une carboxyméthylation conduit à un produit moins soluble dans l'eau.

b) Le degré de substitution de l'amidon cationique cité dans la littérature est généralement inférieur ou égal à 3 [34]. KAKI *et al.* (2001) ont indiqué un DS en groupement cationique égal à 0.11 [20]. WANG *et al.* (2006) et YUAN KUO *et al.* (2007) ont trouvé respectivement des degrés de substitution en groupement cationique égaux à 0.3 [72] et à 0.0075 et 0.1215 [25]. De plus GINBERT *et al.* (2008) ont enregistré une valeur de DS égale à 0.81 [73]. Le résultat obtenu montre une valeur égale à 0.08 donc ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par KAKI *et al.* (2001) et ceux obtenus par YUAN KUO *et al.* (2007).

### 5.2.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier

#### a) Spectre IR de l'amidon natif et modifié

Les spectres IRTF de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre et de l'amidon modifié présentés dans la Figure 5.1, révèlent les bandes spécifiques des différents groupements fonctionnels et confirment les résultats obtenus par : KWEON (2001); YOUMING *et al.* (2002); FANG (2002); JIHUAI (2003); PAL (2005); KORICHE (2006); JINGLI (2006); PI-XIN *et al.* (2009) [27, 74, 75, 76, 25, 11, 77, 78].

- La bande qui s'étale entre 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  présente une bande moyenne à 3402.2  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a), (b), (c), (d) et (e)) qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucoses des chaînes d'amylose et d'amylopectine [74].
- La bande située à 2927.7  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) correspond aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison C-H de groupement  $-\text{CH}_2$  [11].
- Un pic de chélation intense vers 2360.7  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) à cause des liaisons d'hydrogène présentes entre les groupements hydroxyyles [11].
- Les bandes localisées à 1723.1  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (e)) et 1608.5  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (c)) correspondent respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison  $-\text{C}=\text{O}$  de groupement carboxyméthyle [27] et aux vibrations d'élongation de groupement carbonyle  $-\text{CH}_2\text{COO}^-$  [77].
- La bande située à 1654.8  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) correspond aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau présente dans l'amidon [11].
- Les bandes à 1404.1  $\text{cm}^{-1}$ , 1478.6  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (d)) et 1472.4  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (e)) correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-N [25, 77, 78].

- La bande localisée à  $1377.1 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) correspond aux vibrations de déformation de la liaison C–H du  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  [74].
- Les bandes à  $1157.2 \text{ cm}^{-1}$  et  $1022.2 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (b)) correspondent respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison –C–O–C et de la liaison – $\text{CH}_2$ –O–CH– [75].
- La bande centrée vers  $987.5 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) correspond aux vibrations de déformation hors plan de la liaison C–H [75].
- Des pics de chélation intense à  $574.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $524.6 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (a)) correspondent aux vibrations de valence du groupement –OH [76].

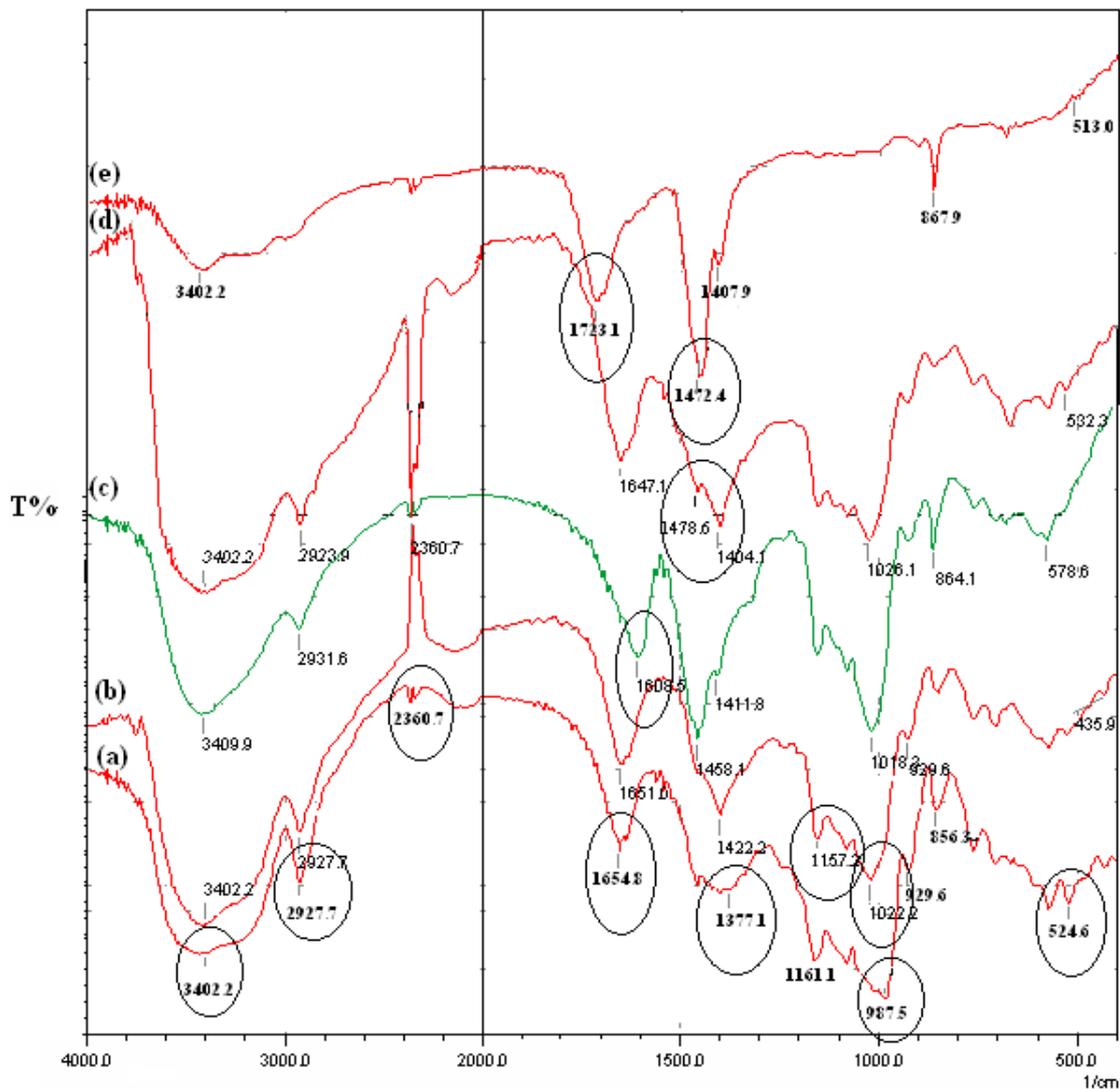


Figure 5.1 : Spectres IR de l'amidon natif (a), (b) amidon réticulé, (c) amidon réticulé carboxyméthylé, (d) amidon cationique et (e) amidon réticulé cationique carboxyméthylé.

La comparaison de 02 spectres IR de l'amidon natif et l'amidon réticulé carboxyméthylé (Figure 5.1 (a), (c)) confirme l'introduction d'un groupement

carboxyméthyle et l'apparition des bandes caractéristiques localisées à  $1478.6 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (d)) et  $1472.4 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (e)) montre la bonne cationisation des chaînes polysaccharidiques.

En plus, la diminution de l'intensité de la bande localisée à  $3402.2 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1 (e)) qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles signifie que la majorité des groupements OH des unités du glucose ont réagi suite à la réticulation, la cationisation et la carboxyméthylation.

#### b) Spectre IR de la montmorillonite

L'étude comparative des spectres IRTF des deux montmorillonites brute et purifiée représentés sur la Figure 5.2, montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse et les impureté cristallines.

Les plus importantes liaisons rencontrées dans la structure des argiles bentonitiques sont de type Si-O, Si-O-M, M-OH (M = Al, Mg, Fe) ainsi que les groupement OH [55]. Les bandes d'absorption caractéristique sont présentés comme suit (BOURAS (2003), IDDIR (2006) [57, 79]) :

- La bande située à  $3629.8 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.2 (a),(b)) correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles -OH de la couche octaédrique [57].
- Les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O de la liaison -OH sont caractérisées par la bande à  $3448.5 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.2 (b)) [79].
- La bande centrée à  $1639.4 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.2 (a), (b)) correspond aux vibrations de déformation de la liaison -H-OH Correspondent aux molécules d'eaux adsorbées entre les feuillets [57, 79].
- Les bandes localisées à  $1033.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $914.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $528.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $466.7 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.2 (b)) correspondent respectivement aux vibrations de valence de la liaison -Si-O [57], aux vibrations de valence de la liaison -Al<sup>VI</sup>-OH [79], aux vibrations de déformation de la liaison -Si -O -Al<sup>VI</sup> [57] et aux vibrations de déformation de la liaison -Si -O -Mg<sup>VI</sup> [57].

D'après la figure 5.2 (a) et (b), on remarque la disparition de pic localisé à  $2371.6 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de Na-montmorillonite qui correspond aux vibrations de valence et de déformation des impuretés cristallines [79]. Cette disparition de pic est du à la purification de la bentonite brute par NaCl.

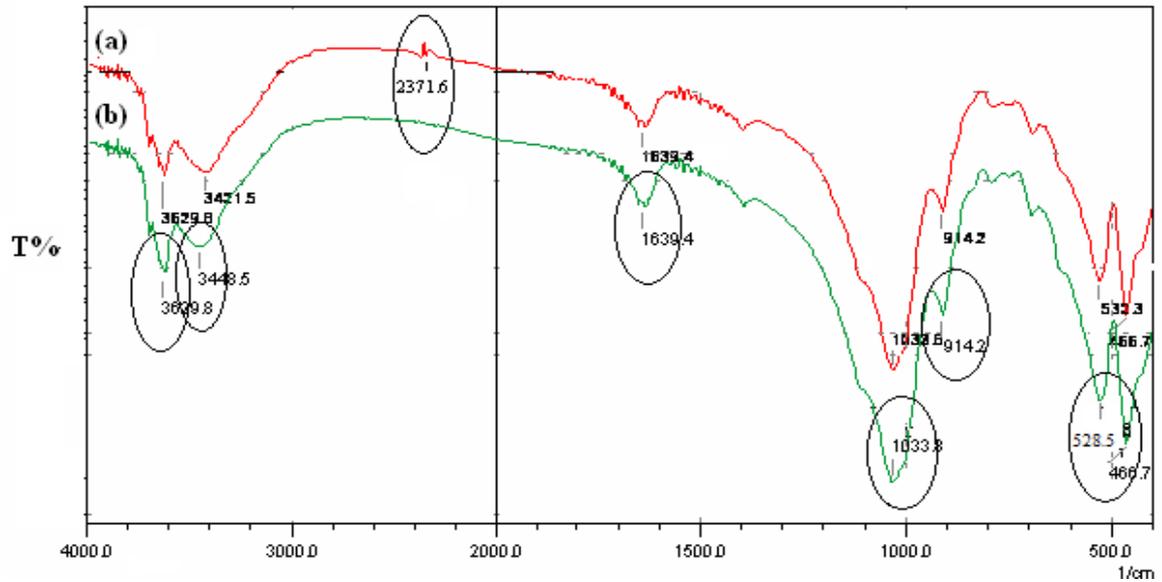


Figure 5.2: Spectres IR de la bentonite brute (a) et de la Na- montmorillonite (b).

c) Spectre IR des composites à base d'amidon modifié et montmorillonite sodique  
 La figure (5.3 (c)) donne le spectre IRTF du mélange amidon cationique /Na- montmorillonite.

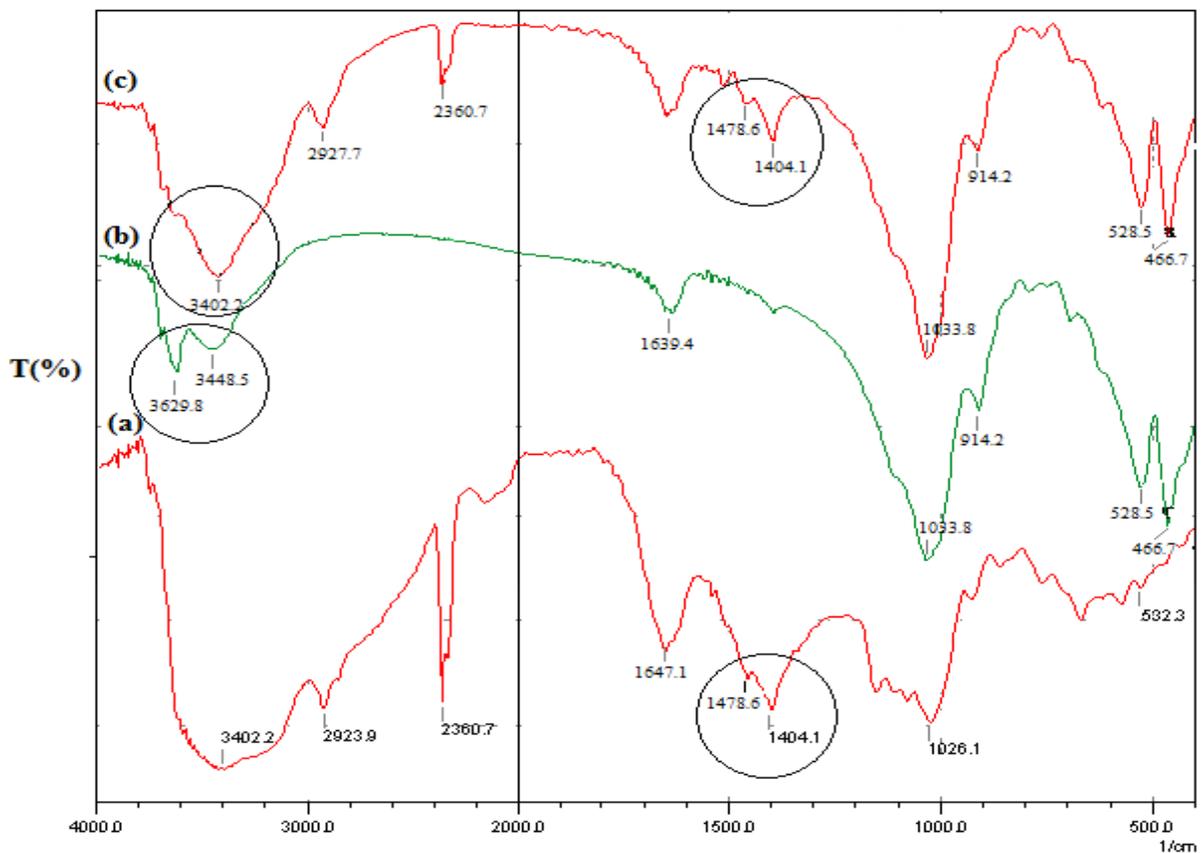


Figure 5.3: Spectres IR de l'amidon cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite à base d'amidon cationique et Na-montmorillonite.

Le composite amidon cationique/Na-montmorillonite présente les principales bandes caractéristiques de 02 composés (amidon cationique (figure 5.3 (a)) et Na-montmorillonite (figure 5.3 (b)). Néanmoins on remarque :

- Une disparition de la bande à  $3629.8 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique caractérisant la montmorillonite sodique.
- Un pic d'absorption à  $3448.5 \text{ cm}^{-1}$  dans la bentonite sodique est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite. Ce pic a disparu dans le composite amidon cationique/Na-montmorillonite, il est donc conclu que le caractère hydrophobe de l'amidon a permis d'expulser l'eau adsorbée présente entre les galeries mais sans influencer sur l'eau de constitution du réseau cristallin de la montmorillonite [62].
- Parallèlement est notée l'apparition d'un pic intense à  $1478.6 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C–N du groupement cationique (figure (5.3 (c)) ; ce qui laisse supposer le bon couplage des 02 matériaux et la bonne intercalation des chaînes cationiques d'amidon dans l'espace des couches octaédriques de la montmorillonite sodique.

La figure (5.4 (c)) donne le spectre IRTF du mélange amidon réticulé cationique carboxyméthylé /Na-montmorillonite.

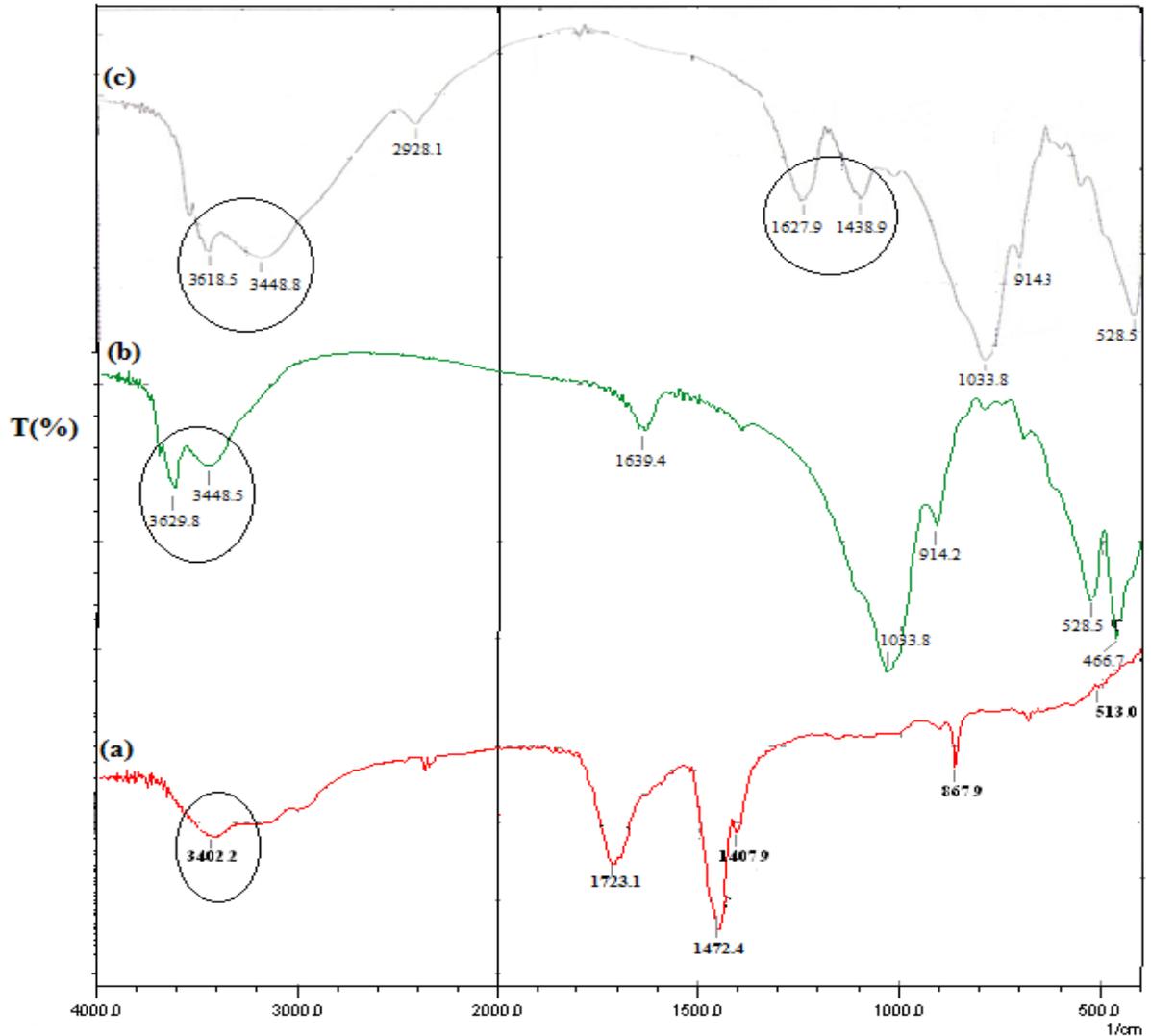


Figure 5.4: Spectres IR de l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé (a), (b) Na-montmorillonite et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na-montmorillonite.

L'examen de spectre IRTF du composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na-montmorillonite (Figure 5.4 (c)) fait apparaître:

→ Une disparition de la bande à  $3404.2 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucoses des chaînes d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé. Par contre, la présence des bandes à  $3618.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $3448.5 \text{ cm}^{-1}$  démontrent respectivement des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de la couche octaédrique et de la déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets de la montmorillonite.

Ce spectre IRTF confirme aussi l'insertion des chaînes cationiques de l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé dans les feuillets de la Na-montmorillonite. Il montre en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'adsorption localisées à  $1627.9\text{ cm}^{-1}$  et  $1438.9\text{ cm}^{-1}$ .

Cette caractérisation des différents produits par IRTF est suivie par des analyses aux diffractions RX.

### 5.2.3. Etude par diffraction de rayons X (DRX)

#### a) DRX des amidons modifiés

Les diagrammes de Diffraction des Rayons X des différents produits considérés (Figure 5.5) sont caractéristiques d'une structure semi-cristalline de type B [80]. Le pic de diffraction caractéristique de cette structure semi-cristalline apparaît à  $2\theta = 17.27^\circ$ .

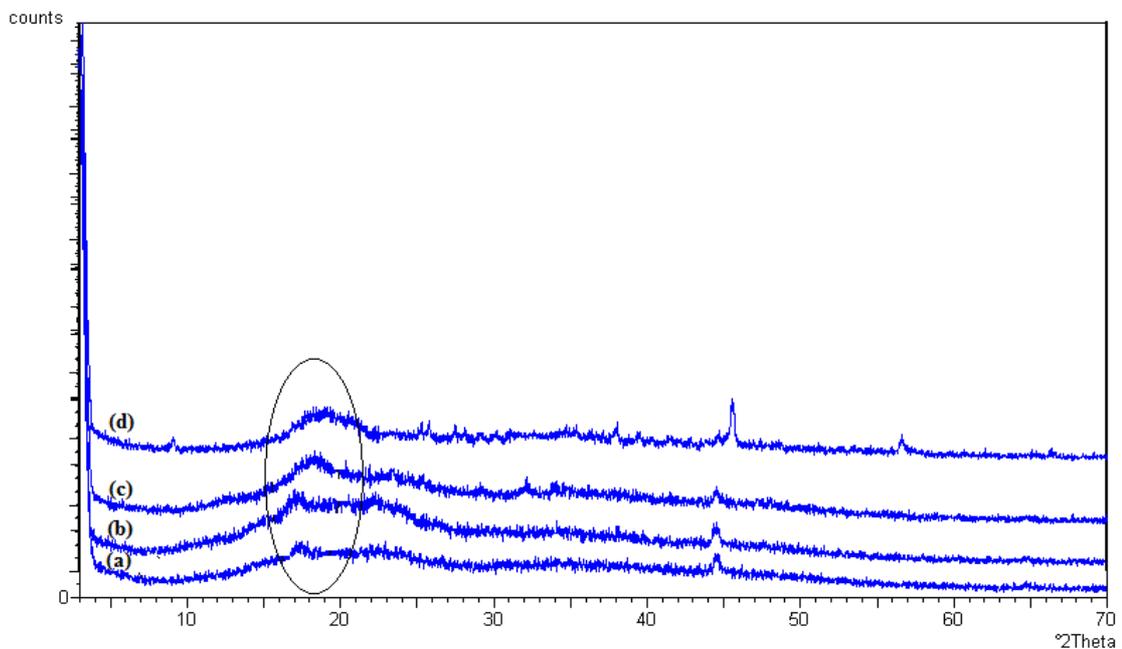


Figure 5.5: Diffractogrammes de l'amidon réticulé (a), (b) amidon réticulé carboxyméthylé, (c) amidon cationique et (d) amidon réticulé cationique carboxyméthylé.

Les spectres DRX de cette figure gardent leur structure semi-cristalline (pic localisé à  $2\theta = 17.27^\circ$ ). Nous pouvons cependant constater une légère influence de l'effet de la substitution en groupement carboxyméthyle ( $DS = 0.14$ ) et l'effet de la substitution en groupement cationique ( $DS = 0.08$ ) sur la structure cristalline de l'amidon réticulé carboxyméthylé, l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et

l'amidon cationique. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par ORNANONG et *al.* (2006) et WAN-YUAN et *al.* (2007) [33].

b) DRX de la montmorillonite

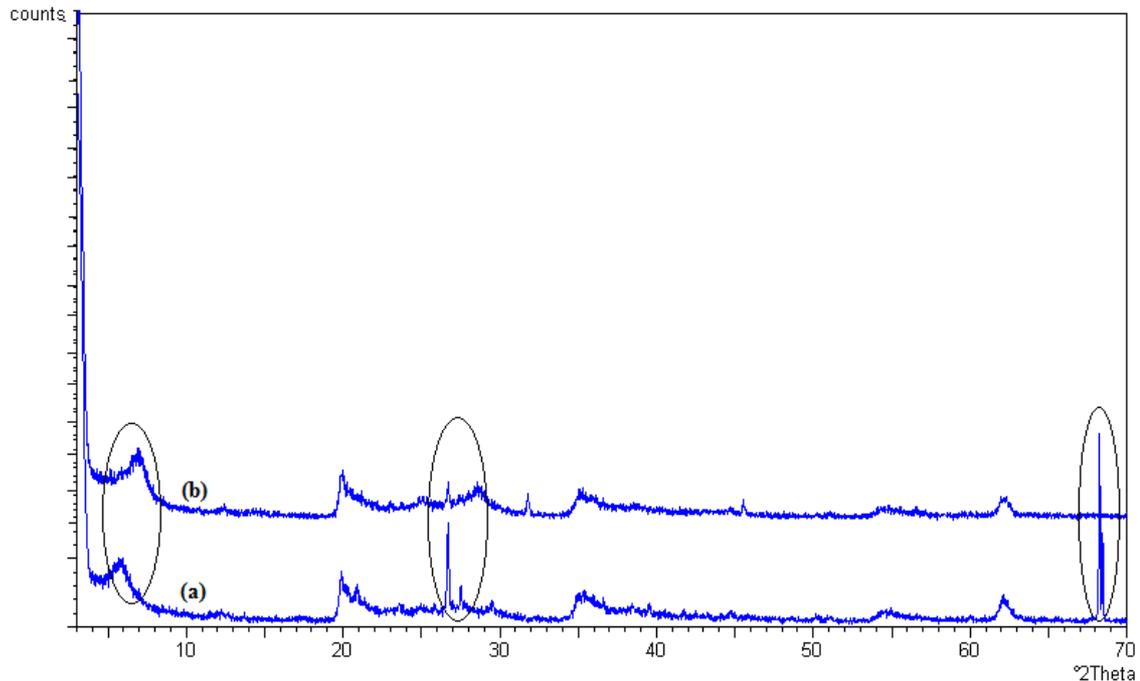


Figure 5.6: Diffractogrammes de la bentonite brute (a) et de la Na- montmorillonite (b).

L'étude comparative des spectres DRX (Figure 5.6) de la bentonite brute et purifiée, a montré ce qui suit :

- Le pic localisé à  $2\theta = 19.87^\circ$  de la bentonite brute peut être dû à la présence d'une phase argileuse comme l'illite, d'autre part, l'impureté cristalline la plus importante est le quartz qui est caractérisé par 02 pics situés à  $2\theta = 20.95^\circ$  et  $2\theta = 26.68^\circ$  (figure 5.6 (a)) correspondent à des distances basales  $d_{001} = 4.23\text{\AA}$  et  $d_{001} = 3.33\text{\AA}$  respectivement, le deuxième pic est le plus intense [81].
- Une diminution de certains raies caractéristiques des phases cristallines sous formes d'impuretés dans le diffractogramme de la montmorillonite sodique (figure (5.6 (b)), particulièrement celle du quartz située à  $2\theta = 26.74^\circ$  correspond à la distance basale  $d_{001} = 3.33\text{\AA}$  [57].
- De plus, le pic relatif à la montmorillonite traitée apparaît à  $2\theta = 7.01^\circ$ , ce qui correspond à une distance basale de  $d_{001} = 12.58\text{\AA}$ , celle-ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfoliaire [81].

c) DRX des composites à base d'amidon modifié et montmorillonite sodique

Les diagrammes de Diffraction des Rayons X de l'amidon cationique, Na-montmorillonite et composite amidon cationique /Na- montmorillonite sont présentés dans la figure 5.7.

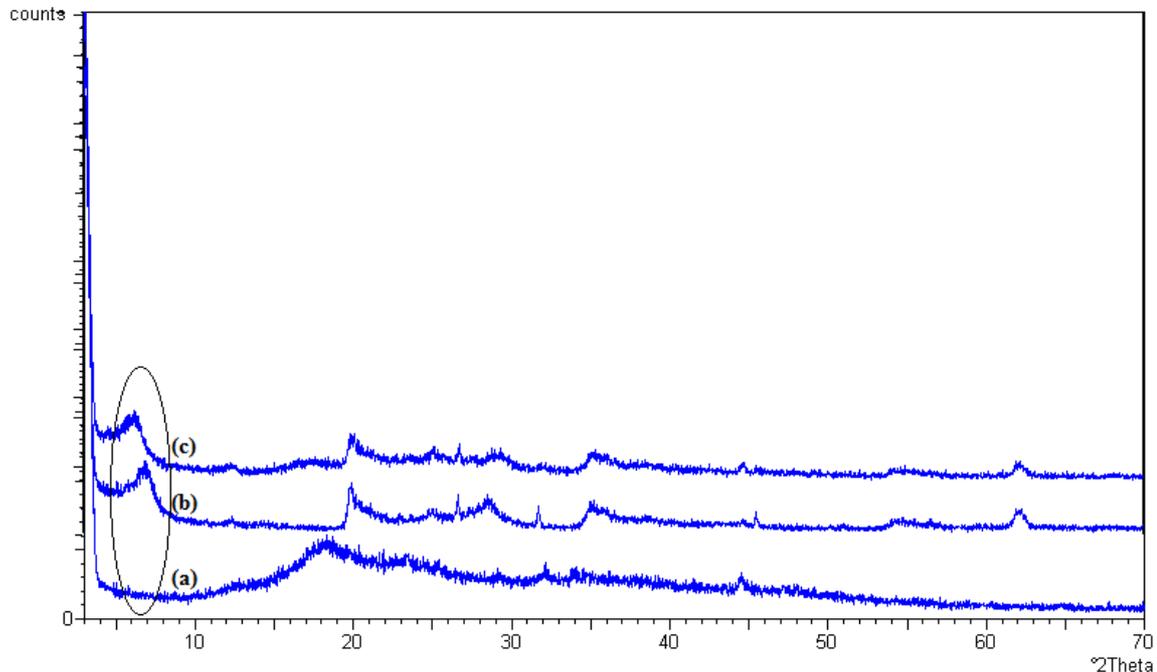


Figure 5.7 : Diffractogrammes de l'amidon cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite amidon cationique /Na- montmorillonite.

D'après les spectres DRX présentés sur cette figure, nous remarquons que la structure de l'argile est préservée dans le spectre (c) (composite amidon cationique/ Na-montmorillonite) puisque les deux diffractogrammes (b) et (c) sont similaires.

L'augmentation de la distance interfoliaire de 12.58Å pour la montmorillonite sodique à 14.09Å pour le composite amidon cationique/ Na- montmorillonite dans la région entre  $2\theta = 6.26^\circ$  à  $7.01^\circ$ , confirme l'intercalation des chaînes cationique de l'amidon dans l'espace interfoliaire de l'argile occupé initialement par les ions sodium. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par HUSKIC et *al.* (2008) [82].

La figure 5.8 donne les différents spectres DRX de l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé, de la Na-montmorillonite et de composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na- montmorillonite.

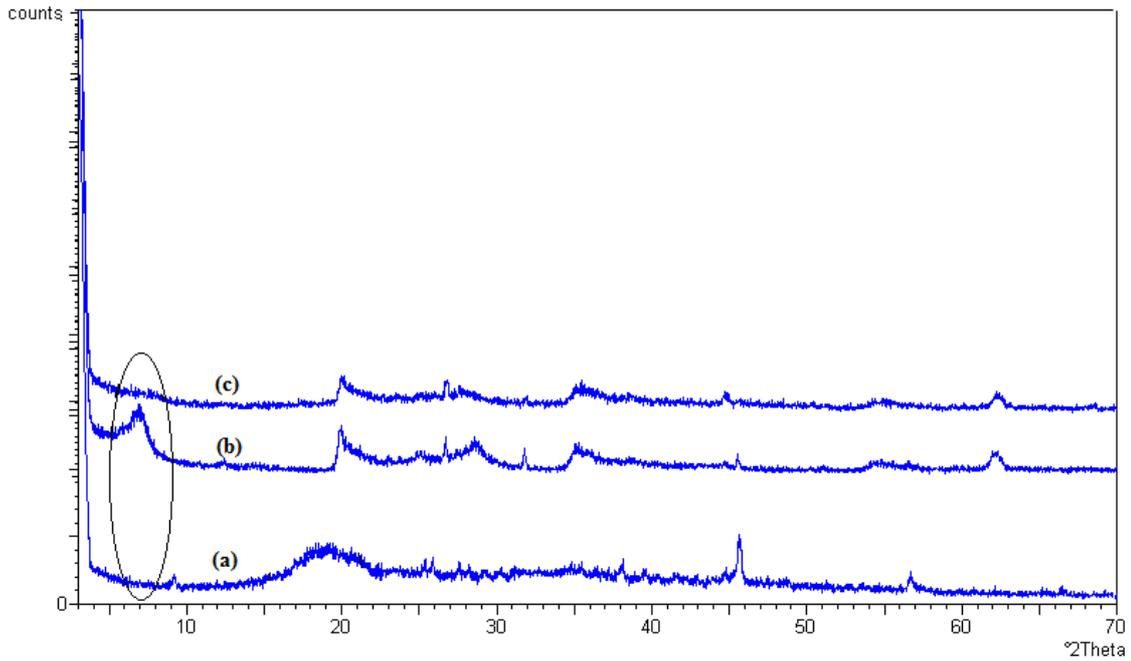


Figure 5.8: Diffractogrammes de l'amidon réticulé carboxyméthylé cationique (a), (b) Na- montmorillonite et (c) composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé /Na- montmorillonite.

L'analyse par diffraction des rayons X du composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite (Figure 5.8 (c)) montre qu'il n'y a aucun pic de diffraction apparent dans la région entre  $2\theta = 3.33^\circ$  à  $14.11^\circ$  comparativement aux spectres (a) et (b).

D'après la littérature plusieurs possibilités peuvent être indiquées dans ce cas :

- l'état d'exfoliation est obtenu.
- un état partiellement intercalé et partiellement exfolié se prépare [62].
- les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction.
- Trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté.
- La distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Lorsqu'une distribution non homogène du surfactant apparaît ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire [62].

#### 5.2.4. Analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les micrographies MEB représentatives de l'amidon natif, amidon cationique, Namontmorillonite, des composites sont données sur les Figures 5.9 et 5.10 respectivement.

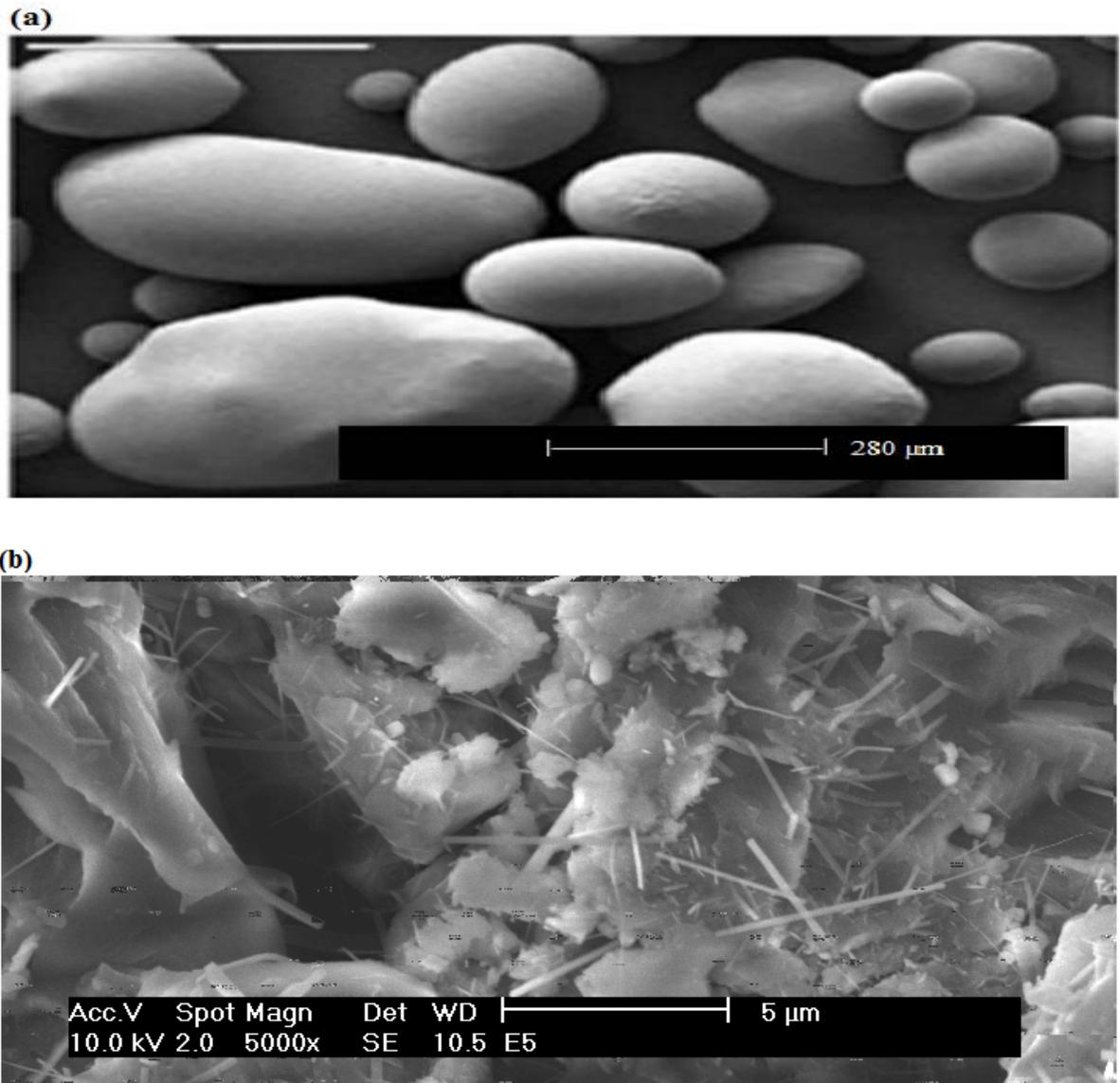


Figure 5.9 : Micrographies de l'amidon natif de la pomme de terre d'après BOURSIER (2005) [17] (a), (b) amidon cationique à différents agrandissements.

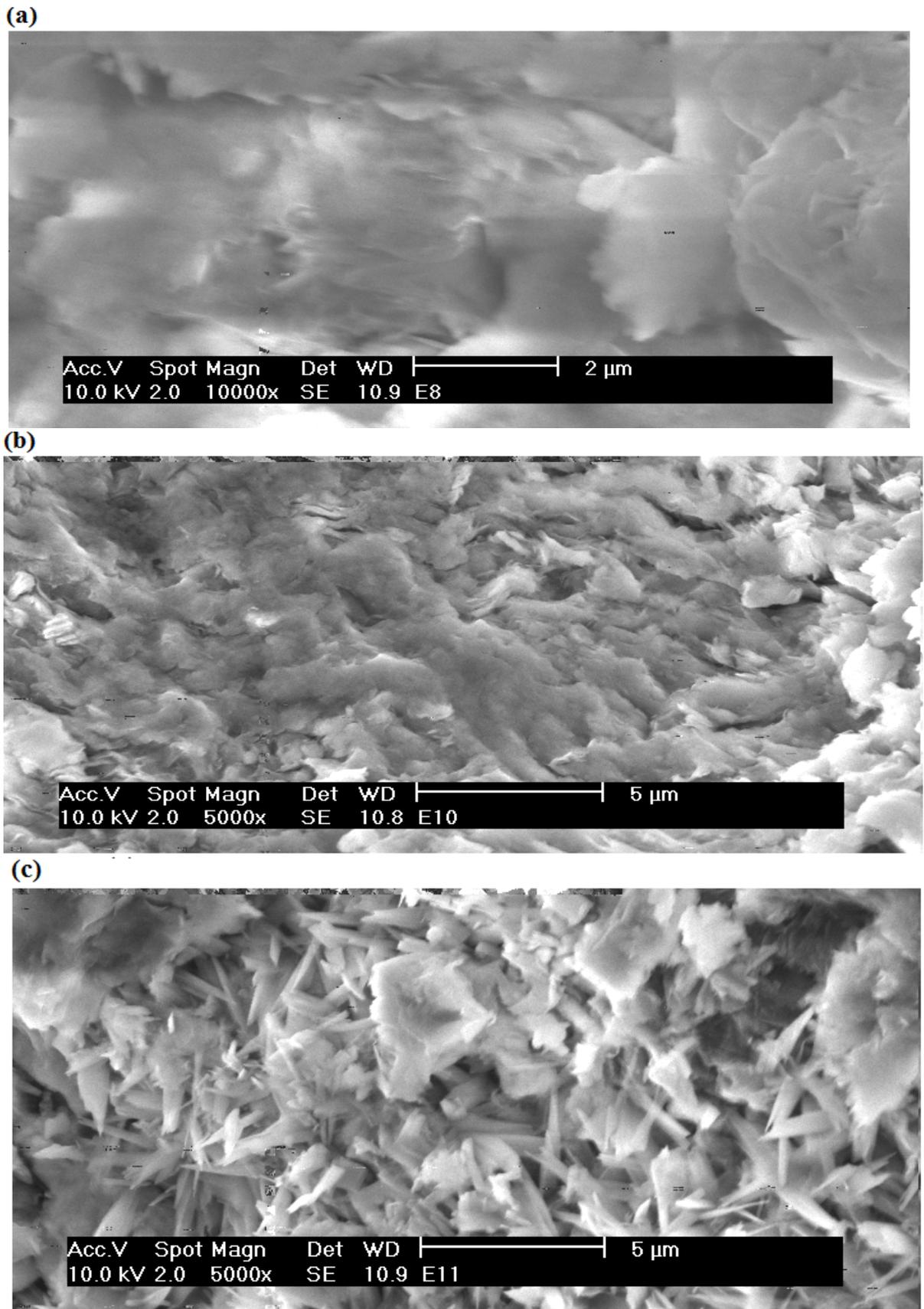


Figure 5.10 : Micrographies de Na- montmorillonite (a), (b) composite à base d'amidon cationique et Na- montmorillonite et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé et Na- montmorillonite à différents agrandissements.

Au vu des images de microscopie (figure 5.9), la cationisation chimique influence la morphologie. En son absence, les granules d'amidon natif de la pomme de terre présentent une morphologie sphérique et/ou ellipsoïdale [83, 84].

L'observation de ces micrographies (figures 5.10) permet de confirmer les conclusions déduites de l'analyse par diffraction des rayons X. En effet, l'état d'exfoliation est nettement apparent au figure 5.10 (c) (structure enchevêtrée). Na- montmorillonite présente un aspect à surface non fragmentée (figure 5.10 (a)) plus ou moins homogène qui a subi une déstructuration dû à l'intercalation de l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé.

Les figures 5.11 et 5.12 font l'objet d'une proposition de mécanisme d'intercalation et/ou d'exfoliation des composites à base d'amidon cationique/Na- montmorillonite et d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na- montmorillonite.

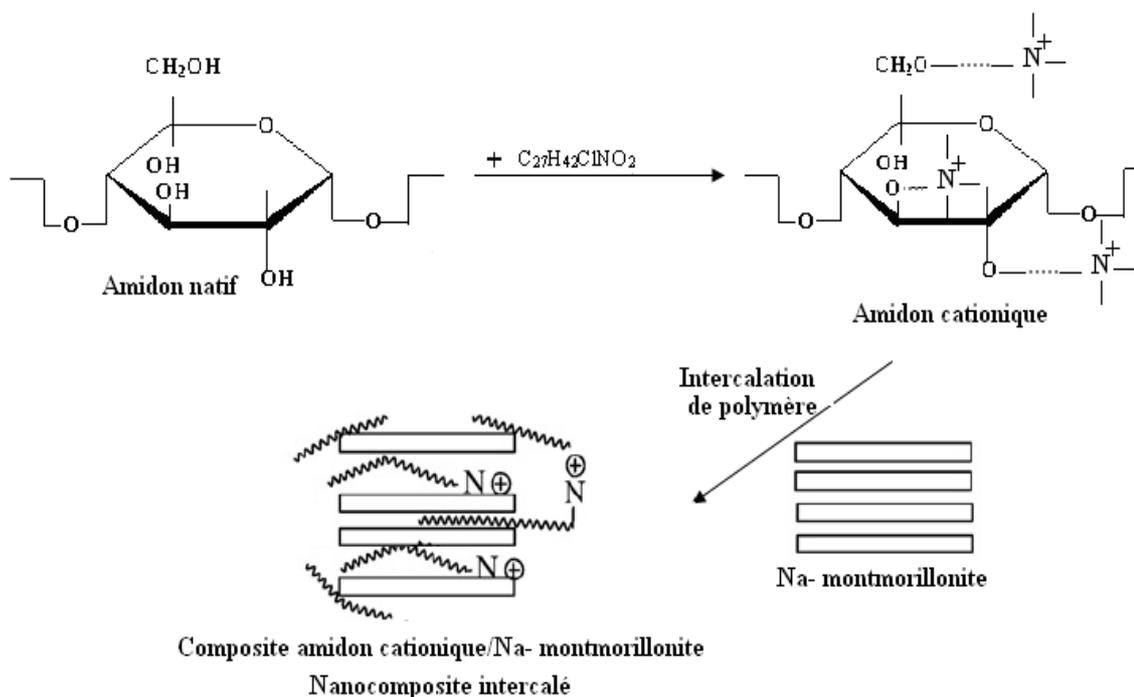


Figure 5.11 : Proposition de mécanisme d'intercalation et/ou d'exfoliation de composite amidon cationique/ Na- montmorillonite.

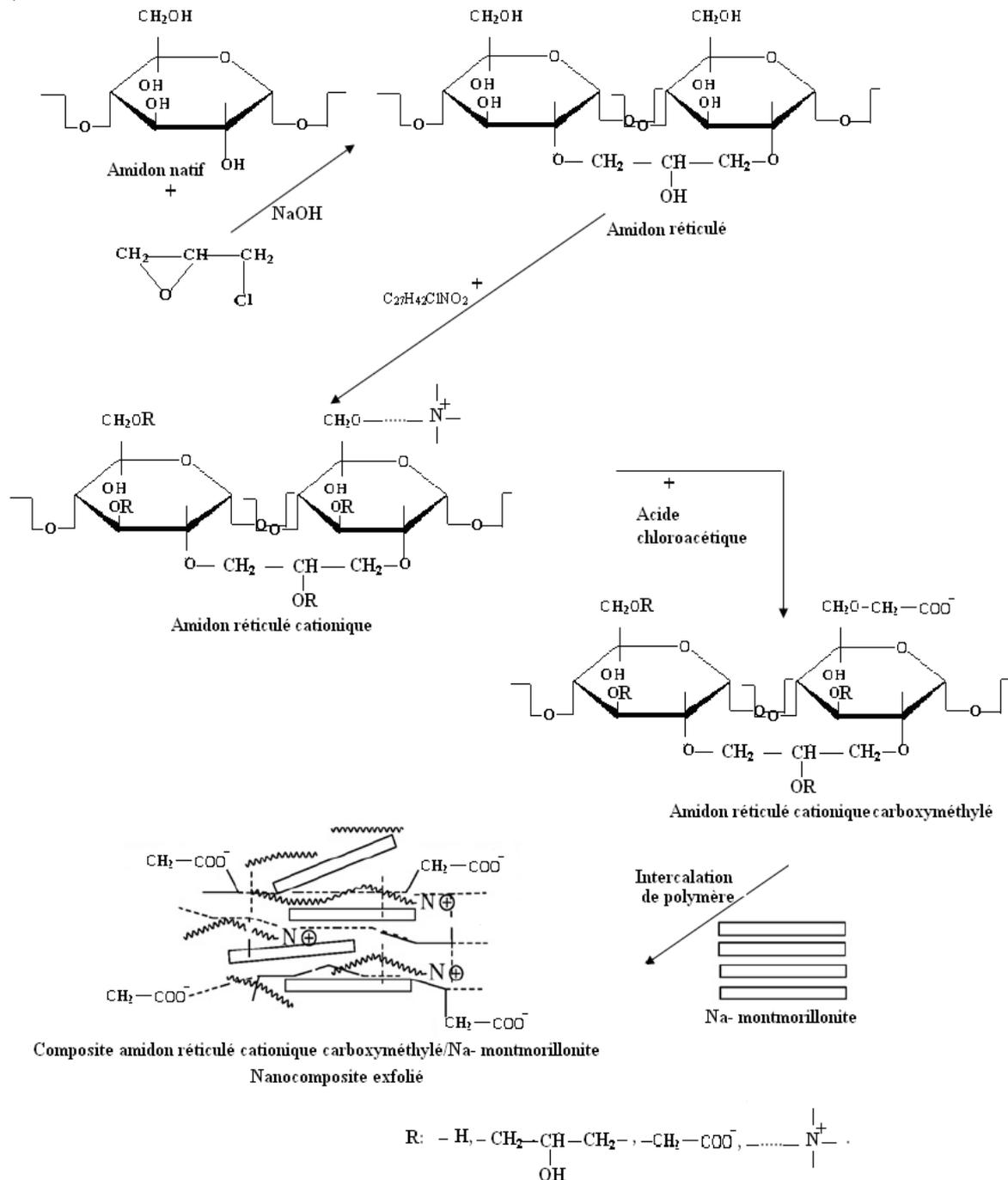


Figure 5.12 : Proposition de mécanisme d'intercalation et/ou d'exfoliation de composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na- montmorillonite, R : dépend de DS de groupement cationique et anionique.

Ce schéma (figure 5.12) met en évidence la déformation de la surface homogène de Na-montmorillonite (figure 5.10 (a)).

### 5.3. Etude de la stabilité de composites dans une solution aqueuse

#### ◆ Analyse par IRTF :

La comparaison des spectres IRTF des composites amidon cationique/Na-montmorillonite et amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite avant et après agitation (Figures 5.13 et 5.14) semblent identiques, ce qui démontre la stabilité de ces composites en solution selon le test de stabilité proposé par cette étude dont les durées sont de 2h et 24h.

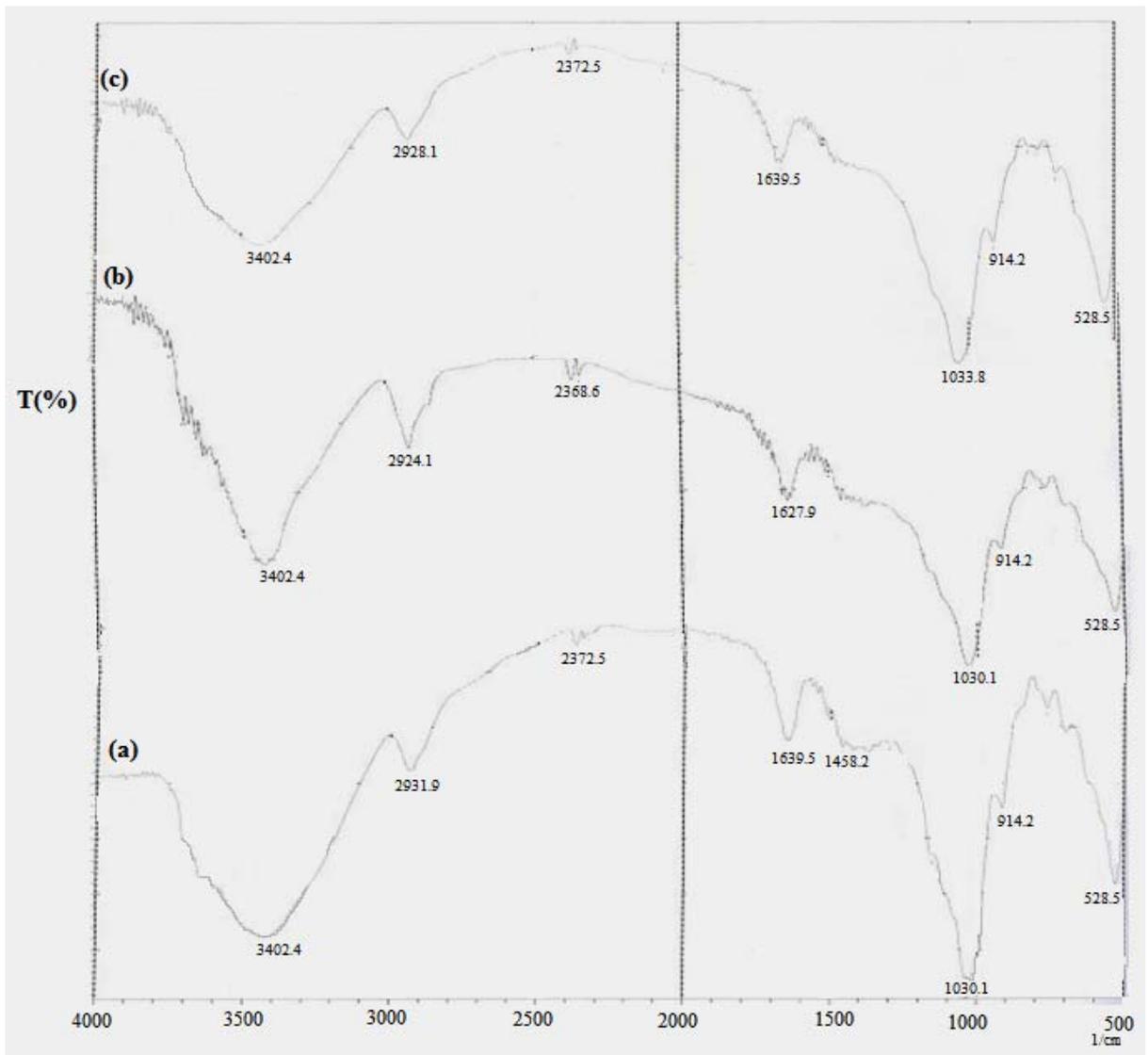


Figure 5.13 : Spectres IR du composite amidon cationique/ Na- montmorillonite (a), (b) composite amidon cationique/ Na- montmorillonite après 2h d'agitation et (c) composite à base d'amidon cationique/ Na-montmorillonite après 24h d'agitation.

Cette constatation est similaire à celle notée pour le composé amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na- montmorillonite (figure 5.14). Les produits mis au point ne devraient donc subir aucune modification dans une solution aqueuse.

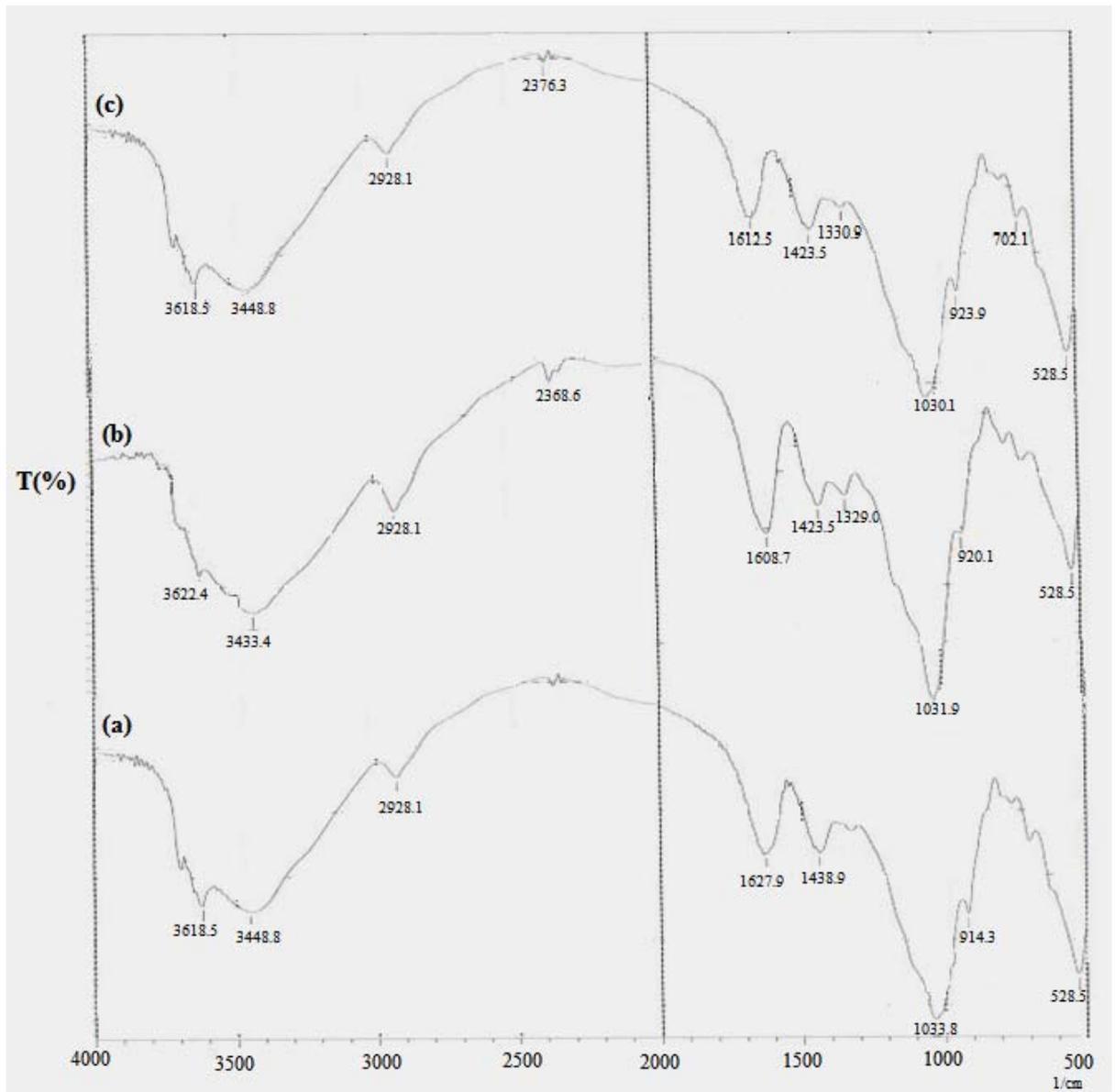


Figure 5.14 : Spectres IR de composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite (a), (b) composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite après 2h d'agitation et (c) composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite après 24h d'agitation.

◆ Analyse par MEB :

La figure 5.15 donne les micrographies MEB du composite amidon cationique/Na-montmorillonite après 2h d'agitation à différents agrandissements.

La comparaison des figures 5.10 (b) et 5.15 fait ressortir nettement les structures identiques du produit amidon cationique/Na- montmorillonite avant et après le test de stabilité dans l'eau.

Aucune réaction d'hydrolyse ou d'hydratation n'a dû avoir lieu après 2h de mise en contact de l'amidon cationique/ Na- montmorillonite avec l'eau.

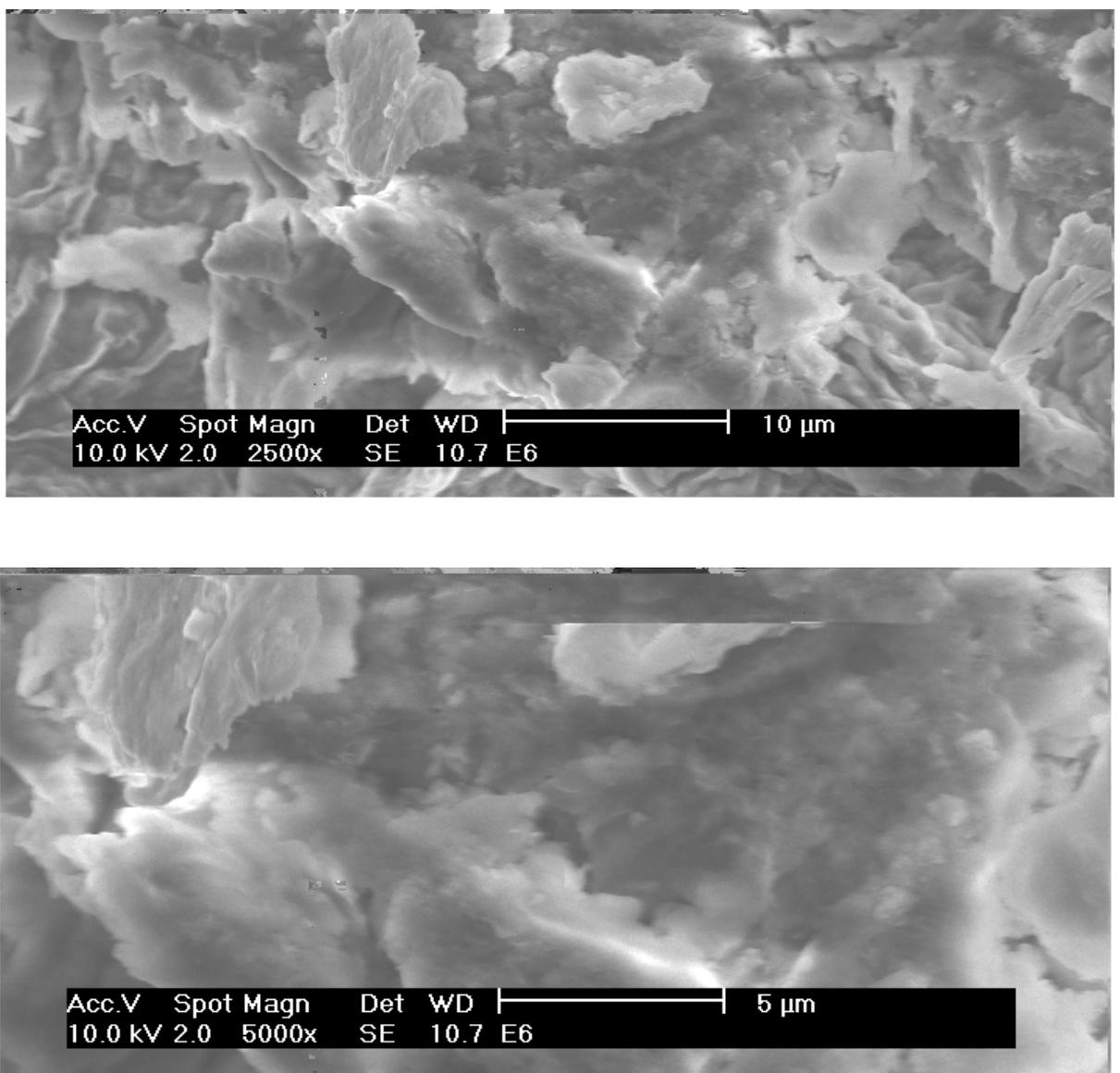


Figure 5.15 : Micrographies de composite à base d'amidon cationique et Na-montmorillonite après 2h d'agitation à différents agrandissements.

## 5.4. Application des différents produits obtenus à l'élimination du cadmium

### 5.4.1. Etude des cinétiques de fixation de Cd<sup>2+</sup>

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes  $Q_t = f(t)$  (Figure 5.16 et 5.17) montrent que les temps d'équilibre sont atteints à : 15, 30, 90, 90, 120 minutes respectivement pour les matériaux: composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite (0.5 et 1 mg.L<sup>-1</sup>), composite amidon cationique/Na-montmorillonite (0.5 et 1 mg.L<sup>-1</sup>), Na-montmorillonite (1 et 2 mg.L<sup>-1</sup>), amidon réticulé carboxyméthylé (0.5, 1 et 2 mg.L<sup>-1</sup>), amidon natif (0.5, 1 et 2 mg.L<sup>-1</sup>).

Les cas de l'amidon natif et la Na- montmorillonite semblent moins réactifs vis-à-vis de la fixation de Cd.

De plus, la représentation graphique des résultats obtenus illustre remarquablement 03 parties : la première est une fixation rapide ; la deuxième est lente (début de saturation) et la troisième est nulle (équilibre ; saturation du support de fixation).

Les quantités en cadmium retenues aux différents temps d'équilibre trouvés pour une teneur initiale égale à 1 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 5.16 (b)) sur les 05 types du support de fixation sont respectivement égaux à : 0.842 mg.g<sup>-1</sup>, 0.883 mg.g<sup>-1</sup>, 0.9 mg.g<sup>-1</sup>, 0.873 mg.g<sup>-1</sup> et 0.861 mg.g<sup>-1</sup> pour le composite d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite, composite d'amidon cationique/Na-montmorillonite, Na-montmorillonite, amidon réticulé carboxyméthylé et amidon natif. Ces résultats nous permettent de conclure que la variation de type du matériau influe significativement sur les quantités en cadmium retenues ainsi que sur l'évolution des cinétiques de la réaction.

Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation de 02 composites d'amidon cationique/Na-montmorillonite et d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite aboutissent à de meilleurs quantité de cadmium retenue que les autres matériaux pour des concentrations initiales en cadmium égales à 0.5 et 1 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 5.16 (a), (b)).

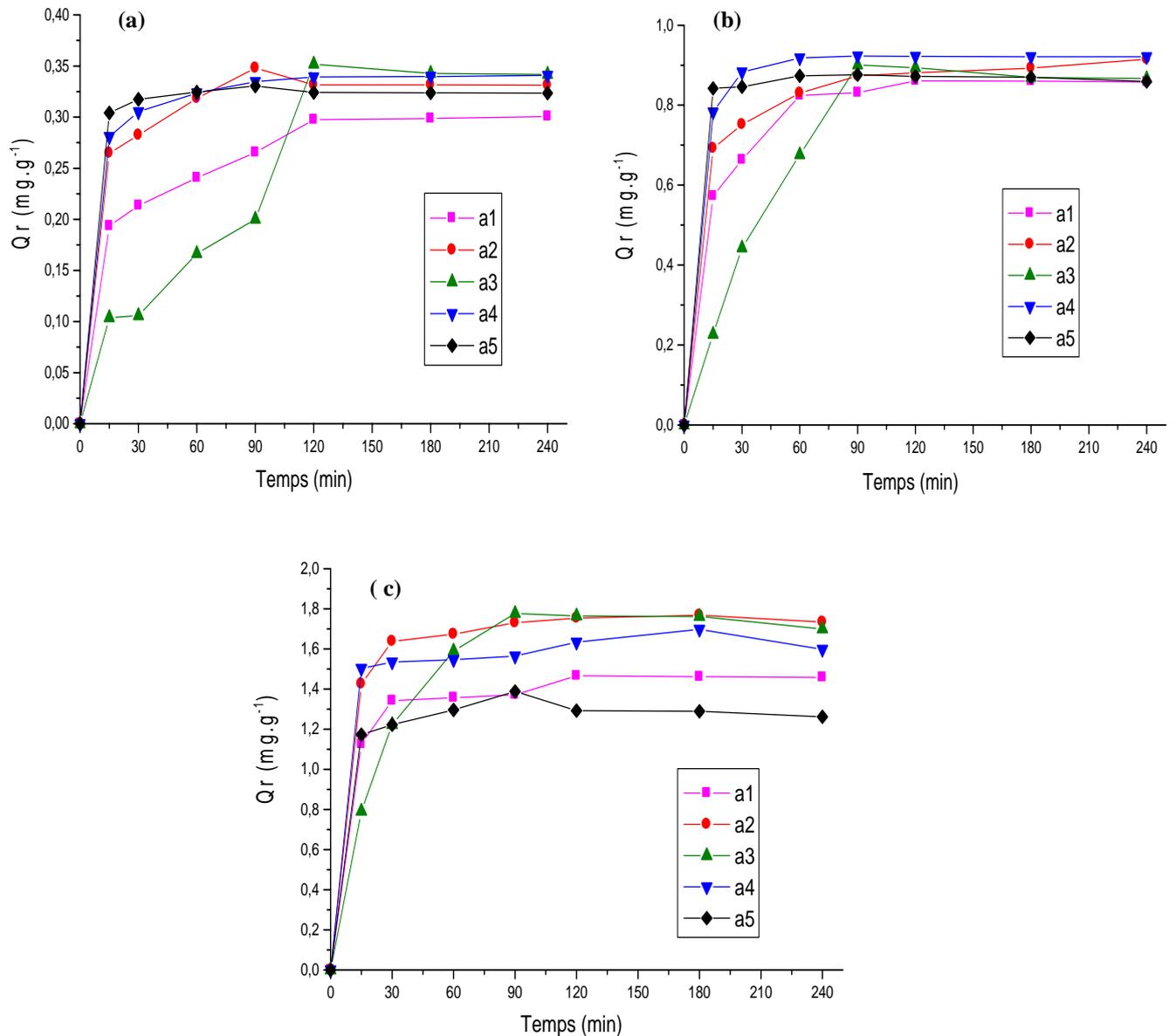


Figure 5.16 : Quantité de Cd retenue en fonction de temps en présence de chaque matériau, a1 : amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na-montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na-montmorillonite, a5 : composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite ( $\text{pH} = 6$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{matériau}} = 50 \text{ mg}$ , (a) :  $C_0 = 0.5 \text{ mg/L}$ , (b) :  $C_0 = 1 \text{ mg/L}$ , (c) :  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ )

La figure 5.17 donne les variations de la quantité en cadmium retenue sur les différents matériaux en fonction de temps pour les différentes teneurs initiales en  $\text{Cd}^{2+}$  à  $\text{pH} = 6$ . Au vu de ces résultats présentés sur cette figure, nous constatons que la quantité en cadmium retenue sur les différents matériaux varie avec l'accroissement de la quantité de Cd et atteint  $0.35 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cd,  $0.9 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cd et  $1.7 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cd.

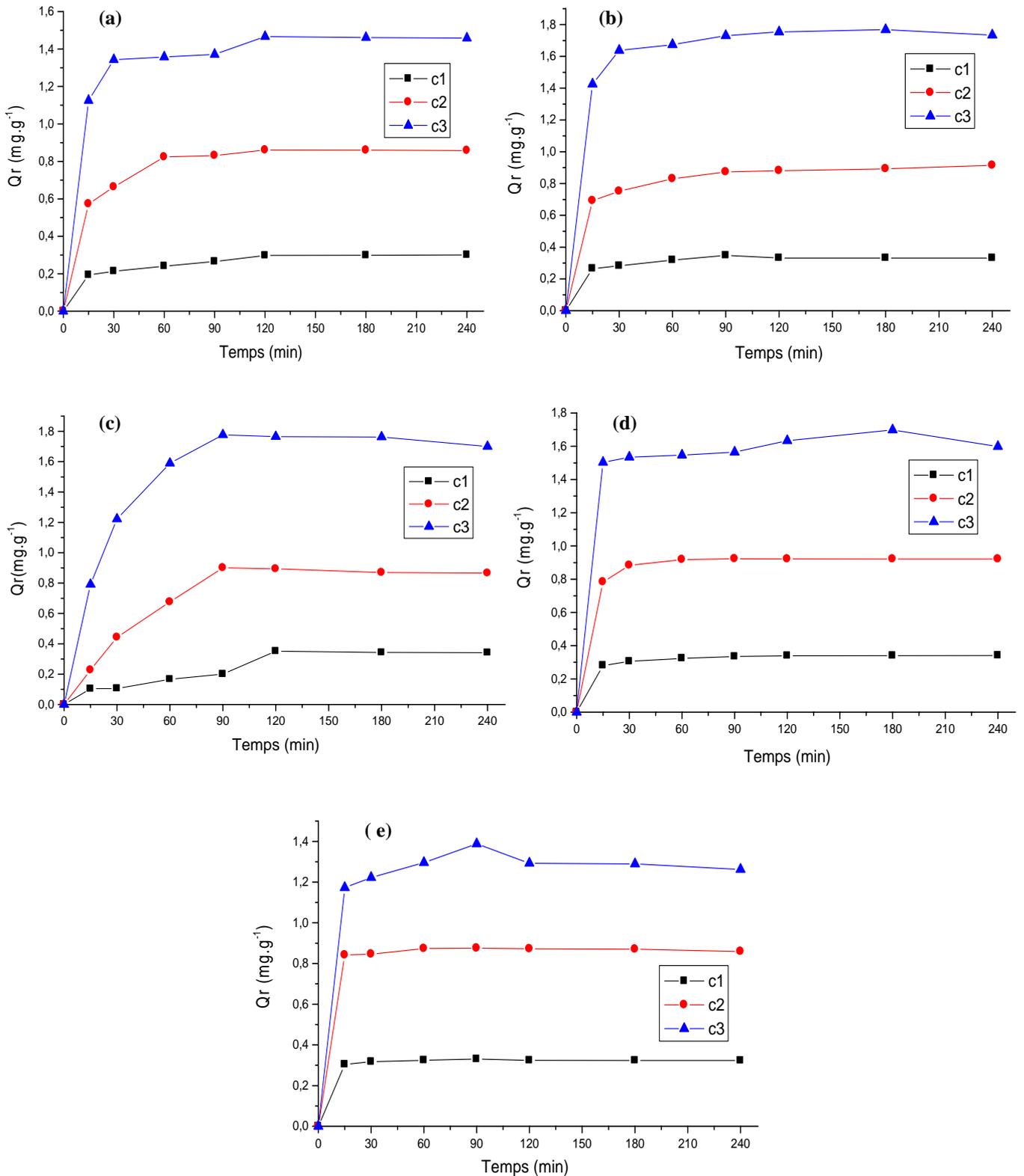


Figure 5.17 : Quantité de Cd retenue en fonction de temps pour les différentes concentrations  $c_1 = 0.5 \text{ mg/L}$ ,  $c_2 = 1 \text{ mg/L}$  et  $c_3 = 2 \text{ mg/L}$  ( $\text{pH} = 6$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{matériau}} = 50 \text{ mg}$ , (a) : amidon natif, (b): amidon réticulé carboxyméthylé, (c): Na- montmorillonite, (d): composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, (e): composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite )

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que les teneurs initiales en cadmium influent légèrement sur les temps d'équilibre déterminés.

#### 5.4.2. Effet de la teneur initiale en $\text{Cd}^{2+}$ sur la quantité du cadmium retenue

La figure 5.18 donne la variation de la quantité du cadmium retenue en fonction de la teneur initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  en présence de chaque matériau.

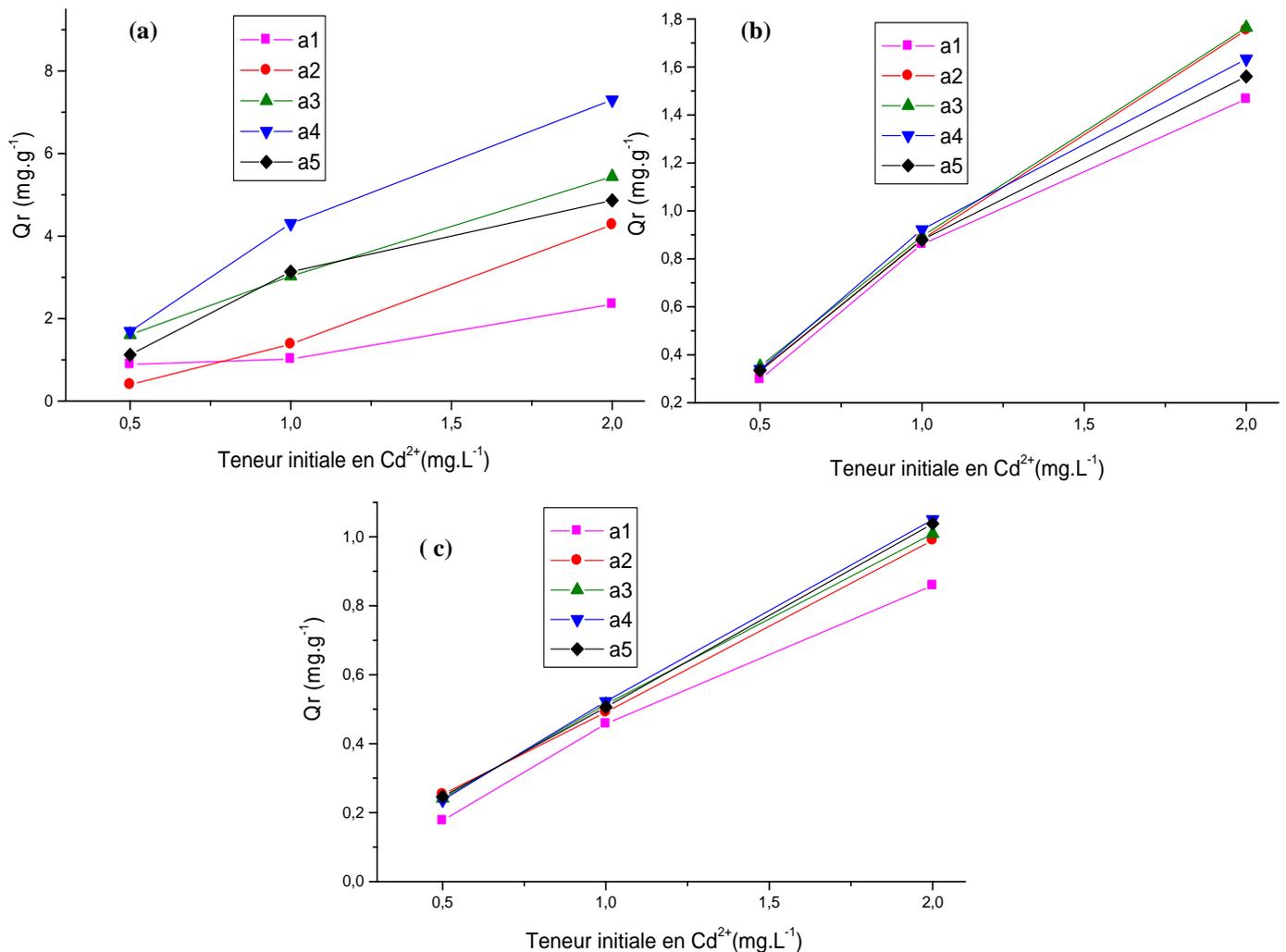


Figure 5.18 : Variation de quantité retenue en  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction de la teneur initiale en cadmium en présence de chaque matériau: a1 amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na-montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, a5 : composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite ( $\text{pH} = 6$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{éq}} = 120 \text{ min}$ , (a):  $m_{\text{matériau}} = 10 \text{ mg}$ , (b):  $m_{\text{matériau}} = 50 \text{ mg}$ , (c):  $m_{\text{matériau}} = 90 \text{ mg}$ )

A travers ces résultats, nous pouvons constater que la capacité de rétention du cadmium s'améliore avec l'augmentation des teneurs initiales en Cd pour les différents matériaux. Toutefois ; dans le cas des masses d'amidon :  $m_{\text{matériau}} = 50$  et  $90 \text{ mg}$  ; la rétention de Cd semble être similaire pour les différents supports à un temps d'équilibre de 120 min.

L'effet de la masse ne peut être remarquable de manière significative au-delà d'une masse supérieure à 10 mg qui assurerait une saturation des sites attracteurs et fixateurs de cadmium. Cette observation nous a incité à examiner dans la partie qui suit ce paragraphe, l'effet de la masse des matériaux sur la concentration de cadmium à l'équilibre.

#### 5.4.3. Effet de la masse du matériau

Dans cette étape nous avons suivi l'évolution des concentrations résiduelles en cadmium à l'équilibre pour des teneurs initiales constantes en  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et pour des masses des différents matériaux variable entre 10 et 90 mg.

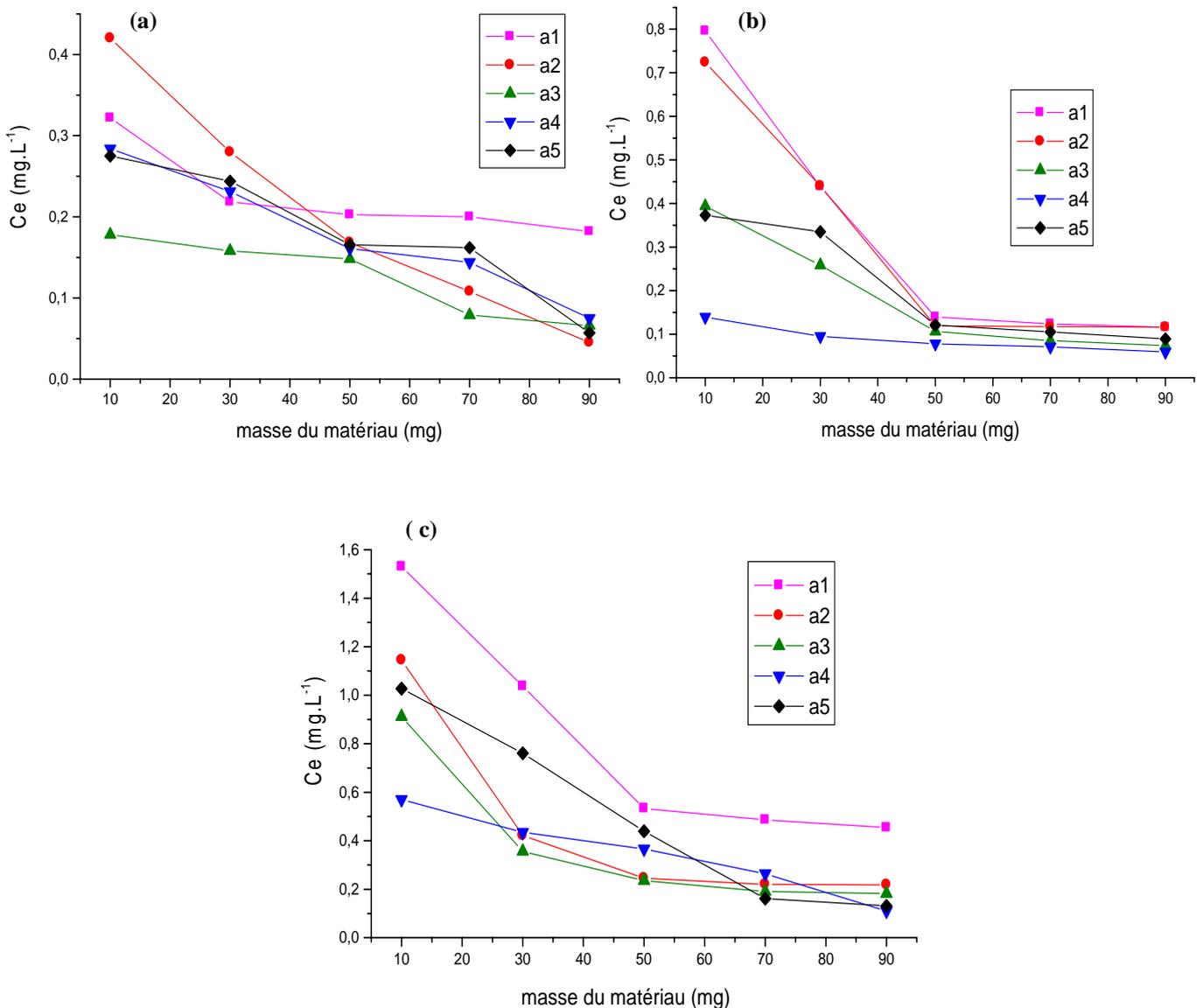


Figure 5.19 : Effet de la masse du matériau sur la concentration résiduelle en Cd pour les différentes concentrations (a1: amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na-montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, a5 : composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite, pH = 6, T =  $18^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{éq}} = 120 \text{ min}$ , (a):  $C_0 = 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ , (b):  $C_0 = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ , (c):  $C_0 = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ )

D'après les résultats présentés sur la figure 5.19, nous notons une diminution de la concentration résiduelle à l'équilibre en cadmium lorsque la masse des différents matériaux croît. Nous soulignons également le fait qu'à partir de 50mg de ces matériaux que les concentrations résiduelles en Cd à l'équilibre tendent à devenir égales dans la totalité des cas (figure 5.19 (a), (b), (c)). Ces résultats peuvent expliquer la conclusion déduite précédemment.

Les rendements d'élimination de Cd pour une concentration initiale de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  et un temps d'équilibre égal à 120min sont égaux à : 86.1 % pour l'amidon natif, 88.12 % pour l'amidon réticulé carboxyméthylé, 89.37 % pour la Na-montmorillonite, 92.2 % pour l'amidon cationique/Na-montmorillonite et 87.2 % pour l'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite ; ce qui démontre que le composite amidon cationique/Na-montmorillonite s'avère le meilleur produit quant à la rétention de Cd.

Nous avons également présenté à l'aide des figures 5.20 (a, b et c) les quantités de Cd retenues en fonction de la concentration  $C_e$  pour un temps d'équilibre de 120 minutes et ce pour les différents types de matériaux (a1 : amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na- montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, a5 : composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite) à des concentrations initiales en  $\text{Cd}^{2+}$  égales à 0.5, 1 et  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Cette représentation graphique illustre 02 domaines d'évolution de la capacité de rétention de cadmium :

- La première partie est caractérisée par une faible variation où les ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont retenus probablement par les forces électrostatiques ce qui a été évoqué par BOURAS (2003).
- La deuxième partie est caractérisée par une croissance rapide de la capacité de rétention du cadmium sur les différents matériaux ou la réaction devient de plus en plus importante et implique de fortes interactions entre le métal et le support de fixation.

Les évolutions par contre ne font pas ressortir la variation des capacités maximales de rétentions du cadmium sur les différents supports. Ces capacités « d'adsorption » semblent identiques dans la majorité des cas pour les différentes concentrations initiales de cadmium.

Nous ne nous sommes pas intéressés particulièrement à la modélisation relative à l'adsorption car l'objectif n'étant pas de prouver que les cinétiques sont conformes aux modèles mathématiques proposés par Langmuir ou Freundlich ou d'autres auteurs.

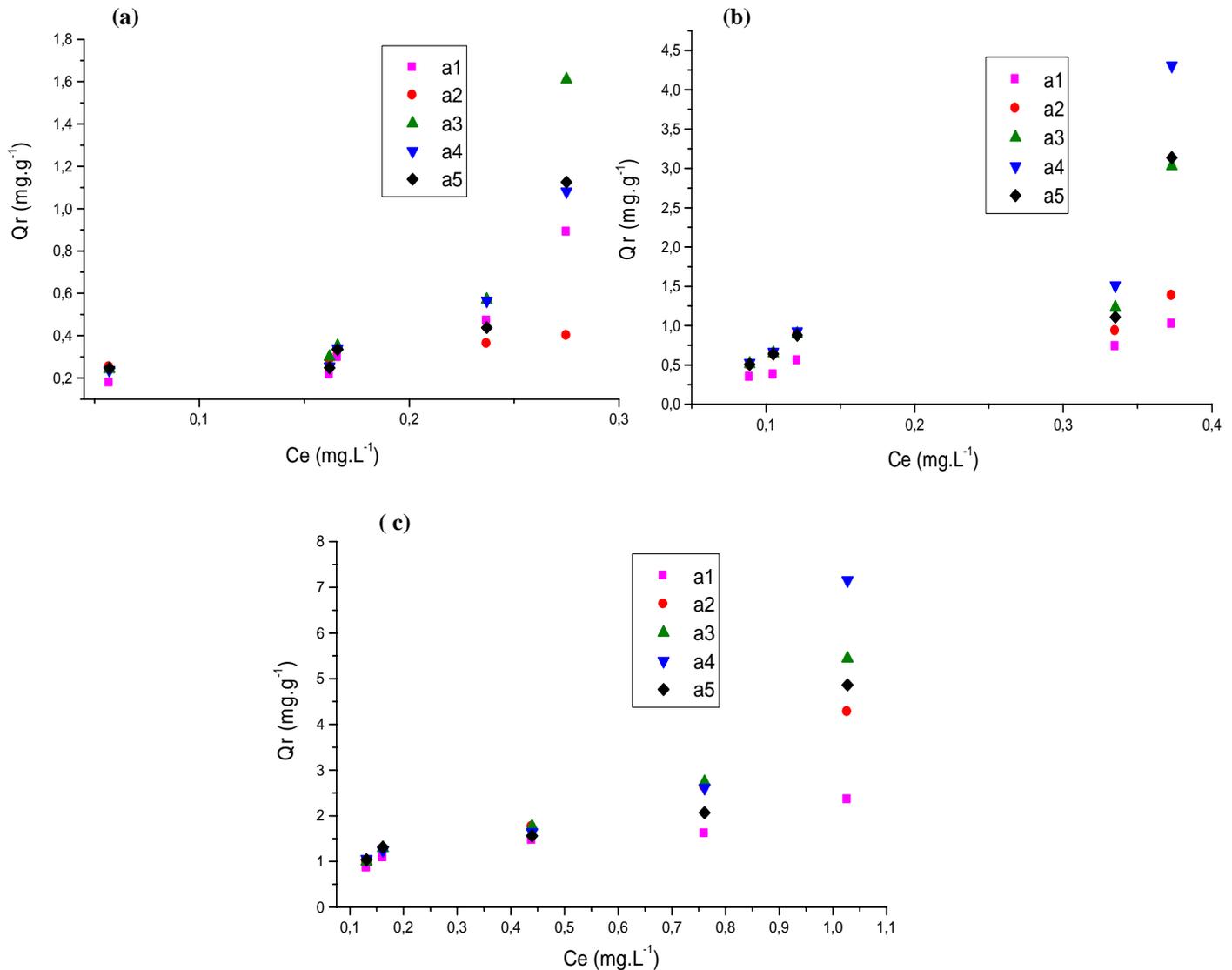


Figure 5.20 : Variation de quantité retenue en  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction de la concentration résiduelle sur les différents matériaux, a1 : amidon natif, a2 : amidon réticulé carboxyméthylé, a3 : Na-montmorillonite, a4 : composite à base d'amidon cationique/Na montmorillonite, a5 : composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite ( $\text{pH} = 6$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{eq}} = 120 \text{ min}$ , (a):  $C_0 = 0.5 \text{ mg/L}$ , (b):  $C_0 = 1 \text{ mg/L}$ , (c):  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ )

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation structurale de certains dérivés de l'amidon pour rendre ce biopolymère plus stable en vue de son application dans la rétention du cadmium présent en solution.

Pour cet objectif, nous avons procédé d'abord à des modifications chimiques de l'amidon sont citées, la réticulation chimique suivie par une réaction de carboxyméthylation, la cationisation et la réticulation suivie par une réaction de cationisation et de carboxyméthylation. Ainsi, un traitement de l'argile par la technique d'échange d'ions a été effectué pour augmenter la distance réticulaire de l'argile afin de permettre l'intercalation de l'amidon cationique entre ses feuillets.

La caractérisation de différents matériaux (amidon et ses dérivés, bentonite) a conduit à plusieurs conclusions qui sont :

- L'analyse IRTF a confirmé que:
  - les modifications sur les différents types de macromolécule par le changement ou le déplacement ou l'apparition des pics qui correspondent aux principaux groupements fonctionnels (-OH et C-O).
  - la purification de la bentonite par l'apparition de bandes d'absorption relatives aux groupements fonctionnels de la montmorillonite sodique.
  - le bon couplage entre les chaînes d'amidon cationique et les feuillets d'argile est observé.
  
- L'analyse par DRX a montré :
  - une augmentation de la distance réticulaire, elle était de 12.58Å pour la montmorillonite sodique et a atteint 14.09Å pour le composite à base d'amidon cationique/ Na-montmorillonite, nous pouvons donc affirmer que la structure intercalée est obtenue.
  - aucun pic de diffraction pour le composite à base d'amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite, ce qui est caractéristique d'une structure exfoliée, et que l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière.

- L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) a fait apparaître clairement les différentes structures obtenues des composites : amidon cationique/Na-montmorillonite, amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite et la bonne intercalation des chaînes d'amidon cationique dans l'espace interfoliaire de Na-montmorillonite .

D'après ces résultats, nous pouvons probablement conclure que l'obtention de la structure exfoliée est dû à la carboxyméthylation chimique de l'amidon réticulé cationique.

L'étude de la stabilité de deux composites (amidon cationique/Na-montmorillonite et amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite), a confirmé que les chaînes d'amidon restent intercalés entre les feuillets argileux.

Les résultats de la rétention du cadmium sur : amidon natif, amidon réticulé carboxyméthylé, Na-montmorillonite, amidon cationique/Na-montmorillonite et amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite nous permettent de conclure que :

- la fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sur les différents supports est plus rapide pour les 02 composites (amidon réticulé cationique carboxyméthylé/ Na-montmorillonite et composite amidon cationique/ Na-montmorillonite) que celles étudiées sur les autres supports.
- la structure exfoliée et la présence de groupement carboxyméthyle dans le composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé ont une influence considérable sur le temps de rétention des ions de  $\text{Cd}^{2+}$  présents en solution. En effet, l'équilibre est rapidement atteint au bout 15 minutes de contact pour des concentrations initiales du cadmium de 0.5 et  $1\text{mg.L}^{-1}$ .
- la capacité de rétention du cadmium s'améliore avec l'augmentation des teneurs initiales en Cd jusqu'une masse de 50mg pour les différents matériaux.
- plusieurs mécanismes de rétention du cadmium sur les différents matériaux pourraient être compétitifs. Le cadmium peut ainsi se comporter comme un cation échangeable, se complexer à des groupements fonctionnels à la surface de l'amidon modifié ou la montmorillonite utilisée.

**APPENDICE A**  
**LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS**

$C_e$	: Concentration d'équilibre en cadmium
DP	: Degré de polymérisation
DRX	: Diffraction des rayons X
DS	: Degré de substitution
FAO	: Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture
$f_m$	: Fraction volumique critique
IRTF	: Infrarouge a transformée de Fourier
$L/e$	: Facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur)
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MES	: Matière en suspension
MET	: Microscopie Electronique à Transmission
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
PEO	: Polyéthylène oxyde
PISSC	: Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
$Q_r$	: Quantité de cadmium retenue par gramme de matériau de fixation
RE	: Efficacité de réaction
$\lambda$	: Longueur d'onde

**APPENDICE B**  
**LA COURBE D'ETALONNAGE**

Tableau B.1: Résultats expérimentaux pour la réalisation de la courbe d'étalonnage du cadmium.

C (mg.L <sup>-1</sup> )	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2
Abs	0	0.057	0.107	0.160	0.213	0.266

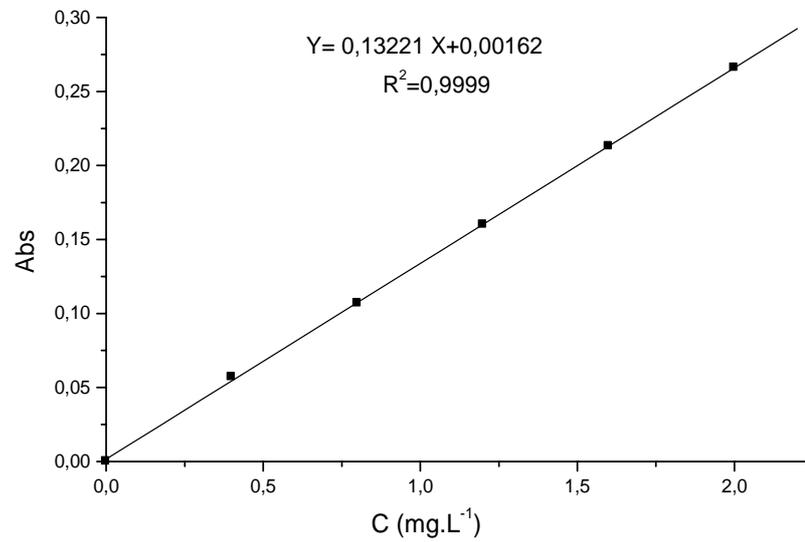


Figure B.1 : La courbe d'étalonnage du cadmium.

## APPENDICE C

### RESULTATS RELATIFS AUX CINETIQUES DE FIXATION

Tableau C.1 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon natif pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0.5	0.3065	0.2866	0.2594	0.2345	0.2026	0.2014	0.1994
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.1935	0.2134	0.2406	0.2655	0.2974	0.2986	0.3006

Tableau C.2 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0.5	0.2353	0.2177	0.1816	0.1521	0.1684	0.1685	0.1687
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.2647	0.2823	0.3184	0.3479	0.3316	0.3315	0.3313

Tableau C.3 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0.5	0.3962	0.3943	0.3336	0.2999	0.1482	0.1573	0.1582
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.1038	0.1057	0.1664	0.2001	0.3518	0.3427	0.3418

Tableau C.4 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0.5	0.2191	0.1948	0.1764	0.1654	0.1608	0.1602	0.1592
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.2809	0.3052	0.3236	0.3346	0.3392	0.3398	0.3408

Tableau C.5 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0.5	0.1959	0.1826	0.1755	0.1696	0.1759	0.1763	0.1765
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.3041	0.3174	0.3245	0.3304	0.3241	0.3237	0.3235

Tableau C.6 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon natif pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1	0.4271	0.3366	0.1760	0.1685	0.1390	0.1400	0.1420
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.5729	0.6634	0.8240	0.8315	0.8610	0.8600	0.8580

Tableau C.7 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1	0.3078	0.2483	0.1700	0.1270	0.1188	0.1073	0.0852
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.6922	0.7517	0.8300	0.8730	0.8812	0.8927	0.9148

Tableau C.8 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1	0.7730	0.5570	0.3240	0.0996	0.1063	0.1303	0.1335
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.2270	0.4430	0.6760	0.9004	0.8937	0.8697	0.8665

Tableau C.9 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1	0.2170	0.1170	0.0820	0.0770	0.0780	0.0790	0.0790
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.7830	0.8830	0.9180	0.9230	0.9220	0.9210	0.9210

Tableau C.10 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1	0.1580	0.1540	0.1267	0.1240	0.1280	0.1300	0.1410
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.8420	0.8460	0.8733	0.8760	0.8720	0.8700	0.8590

Tableau C.11 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon natif pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2	0.8746	0.6571	0.6426	0.6285	0.5334	0.5384	0.5418
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	1.1254	1.3429	1.3574	1.3715	1.4666	1.4616	1.4582

Tableau C.12 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2	0.5746	0.3622	0.3262	0.2692	0.2457	0.2316	0.2656
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	1.4254	1.6378	1.6738	1.7308	1.7543	1.7684	1.7344

Tableau C.13 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2	1.209	0.7772	0.4104	0.2232	0.2354	0.2376	0.3000
$Q_f$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	0.7910	1.2228	1.5896	1.7768	1.7646	1.7624	1.7000

Tableau C.14 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2	0.4966	0.4653	0.4532	0.4354	0.3664	0.3019	0.4016
$Q_f$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	1.5034	1.5347	1.5468	1.5646	1.6336	1.6981	1.5984

Tableau C.15 : Résultats de la cinétique de fixation du cadmium sur Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	180	240
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2	0.6008	0.3557	0.2840	0.6118	0.7074	0.7104	0.7376
$Q_f$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0	1.1728	1.2225	1.2960	1.3882	1.2926	1.2896	1.2624

## APPENDICE D

### RESULTATS RELATIFS AUX ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tableau D.1 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon natif pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,3220	0,2185	0,2026	0,2000	0,1820
$Q_r \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,8900	0,4700	0,2970	0,2140	0,1760

Tableau D.2 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,4200	0,2798	0,1684	0,1080	0,0450
$Q_r \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,4000	0,3670	0,3316	0,2800	0,2520

Tableau D.3 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,1780	0,1580	0,1482	0,0790	0,0660
$Q_r \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	1,6100	0,5700	0,3518	0,3000	0,2410

Tableau D.4 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,2840	0,2313	0,1608	0,1440	0,0750
$Q_r \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	1,0800	0,4478	0,3390	0,2540	0,2360

Tableau D.5 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé /Na-montmorillonite pour une concentration initiale en Cd<sup>2+</sup> égale à 0.5 mg.L<sup>-1</sup>.

Masse (mg)	10	30	50	70	90
C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,2570	0,2438	0,1658	0,1620	0,0570
Q <sub>r</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1,1250	0,4270	0,3340	0,2480	0,2460

Tableau D.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon natif pour une concentration initiale en Cd<sup>2+</sup> égale à 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Masse (mg)	10	30	50	70	90
C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,7960	0,4390	0,1390	0,1236	0,1160
Q <sub>r</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1,0200	0,9350	0,8610	0,6260	0,4911

Tableau D.7 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en Cd<sup>2+</sup> égale à 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Masse (mg)	10	30	50	70	90
C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,7240	0,4403	0,1188	0,1172	0,1160
Q <sub>r</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1,3800	0,9320	0,8810	0,6320	0,4910

Tableau D.8 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Na-montmorillonite pour une concentration initiale en Cd<sup>2+</sup> égale à 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Masse (mg)	10	30	50	70	90
C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,3940	0,2584	0,1063	0,0850	0,0740
Q <sub>r</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	3,0300	1,2300	0,8930	0,6530	0,5140

Tableau D.9 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,1390	0,0950	0,0780	0,0770	0,0590
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	4,3050	1,5080	0,9220	0,6630	0,5220

Tableau D.10 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,3730	0,3350	0,1210	0,1050	0,0890
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	3,1350	1,1080	0,8790	0,6390	0,5060

Tableau D.11 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon natif pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,5300	1,0370	0,5334	0,4860	0,4540
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	2,3500	1,6050	1,4660	1,0810	0,8580

Tableau D.12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de l'amidon réticulé carboxyméthylé pour une concentration initiale en  $Cd^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,1450	0,4220	0,2457	0,2200	0,2180
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	4,2750	2,6300	1,7543	1,2710	0,9900

Tableau D.13 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,9120	0,3558	0,2345	0,1910	0,1825
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	5,4400	2,7400	1,7640	1,2920	1,0000

Tableau D.14 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon cationique/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,5700	0,4346	0,3664	0,2640	0,1100
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	7,1500	2,6090	1,6330	1,2400	1,0500

Tableau D.15 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de Composite amidon réticulé cationique carboxyméthylé/Na-montmorillonite pour une concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  égale à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Masse (mg)	10	30	50	70	90
$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,0270	0,7607	0,4394	0,1616	0,1310
$Q_r$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	4,8650	2,0650	1,5600	1,3100	1,0380

## REFERENCES

1. Crini G., “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Polymers Science Journal*, V. 30, (2005), 38–70.
2. Ramesh, A., Hasegawa, H., “Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin”, *Bioresource Technology*, V. 99, (2008), 3801–3809.
3. Bhattacharyya, K., “Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 310, (2007), 411–424.
4. Xu, S., Wang, J., “Adsorption behaviors of acid and basic dyes on cross linked amphoteric starch”, *Chemical Engineering Journal*, V. 117, (2006), 161–167.
5. Garg, V. K., Amita, “Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste”, *Dyes and Pigments*, V. 63, (2004), 243–250.
6. Grégorio, C., Harmel N. P., “Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies”, *Separation and Purification Technology*, V. 53, (2007), 97–110.
7. Delval, F., Crini G., “Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product”, *Bioresource Technology*, V. 97, (2006), 2173–2181.
8. Ayhan, D., “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 157, (2008), 220–229.
9. Delval, F., “The sorption of several types of dye on cross-linked polysaccharides derivatives”, *Dyes and Pigments*, V. 53, (2002), 79–92.
10. Jordi, R. et Marguerite R., “Etude Bibliographique sur les Matériaux issus de la Biomasse Végétale”, Centre Nationale La Recherche Scientifique, (1999).
11. Koriche, Y., “Extraction et Caractérisation de L’amidon et Son Application à L’adsorption de Cuivre”, *Mémoire de Magister USDB, Département de Chimie Industrielle*, (2006).
12. Nilsson, L. et Bergenstahl B., “Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.308, (2007), 508–513.

13. Ornanong, S. et Kittipongpatana, "Preparation and Physicochemical Properties of sodium Carboxymethyl mungbean Starches", *Carbohydrate Polymers*, V. 63, (2006), 105–112.
14. Rainer, O., "Etude de Conception d'une Unité d'extraction d'amidon d'Igname" Filière life technologies, Orientation Technologie alimentaire, édition Gembloux, (2007).
15. Wu, H., Liu C., "Structure and properties of starch/a-zirconium phosphate nanocomposite films", *Carbohydrate Polymers*, V. 77, (2009), 358–364.
16. Percheron, F. et Perlès, R., "Biochimie Structurale et Métabolique", Edition Masson, Paris, (1994).
17. Boursier, B., "Technique de L'ingénieur", V. F4690, (2006), 4-5-6.
18. Xu, S., "Removal of Pb (II) by cross linked amphoteric starch containing the carboxymethyl group", *Carbohydrate Polymers*, V.60, (2005), 301–305.
19. Takahiro, N., Naoto, I., "Origin of defects in assembled supramolecular structures of sweet potato starches with different amylopectin chain-length distribution", *Carbohydrate Polymers*, V. 76, (2009), 400–409.
20. Roselis, C., "Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*)", *Carbohydrate Polymers*, (2008).
21. Oedbode, K., Afolabi, T., "Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia glodiata*) acetylated and oxidized starches", *Carbohydrate polymers*, (2006), 1-9.
22. Ghanshyam, S. et Chauhan., "Post functionalization of carboxymethylated starch and acrylonitrile based networks through amidoximation for use as ion sorbents", *Carbohydrate Polymers*, V. 66, (2006), 435–443.
23. Lei, G. et Shu-Fen, Z., "Study on adsorption of Cu (II) by water-insoluble starch phosphate carbamate" *Carbohydrate Polymers*, V. 63, (2006), 487–492.
24. Lei G., Chang-mei S., "Thermodynamics and kinetics of Zn (II) adsorption on crosslinked starch Phosphates", *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, (2009), 510–515.
25. Pal, S. et Mal, D., "Cationic starch: an effective flocculating agent", *Carbohydrate Polymers*, V. 59, (2005), 417–423.

26. Chen, Y., "Adsorption properties of oxidized carboxymethyl starch and cross-linked carboxymethyl starch for calcium ion", *Colloids and Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects*, V. 289, (2006), 75–83.
27. Kweon, D.K. et Choi, J.K., "Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches", *Carbohydrate polymers*, V. 46, n°2, (2001), 171-177.
28. Buleon., P. Colonna., "Structure et Transition de phase des Amidons", Institut national de la recherche agronomique, Nantes Cedex 3 France, (2004), 1-7.
29. Zhang, Y.J. et Chen, J.R., "Equilibrium and Kinetics Studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a graft copolymer of cross linked starch/acrylonitrile (CLSAGCP)", *Chem Therm*, V. 39, (2007), 862-865.
30. Yin, Q., Ju, B., "Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu (II) ions from aqueous solution", *Carbohydrate Polymers*, V. 72, (2008), 326–333.
31. Guo-xiu, X. et Shu-fen, Z., "Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium (VI)", *Carbohydrate Polymers*, V. 66, (2006), 246–251.
32. Huijin, L., "Chemical modification of cereal starch mutants differing in amylose content", Thèse de doctorat, Université de Hong Kong, (1999).
33. Wan-Yuan, K. et Hsi-Mei L., "Changes of property and morphology of cationic corn starches", *Carbohydrate Polymers*, V. 69, (2007), 544–553.
34. Jean-Guy Baudoin, "Valorisations non Alimentaires de la Pomme de terre", Filière Agriculture et Ressources Renouvelables en Wallonie, Farr-Wal, (2003).
35. Zhang, D., "Progress in The Synthesis and Application of Green Chemicals, Carboxymethyl Starch sodium", The State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China, (2004).
36. Ornanong S. Kittipongpatana., "Physicochemical and Pharmaceutical Properties of Carboxymethyl Rice Starches Modified from Native Starches with Different Amylose Content", *Cereal Chem*, V. 84 n°4, (2007), 331–336.
37. Tijssen, C.J "An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non aqueous media" *Carbohydrate Polymers*, (2001).
38. Kim, B.S. et Lim, S.T., "Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch", *Carbohydrate Polymers*, V. 39, (1999), 217–223.
39. O'Connell, D., "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review", *Bioresource Technology*, V. 99, (2008), 6709–6724.
40. Boularbah, A., Schwartz, C., "Heavy metal contamination from mining sites in South

- Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils”, *Chemosphere*, V. 63, (2006), 802–810.
41. 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.
  42. Hunsom, M. et Pruksathorn, K., “Electrochemical treatment of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) from industrial effluent and modeling of copper reduction”, *Water Research*, V. 39, (2005), 610–616.
  43. Baroni, P. P, Vieira, R.S., “Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes”, *Journal of Hazardous Materials*, (2007).
  44. Claus. Bliefert, Robert. Perrand., “Chimie de l’environnement : air, eau, sol et déchets”, Paris, (2001).
  45. Amuda, O.S., “Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon”, *Biochemical Engineering Journal*, V. 36, (2007), 174–181.
  46. Rodolphe Gilbin, “Caractérisation de l’exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires spéciation, biodisponibilité et toxicité”, Thèse N°3315, Genève, (2001).
  47. Biney, C., Amuzu, A.T., “Etude des métaux lourds”, *Revue de la pollution dans l’environnement aquatique africaine*, (1994), 136.
  48. Hemsas, S., “Contribution à L’étude de la Décoloration des Eaux sur Grignols d’olives Valorisés. Etude dynamique”, Mémoire de magister, Université M’hamed BOUGARA Boumerdès, (2008).
  49. Miretzky P., “Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, (2009).
  50. Del Valle, E.M.M., “Cyclodextrins and their uses: a review”, *Process Biochemistry*, V. 39, n°9, (2004), 1033–1046.
  51. Park, H.G., “Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics”, *Process Biochemistry*, V. 42, (2007), 1371–1377.
  52. Keddou, M., “Elaboration, Caractérisation et Application de Membranes Polymères a base chitosane”, Mémoire de magister, Université M’hamed BOUGARA Boumerdès, (2006).

53. 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.
54. Rio, S., Delebarre, A., “Removal of mercury in aqueous solution by fluidized bed plant fly ash”, *Fuel*, V. 82, n°2, (2003), 153–159.
55. Ben M’barek, M., “Application des bentonites du Paléogène du Nord-Est de la Tunisie comme adsorbant”, *Tunis EPCOWM*, (2002), 162-167.
56. Dumont, M., “Argiles”, *Annuaire des minéraux du Canada*, (2004).
57. Bouras, O., “Propriétés Adsorbantes d’Argiles Pontées Organophiles : Synthèse et Caractérisation”, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges*, (2003).
58. Benchabane, A., “Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères”, *Thèse de doctorat École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur, ULP-INSA-ENGEES*, (2006).
59. Abdelouahab, C., Ait Amar, H., “Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria”, *Analisis*, V.16, (1988), 292-299.
60. Achour, S. et Youcef, L., “Elimination du Cadmium par adsorption sur bentonites Sodiques et Calciques”, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, (2003), 68-81.
61. Bruzard, S., “La polymérisation in situ pour l’élaboration de matériaux nanocomposites”, *L’université de Bretagne-sud*, (2006).
62. Moulahcene, “Elaboration et Caractérisation de Nanocomposites Cellulose/ Montmorillonite”, *Département de génie des procédés industriels, Mémoire de magister, Université M’hamed Bougara Boumerdès*, (2008).
63. Gloaguen, J.M. et Lefebvre J.M., “Nanocomposites polymères/silicates en feuillets”, *Techniques de l’ingénieur*, (2007).
64. Chivrac, F. et Pollet, E., “Progress In nano-bio composites based on polysaccharid des and nanoclays”, *Materials Science And Engineering*, R 6 7, (2009), 1–17.
65. Chivrac, F., “Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch-based nano-biocomposites”, *Acta Biomaterialia*, V. 4, (2008), 1707–1714.
66. Lucilene Betega de Paiva, et Morales, A., “Organoclays: Properties, preparation and applications”, *Applied Clay Science*, V. 42, (2008), 8–24.
67. Solarski, S., “Développement de nouveaux filaments de polylactides nanocopmpsites”, *Université de science et technologies de LILE, Thèse de Doctorat*, (2006).

68. Chabane, L., "Étude du comportement de l'amidon dans une eau usée type urbaine après adsorption du cadmium sur ce biopolymère", Mémoire pfe, Université de Blida (2007).
69. Kaki, J., "Type of cationic starch product, preparation thereof and its use", United States Patent, (2001).
70. Wan-Yuan K., "Effects of reaction conditions on the physicochemical properties of cationic starch studied by RSM", *Carbohydrate Polymers*, V. 75, (2009), 627–635.
71. Biqiong C., "Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics", *Carbohydrate Polymers*, V. 61, (2005), 455–463.
72. Xu, S., Wang, J., "Adsorption Behavior of Acid Yellow G by Highly-Cross-linked Amphoteric Starch", *Journal of Polymer Research*, V. 13, (2006), 91–95.
73. Gimbert, F., "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis", *Journal of Hazardous Materials*, V. 157, (2008), 34–46.
74. Cao, Y., Qing, X., "Graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl starch", *European Polymer Journal*, V. 38, (2002), 1921–1924.
75. Fang, J.M., "The preparation and characterisation of series of chemically modified potato starches", *Carbohydrate Polymers*, V. 47, (2002), 245–252.
76. Wu, J., Wei, Y., "Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite", *Polymer*, V. 44, (2003), 6513–6520.
77. Xu, S., Wang, J., "Effect of degree of substitution on adsorption behavior of Basic Green 4 by highly cross linked amphoteric starch with quaternary ammonium and carboxyl groups", *Carbohydrate Polymers*, V. 66, (2006), 55–59.
78. Pi-xin W., et Xiu-li W., "Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane–THF–water media", *Carbohydrate Research*, V.344, (2009), 851–855.
79. Iddir, N., "Traitement et caractérisation des argiles: Application à la rétention du Cd présent dans les effluents aqueux", Mémoire de Magister, Université Houari Boumedienne, (2006).
80. Abdel-Aal, S.E. et Gad, Y.H., "Use of rice straw and radiation-modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, V. 129, n°1-3, (2006), 204- 215.

81. Bentaiba, F., "Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photocatalytique de certains colorants synthétiques dans l'eau", Mémoire de Magister USDB, Département de Chimie Industrielle, (2008).
82. Huskié, M. et Žagar, E., "Modification of montmorillonite by cationic polyesters", *Applied Clay Science*, V. 43, (2009), 420–424.
83. Qin-Yan, Y. et Qian L., "Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes", *Applied Clay Science*, V. 35, (2007), 268–275.
84. Lovedeep, K., Jaspre, S., "Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches", *Journal of Food Engineering*, V. 82, (2007), 383–394.
85. Shuo, Z., Cheng-Yang, W., "Potato starch- based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor", *Journal of physics and chemistry of solids*, V. 70, (2009), 1256–1260.
86. Giles, O.H., D'Silva, H.P., Easton, A., J. «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical», *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 47, n°3, (1974), 755-765.