

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie de l'environnement

MISE EN FORME DU BIOPOLYMÈRE AMIDON, CORRÉLATION STRUCTURE,
PROPRIÉTÉS ET APPLICATION DANS L'ÉLIMINATION DU CADMIUM
PRÉSENT DANS L'EAU

Par

Imène AROUN

Devant le jury composé de :

A.KHELIFA	Professeur. USDB	Président
A.AOUABED	Professeur. USDB	Examineur
N.BOUCHENAFI	Maitre de conférences, A. USDB	Examinatrice
K.DAOUD	Professeur. USTHB. Alger	Examineur
S. Semsari	Professeur. USDB	Rapporteur

Blida, Février 2012

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير مميزات على شكل كبسولات هلامية تحتوي على خليط من النشاء و الجينات الصوديوم و استعمالها من أجل امتزاز معدن الكاديوم الموجود في الماء بهدف تحسين القدرات الإمتزازية للنشاء قمنا بتغييرات كيميائية مؤدية إلى تشكيل: نشاء المشبك و نشاء مشبك يحتوي من أجل التغيير الكيميائي المشكل للنشاء المشبك الذي يحتوي على الفوسفات و الكربمات استعمالنا تقنية التخطيط التجريبي .

* اء ميزت بعدة طرق مثل MEB, DRX,IRTF في
* الأنواع المختلفة من الكبسولات ميزت باستعمال: قياس نسبة الانتفاخ و كمية الماء المحتواة في الكبس
.IRTF MEB

اختبار هذه المركبات النشوية من خلال تطبيقها في امتزاز الكاديوم من الماء 120 دقيقة تكفي لتحقيق التوازن بالنسبة للنشاء و النشاء المشبك بينما مدة 20 دقيقة تعد كافية بالنسبة للنشاء المشبك الذي يحتوي 420 دقيقة باستعمال مختلف ال

: النشاء،التغييرات الكيميائية، ، امتزاز ، الكاديوم.

RESUME

Le but principal de ce travail consiste à préparer de nouveaux matériaux sous forme de capsules sphériques à base de mélanges d'amidon et d'alginate de sodium pour une application à l'élimination du cadmium présent en solutions aqueuses. Pour l'amélioration des capacités de rétention et de la stabilité de l'amidon natif, deux modifications chimiques ont été réalisées afin d'aboutir à la formation de : l'amidon réticulé (AR) et de l'amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC).

L'optimisation de la modification chimique conduisant à la formation de l'ARPC a été réalisée par la technique des plans d'expériences.

La caractérisation des trois amidons solides a été réalisée par différentes méthodes telle que : la spectroscopie IRTF, DRX, MEB, mesure de la capacité de gonflement et la détermination de la solubilité.

La caractérisation des capsules préparées a été effectuée par : la spectroscopie FTIR , le taux de gonflement, la quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification, photographie numérique ainsi que la microscope électronique à balayage (MEB).

Les différents produits préparés (amidons solides et capsules) ont été utilisés dans l'élimination du cadmium .Les cinétiques d'adsorption du cadmium effectuées ont permis de montrer qu'un temps de contact de 120 minutes est suffisant afin d'atteindre le pseudo-équilibre pour l'amidon natif et l'amidon réticulé, et est environ de 20 minutes pour l'ARPC₄.Le temps de pseudo-équilibre a été déplacé jusqu'à 420 minutes pour les trois types de capsules sphériques préparées.

Mots clés : amidon, modifications chimiques, capsules, adsorption, cadmium.

ABSTRACT

The principal goal of this work is to prepare new supports in shape of spherical capsules which formed a mixture of starch and sodium alginate. These supports were used in cadmium elimination from aqueous solutions. In order to enhance starch's adsorption capacity, it was submit to two chemical modifications leading to formation of : crosslinked and crosslinked starch phosphate carbamate.

Chemical modification leading to synthesis of crosslinked starch phosphate carbamate was optimized by experimental design technic.

Characterization of the three solid starches was carried out by various methods such as: spectroscopy FTIR, DRX, SEM, swelling capacity and solubility.

The differents kinds of capsules are characterized by many ways such as: FTIR spectroscopy, Determination of rate of swelling and water quantity contained in capsules after gelation, numerical photography, SEM.

Different prepared products (solid starches and capsules) were used in cadmium elimination. Adsorption kinetics of cadmium showed that 120 minutes of contact with native or crosslinked starch are sufficient to reach equilibrium , and 20 minutes for crosslinked starch phosphate carbamate. The contact time was moved up to 420 minutes for the three types of spherical capsules prepared.

Keywords : starch, chemical modifications, capsules, adsorption, cadmium.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Chimie Industrielle de l'U.S.D.B sous la direction de Madame 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 mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leur tendresse, leur encouragement et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et toute ma gratitude à ma promotrice S.Semsari, Professeur à l'USDB pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe, pour son aide et pour les conseils apportés au cours de la réalisation de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeur A.KHELIFA, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Mes respectueux remerciements à Mr A. Aouabed, Professeur à l'U.S.D.B, Mr K.Daoud, Professeur à l'USTHB et Madame N. Bouchenafa, Maître de conférences à l'USDB qui ont bien voulu faire partie du jury.

J'adresse également mes remerciements à Mr Z.E. Djazouli, Maître de conférences, U.S.D.B pour son aide et ses conseils, également mes remerciements à Mlle A. Djemai technicienne de laboratoire au département des sciences agronomiques U.S.D.B.

Je remercie Mr S. Louelhi Chargé de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger pour m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail de recherche au sein de son laboratoire.

Je remercie Mlle Y. Koriche et S. Hamidouche pour leurs aides.

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

Je remercie également tous les techniciens, les ingénieurs de laboratoire et toute l'équipe administrative du Département de Chimie Industrielle. Je remercie aussi mon mari, ma sœur israa et mes frères Adel et Yacine pour leur soutien moral ainsi que mes collègues de la promotion.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION 14

CHAPITRE 1

DEPOLLUTION D'EFFLUENTS CONTENANT DES ETM PAR ADSORPTION SUR LE BIOPOLYMERE AMIDON

1.1. Généralités sur les éléments en traces métalliques	17
1.2. Mécanismes de rétention des ETM par les solides	18
1.3. Définition de l'adsorption	19
1.4. Types d'adsorption	20
1.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	21
1.6. Groupements fonctionnels assurant la rétention des ETM	23
1.7. Critères de sélection pour les adsorbants	24
1.8. Les différents types d'adsorbants des cations métalliques	24
1.9. Le biopolymère amidon	32
1.9.1. Organisation structurale des grains d'amidon	34
1.9.2. Modifications de l'amidon	
1.9.3. Applications des amidons modifiés à la rétention des ETM	

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

2.1. Introduction	37
2.2. Terminologie	37

2.2.1. Facteurs	37
2.2.2. Réponse	39
2.2.3. Surface de réponse	39
2.2.4. Coordonnées centrées réduites	40
2.3. Présentation des plans d'expériences	41
2.3.1. Définition	41
2.3.2. Les différents plans d'expériences	41
2.3.2.1. Les plans de mélanges	41
2.3.2.2. Les plans de criblage	42
2.3.2.3. Les plans de modélisation	42
2.4. Approche séquentielle	43
2.5. Notion de Modélisation mathématique	43
2.6. Expérimentation	44
2.7. Logiciels de plans d'expériences	44

CHAPITRE 3

ALGINATE ET ENCAPSULATION

3.1. Généralités	46
3.2. Structure chimique de l'acide alginique	47
3.3. Propriétés des alginates	48
3.4. Mécanisme de gélification de l'alginate	49
3.5. Préparation des billes d'alginate	50
3.6. Les applications de l'encapsulation	52

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES

4.1. Matériel et méthodes expérimentales	55
4.2. produits et appareillage	55

4.3. Extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre	55
4.3.1. Présentation de la matière première	55
4.3.2. Méthode d'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre	55
4.3.3. Calcul du rendement	57
4.4. Modifications chimiques de l'amidon	57
4.4.1. Réticulation par l'épichlorohydrine	57
4.4.2. Préparation de l'amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC)	58
4.4.2.1. Protocole expérimental de la modification	58
4.4.2.2. Plan d'expériences	58
4.5. Encapsulation des trois types d'amidon (AN, AR, ARPC ₄)	61
4.6. Caractérisation	63
4.7. Essais de rétention du cadmium sur les différents biomatériaux	68

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Rendement massique de l'amidon extrait	71
5.2. Modifications chimiques de l'amidon	71
5.2.1. Optimisation de la préparation de l'ARPC par la technique des plans d'expériences	71
5.3. Caractérisation de l'amidon natif et de ses dérivés	79
5.3.1. Analyse par FTIR	79
5.3.2. Analyse par DRX	84
5.3.3. Analyse par MEB	85
5.3.4. Capacité de gonflement et solubilité	88
5.4. Caractérisation des billes sphériques des deux types d'amidon (AN, ARPC ₄)	91
5.4.1. Analyse spectroscopie FTIR	92
5.4.2. Détermination du taux de gonflement et de la quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification	94
5.4.3. Détermination de la taille des capsules	96

5.4.4. Étude de la stabilité des billes en solution aqueuse	97
5.5. Etude des cinétiques de rétention	101
5.5.1. Cinétique de rétention du Cd ⁺⁺ sur l'amidon natif et ses dérivés	101
5.5.2. Essai de l'adsorption-desorption cyclique pour l'ARPC ₄	105
5.5.3. Cinétique de rétention du Cd ⁺⁺ sur les billes sphériques	106
5.5.4. Mécanisme de rétention du cadmium par les différents supports	109
CONCLUSION	110
APPENDICES	
A. Liste des symboles	112
B. Produits et appareillage	113
C. Photographie des billes des différents échantillons préparés	115
D. Observations par Microscopie électronique à balayage	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	119

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

1. liste des Figures

Figure 1.1 : Principales interactions entre une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	18
Figure 1.2 : Observation par MEB et par MO en lumière polarisée (en insert) de différents types de grains d'amidon	26
Figure 1.3 : Structure chimique du D-glucopyranose	27
Figure 1.4 : Schéma de la structure chimique de l'amylose	28
Figure 1.5 : Schéma de la structure chimique de l'amylopectine	28
Figure 1.6 : Diagramme de DRX de types cristallins A, B, C, et V	30
Figure 1.7 : Cristallinité d'un amidon de pomme de terre	30
Figure 1.8 : Arrangement cristallin de doubles hélices d'amylose de type A et B	32
Figure 1.9 : Modifications de l'amidon	33
Figure 1.10 : Représentation schématique de la réticulation	33
Figure 2.1 : Représentation des deux niveaux du facteur	38
Figure 2.2 : le domaine d'étude	38
Figure 2.3 : la surface de réponse	40
Figure 3.1 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM ; c) exemple d'enchaînement dans une chaîne d'alginate	47
Figure 3.2 : a) Structure représentative de l'alginate ; b) modèle en boîte à œufs	50
Figure 3.3 : Gélification de gouttes : schéma de principe	51
Figure 4.1 : la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire	56
Figure 4.2 : dispositif expérimental utilisé pour la production des billes	63
Figure 5.1 : Représentation graphique des réponses mesurées en fonction des réponses prédites du taux de rétention du Cd ⁺⁺	75
Figure 5.2 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) C _{urée} =20% et quantité d'H ₃ PO ₄ =9mmol	76
Figure 5.3 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) t=2.25h et quantité d'H ₃ PO ₄ =9mmol.	76
Figure 5.4 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) t=2.25h et C _{urée} =20%.	77

Figure 5.5 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) T=132.5°C et C _{urée} =20%.	77
Figure 5.6 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) T=132.5°C et quantité d'H ₃ PO ₄ =9mmol	78
Figure 5.7 : Spectres IR de a) : AN et b) : amidon réticulé	81
Figure 5.8 : Spectres IR de b) : AR et c) : ARPC ₄	83
Figure 5.9 : Spectres DRX de a) : AN et b) : AR	84
Figure 5.10 : Spectres DRX de b) : AR et c) : ARPC ₄	85
Figure 5.11 : Observation par MEB de grains d'AN	86
Figure 5.12 : Observation par MEB de grains d'AR	87
Figure 5.13 : Observation par MEB des grains d'ARPC ₄ obtenus dans les conditions optimales à différents agrandissements	88
Figure 5.14 : Structure des billes amidon-alginate-Ca ⁺⁺	91
Figure 5.15 : Spectres IRTF de a) : Alginate de sodium, b) : Amidon natif et c) : Billes d'AN à base d'AS	92
Figure 5.16 : Spectres IRTF de a) : AS, b) : ARPC ₄ et c) : Billes d'ARPC ₄ à base d'AS	94
Figure 5.17 : Photographie des billes sous une loupe optique : a) (tuyau = 2.5mm, débit=1.8 ml.min ⁻¹ , R=4) b) (tuyau = 3mm, débit=2.27 ml.min ⁻¹ , R=4)	96
Figure 5.18 : Spectres IRTF de a) : AN, b) : AN après 24h d'agitation et c) : Amidon natif après 48h d'agitation	98
Figure 5.19 : Spectres IRTF de a) : ARPC ₄ , b) : ARPC ₄ après 24h d'agitation et c) : ARPC ₄ après 48h d'agitation	99
Figure 5.20 : Micrographies des billes d'AN obtenues à base d'AS a) : avant et b) : après 48h d'agitation dans l'eau distillée	100
Figure 5.21 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue en fonction du temps. (pH=6, T=18°C, m adsorbant= 50 mg, C ₀ =0.5mg.L ⁻¹)	101
Figure 5.22 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue en fonction du temps. (pH=6, T=18°C, m adsorbant= 50 mg, C ₀ =1mg.L ⁻¹)	102
Figure 5.23 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue par l'AN en fonction du temps C ₁ =0.5 mg.L ⁻¹ et C ₂ =1 mg.L ⁻¹	102
Figure 5.24 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue par l'AR en fonction du temps C ₁ =0.5 mg.L ⁻¹ et C ₂ =1 mg.L ⁻¹	103
Figure 5.25 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue par l'ARPC ₄ en fonction du temps C ₁ =0.5 mg.L ⁻¹ et C ₂ =1 mg.L ⁻¹	103
Figure 5.26 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue par en fonction du temps a) : AN, b) : Billes d'AN à r ₁ =2.5mm et c) : Billes d'AN à r ₂ =3mm	106

[Cd ⁺⁺] ₀ =1 mg.L ⁻¹ , pH=6, T=18°C, m adsorbant= 50 mg	
Figure 5.27 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue en fonction du temps par a) : AR, b) : Billes d'AR ϕ 1=2.5mm et c) : Billes d'AR ϕ 2=3mm pour [Cd ⁺⁺] ₀ =1 mg.L ⁻¹ , pH=6, T=18°C, m adsorbant= 50 mg	107
Figure 5.28 : Quantité de Cd ⁺⁺ retenue en fonction du temps par a) : ARPC4, b) : Billes d'ARPC4 ϕ 1=2.5mm et c) : Billes d'ARPC4 ϕ 2=3mm [Cd ⁺⁺] ₀ =1 mg.L ⁻¹ , pH=6, T=18°C, m adsorbant= 50 mg	107

2. liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Étude des équilibres d'adsorption de cations métalliques sur différents biopolymères	21
Tableau 1.2 : Les principaux groupements fonctionnels responsables à la rétention de cations métalliques	22
Tableau 1.3 : Forme, taille et % massique d'amylose pour différents amidons	25
Tableau 1.4 : Composition chimique de divers amidons	29
Tableau 2.1 : Exemple d'une présentation d'un plan d'expérience	
Tableau 4.1 : Domaine d'étude	41
Tableau 4.2 : Matrice d'expériences	61
Tableau 5.1 : Résultats du taux de rétention du cadmium (Y) pour les différents essais	72
Tableau 5.2 : Valeurs des coefficients du modèle avec \pm l' ES, la probabilité p et l'intervalle de confiance IC associés	73
Tableau 5.3 : Les valeurs de R ² et Q ² du modèle.	74
Tableau 5.4 : L'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle où : est le degré de liberté	75
Tableau 5.5 : Conditions optimale de la préparation d' ARPC ₄	78
Tableau 5.6 : Effet de la température sur la capacité de gonflement et la solubilité des trois types d'amidons (AN, AR, ARPC ₄)	89
Tableau 5.7 : Effet du pH sur la capacité de gonflement et la solubilité des trois types d'amidons (AN, AR, ARPC ₄) à T°=21°C.	90
Tableau 5.8 : Taux de gonflement et quantité d'eau contenue dans les capsules	95
Tableau 5.9 : Diamètre moyen des différentes capsules gélifiées	97

Tableau 5.10 : Taux de Cd ⁺⁺ retenu au temps d'équilibre	104
Tableau 5.11 : Résultats des trois cycles d'adsorption-désorption de l'ARPC ₄	105
Tableau 5.12 : Taux de Cd ⁺⁺ retenu au temps d'équilibre	108

INTRODUCTION

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en aval des lieux de production et par conséquent dans l'environnement.

La contamination des eaux par les ETM, constitue un problème majeur pour l'environnement à cause de leurs toxicités.

Pour l'élimination de faibles concentrations de ces ions métalliques en solution, le processus d'adsorption est le plus recommandé. Ce qui nécessite la présence d'un solide "adsorbant" qui lie des molécules soit par : des forces d'attraction physiques, échange ionique, ou bien par des liaisons chimiques. Il est également important que l'adsorbant soit disponible en grande quantité, facilement régénérable. Les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles [01].

Les groupements hydroxyles présents sur la structure de l'amidon peuvent donner lieu à une multitude de réactions telles que les réactions d'oxydations, des éthérifications ou des estérifications qui ouvrent la voie à de nombreuses modifications de sa structure, ce qui permet de changer ses propriétés et de multiplier les domaines de ces applications.

Dans ce travail, qui s'inscrit globalement dans la continuité des précédents travaux [02], nous avons encapsulé dans les billes d'alginate des particules d'amidon de pomme de terre (natif et chimiquement modifié). L'amidon est un polysaccharide efficace et déjà largement utilisé pour l'élimination des métaux lourds. Son utilisation est cependant limitée par une mise en œuvre spécifique car ses petites particules se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois la rétention effectuée.

L'encapsulation de l'amidon au sein des billes d'alginate permet de pallier ce problème, puisque il ne sera pas dispersé dans l'effluent et pourra être extrait facilement.

Au cours de cette étude nous nous sommes attachés à maîtriser la préparation des billes d'alginate encapsulant l'amidon, à caractériser leurs propriétés physico-chimiques, et à étudier leur efficacité vis-à-vis de la rétention de métaux lourds. Nous avons comparé particulièrement les capacités de rétention du matériau composite élaboré à celle de l'amidon (natif ou chimiquement modifié) non encapsulé.

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

- Une partie théorique qui comprend trois chapitres :
 - Dans le chapitre I, nous présentons une synthèse bibliographique sur la dépollution d'effluents contenant des ETM par adsorption sur le biopolymère amidon et ses dérivées.
 - Dans le chapitre II, Des généralités sur les techniques des plans d'expériences sont rappelées.
 - Dans le chapitre III, un aperçu sur l'alginate et l'encapsulation des différents supports solides est présenté.

- Une partie expérimentale dans laquelle sont détaillés. :
 - Les matériels et techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons.
 - Les modifications chimiques de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre ainsi que la mise en œuvre des différents paramètres servant à l'optimisation de la préparation de l'amidon réticulé phosphaté carbamate par la technique des plans d'expériences.
 - Les différentes méthodes de caractérisation de l'amidon natif et de ses dérivés (FTIR, DRX, MEB, capacité de gonflement et solubilité).
 - Les différentes méthodes de caractérisation des billes d'alginate contenant les différents types d'amidon (FTIR, MEB, taux de gonflement et quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification, Photographie numérique, et détermination de la taille des capsules).

- Application des différents produits obtenus (amidons en grains, amidons sous forme de billes sphérique d'alginate) à l'adsorption du cadmium.

Nous exposons également en dernière étape les conclusions de l'étude et les perspectives en rapport avec les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation des billes à une plus grande échelle.

CHAPITRE 1 DÉPOLLUTION DES EFFLUENTS AQUEUX CONTENANT DES ETM PAR ADSORPTION SUR L'AMIDON

1.1. Généralités sur les éléments en traces métalliques

Les ETM présents dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur présence dans l'eau peut être soit le résultat de déversements des rejets industriels effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces [15], soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les plus importantes sources naturelles, est citée l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts.

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement, les ETM sont des composés non biodégradables possédants un effet cumulatif dans les organismes vivants, pour finir par atteindre des seuils toxiques. [6,16]

Un bon nombre des ETM sont connus comme toxiques ou cancérigènes, à titre d'exemple le chrome (VI) est classé très toxique pour l'homme et les animaux [7,8]. Le cuivre provoque des actions toxiques sur la santé humaine à des concentrations supérieures à 1.5 mg.L^{-1} [10]. Le mercure et le cadmium sont connus en tant que les plus toxiques et les plus préjudiciables à l'environnement [9,14].

Dans les eaux usées provenant de plusieurs secteurs industriels, la concentration en cadmium est de l'ordre de $0.1-100 \text{ mg.L}^{-1}$. En raison de sa grande mobilité, le cadmium peut être trouvé dans les eaux ou dans le sol de tout écosystème pollué [15].

Afin de pouvoir éliminer les ETM présents dans l'eau, les technologies récentes reposent sur : la précipitation chimique, l'échange d'ion, les méthodes électrochimiques, les processus de membrane, et les procédés d'adsorption qui sont les mieux adaptables à ce genre de polluants [11,12].

1.2. Mécanismes de rétention des ETM par les solides

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds par les solides sont illustrés sur la figure 1.1 :

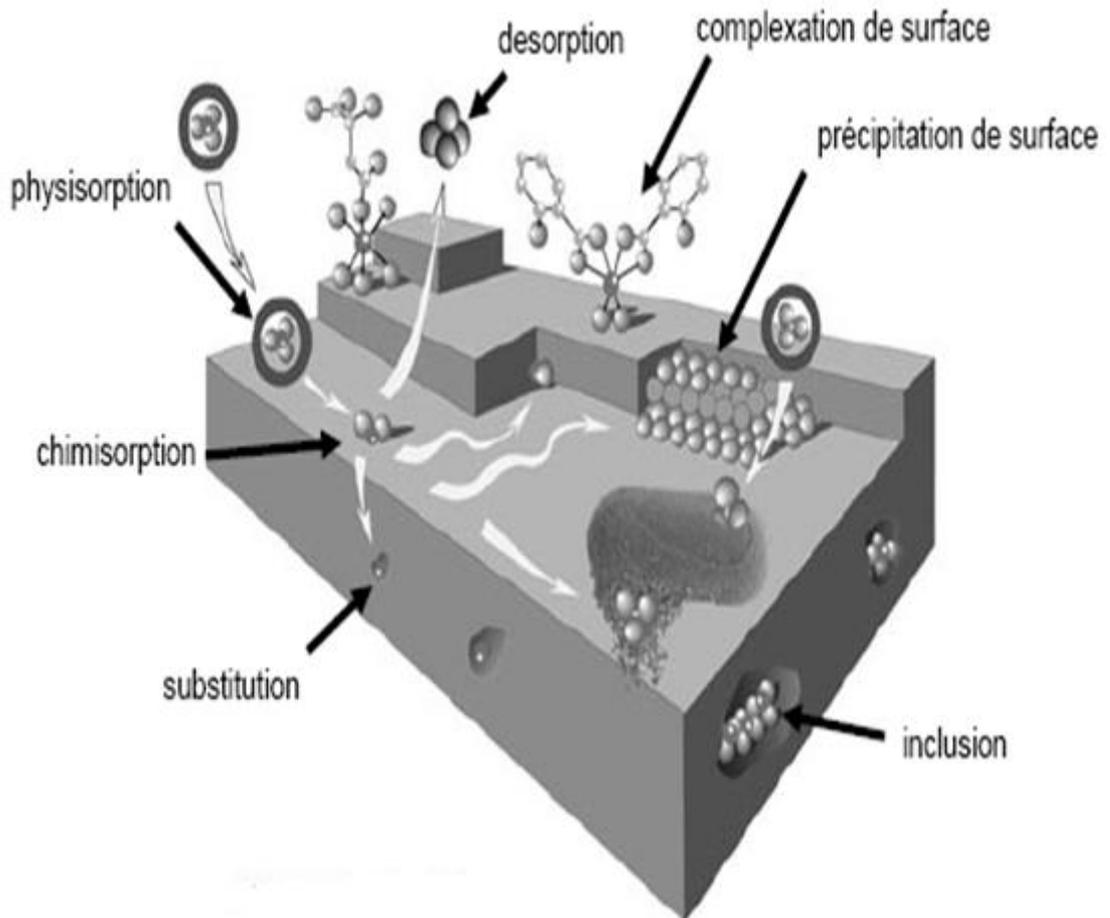


Figure 1.1 : Principales interactions entre une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

Les différents processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

1.2.1. La précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides.

Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s) :

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y$$

Où : (A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide, et x, y leur stœchiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé par le produit ionique.

1.2.2. Substitution dans le réseau cristallin

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

1.2.3. Inclusion (piégeage mécanique)

Il s'agit de molécules piégées mécaniquement dans des pores. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

1.2.4. Adsorption

Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles [19], ainsi que sur le développement de bioadsorbants sélectifs [3].

1.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption liquide/solide est une méthode de séparation par laquelle des polluants (ou adsorbats), présents dans un liquide, se fixent à la surface d'un matériau solide (ou adsorbant). C'est donc un phénomène physico-chimique se

traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles [4].

L'adsorption de diverses substances des solides est due à la plus grande énergie libre en surface des solides suite à leur surface étendue. Selon la deuxième loi de la thermodynamique, cette énergie doit être réduite. Ceci est réalisé en réduisant la tension superficielle par l'intermédiaire de capture des substances extrinsèques [13].

1.4. Types d'adsorption

Les interactions induites solides /adsorbat peuvent être classées en deux grandes catégories :

1.4.1. La physisorption

Entre la surface et la molécule adsorbable il peut exister des attractions répulsions basées sur un système de forces électrostatiques :

- Ñ Des interactions ioniques suivant le modèle de Gouy-Chapman-Stern
- Ñ Des forces de Van Der Walls englobant trois formes distinctes d'interactions :

- Interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom)
- Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye)
- Forces de dispersion (forces de London)

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. [5]

Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique) [29].

1.4.2. La chimisorption

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Généralement, les liaisons sont de plus forte énergie et sont supérieures ou égale à 40 kJ/mol. [5]

1.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité Q_{eq} d'entités adsorbées à l'équilibre par masse d'adsorbant à la concentration en solution C_{eq} . Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre Q_{eq} et C_{eq} [105, 106].

Les études disponibles sur la rétention de cations métalliques par des biopolymères montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir sont suffisants pour interpréter les données expérimentales (tableau 1.1).

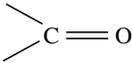
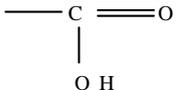
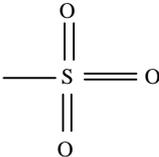
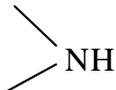
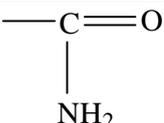
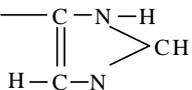
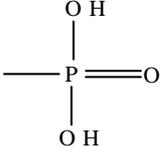
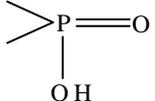
Tableau 1.1 : Étude des équilibres d'adsorption de cations métalliques sur différents biopolymères.

Biopolymères	Cations métalliques	Équilibre d'adsorption	Références
Amidon oxydé carboxyméthylé	Calcium	Modèle de Langmuir	[23]
Amidon Réticulé carboxyméthylé	Calcium	Modèle de Freundlich	[23]
Amidon réticulé amphotérique contenant des groupements carboxyméthyles	Pb (II)	Modèle de Langmuir	[25]
Amidon réticulé cationique maléate	Cr (VI)	Modèle de Langmuir	[26]
Amidon réticulé phosphaté	Zn (II)	Modèle de Langmuir	[27]
Copolymère greffé amidon/acrylonitrile	Cu (II)	Modèle de Freundlich	[27]
Chitosane réticulé	Cu (II), Zn (II), Pb (II)	Modèle de Langmuir	[24]

1.6. Groupements fonctionnels assurant la rétention des ETM

Les biomolécules contiennent des sites chimiquement actifs responsables de la rétention de cations métalliques présents dans l'eau (tableau 1.2) qui ont conduit à l'idée de modifications chimiques de certains biopolymères par introduction du groupement choisi en vue de l'augmentation de leurs capacités de rétention envers ces micropolluants.

Tableau 1.2 : Les principaux groupements fonctionnels responsables à la rétention de cations métalliques [30].

Groupements fonctionnels	Formule	Ligand	Biomolécules contenant le groupement
Hydroxyle	OH	O	PS, UA, SPS, AA
Carbonyle		O	Liaisons peptidiques
Carboxyle		O	UA, AA
Sulfhydryle (Thiol)	SH	S	AA
Sulfonate		O	SPS
Thioether		S	AA
Amine	NH ₂	N	Cto, AA
Amine secondaire		N	Cti, PG, Liaisons peptidiques
Amide		N	AA
Imine	HN	N	AA
Imidazole		N	AA
Phosphonate		O	PL
Phosphodiester		O	TA, LPS

PS = Polysaccharides, UA = acides uroniques, SPS = Polysaccharides sulfatés, Cto = Chitosane, PG = Peptidoglycanes, AA = Acides Aminés, TA = Acides téichoïques, PL = Phospholipides, LPS = Lipopolysaccharides

1.7. Critères de sélection pour les adsorbants

Le choix de l'adsorbant repose essentiellement sur l'application de celui-ci, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [48].

- ✓ La capacité d'adsorption : il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés.
- ✓ La sélectivité : ce paramètre traduit la faculté d'un adsorbant à adsorber préférentiellement un composé par rapport aux autres. Plus la sélectivité sera grande plus la séparation sera grande plus la séparation sera efficace.
- ✓ La régénérabilité : elle affecte directement la différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.
- ✓ La résistance mécanique, chimique et thermique : les adsorbants doivent être résistants au changement de conditions opératoires (pression et température).
- ✓ Un prix peu élevé.

1.8. Les différents types d'adsorbants des cations métalliques

Les matériaux adsorbants les plus utilisés pour la rétention de cations métalliques sont les charbons actifs commerciaux, car ils possèdent de remarquables propriétés de fixation dues notamment à leur structure poreuse particulière et à leur chimie de surface. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines industriels. Cependant, même si les performances des charbons ne sont plus à démontrer, les procédés utilisant ces adsorbants ont un coût relativement important. De plus, les charbons saturent rapidement et une fois utilisés, la question de leur élimination se pose : on peut envisager de les régénérer ou de les incinérer, mais là encore, ces étapes d'élimination induisent des coûts élevés. Ces raisons peuvent expliquer pourquoi les charbons ne sont pas utilisés par de nombreuses filières industrielles dans le traitement des eaux usées.

De nombreuses études de laboratoires ont ainsi été menées ces dernières années afin de remplacer les charbons par d'autres matériaux ne présentant pas ces inconvénients. On peut par exemple citer les argiles, les oxydes métalliques, la tourbe, le chitosane, l'amidon, les biomasses, les déchets industriels, agricoles ou forestiers [4].

1.9. Le biopolymère amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve dans les organes de réserves de plantes telles que les céréales (30-80% de la matière sèche (ms)), les tubercules (60-90% de ms), et les légumineuses (25-50% ms) [41].

1.9.1. Organisation structurale des grains d'amidon

1.9.1.1. Morphologie et orientation moléculaire

L'amidon, après extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification, se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques de 2 à 100 μm de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon (Tableau 1.3 et Figure 1.2). Ces grains sont une forme dense ($d \approx 1,5$) de stockage de l'amidon.

Ils sont constitués d'anneaux de croissance concentriques. Le centre commun des anneaux, considéré comme le point de départ de la croissance des macromolécules, est appelé *hile*.

Observé en microscopie optique en lumière polarisée, le grain se comporte comme un sphérocrystal biréfringent (Figure I-2) : les zones d'extinction forment une croix sombre appelée croix de Malte. Le grain a une biréfringence positive, ce qui indique que les chaînes macromoléculaires ont une orientation radiale [40].

Tableau 1.3 : Forme, taille et pourcentage massique d'amylose pour différents amidons [40].

Origine botanique	Forme	Taille (μm)	% Amylose
(a) Pomme de terre	Ellipsoïdale	15-100	23
(b) Manioc	Hémisphérique, sphérique	5-35	17
(c) Blé	Lenticulaire, Polyédrique	2-30	26
(d) Mais standard	Polyédrique	5-25	28
(e) Mais cireux	Polyédrique	2-25	< 1
(f) Riz	Polyédrique	3-8	14-32
(g) Pois lisse	Réniforme	5-10	35
(h) Pois ridé	Rosette	30-40	66

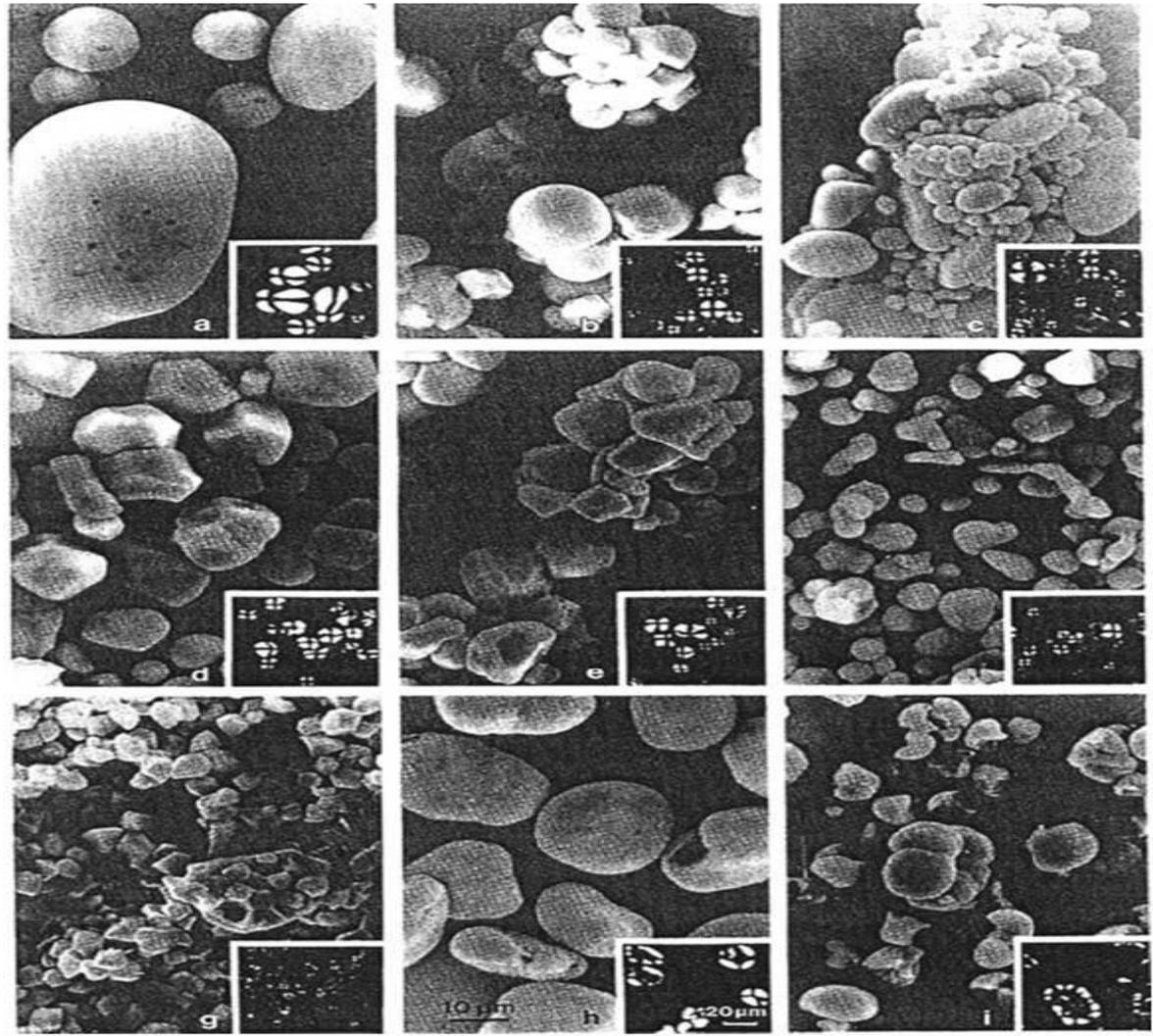


Figure 1.2 : Observation par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique en lumière polarisée (en insert) de différents types de grains d'amidon. Les origines botaniques sont mentionnées dans le Tableau 1.3.

1.9.1.2. Composition moléculaire

La nature chimique de l'amidon a été déterminée par l'analyse de ses produits de dégradation après hydrolyse acide totale. L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule $C_6H_{10}O_5$, présent sous sa forme cyclisée appelée α -D-glucopyranose (ou α -D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise la plus stable : les hydroxyles C2, C3, C4 et C6 sont en position équatoriale (Figure 1.3). La nature de la liaison chimique entre les unités monomériques a été révélée en plusieurs

étapes. Les unités sont liées par des liaisons de type éther, appelées *glycosidiques*, en conformation .

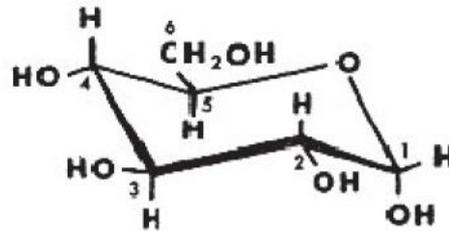


Figure 1.3 : Structure chimique du D-glucopyranose.

Le grain d'amidon est composé de 98-99% d'une fraction glucidique constituée de deux homopolymères de glucose : l'*amylose* et l'*amylopectine*, et d'une fraction non glucidique [42, 43]

1.9.1.2.1. Fraction glucidique

➤ Amylose

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type (1-4) (Figure 1.4).

Les deux extrémités ont une fonctionnalité différente. En position C4 se trouve l'extrémité *non réductrice* et en position C1 l'extrémité *réductrice* due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal. L'amylose native contient 500 à 6000 unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500, correspondant à une masse molaire moyenne en poids comprise entre 10^5 et 10^6 g.mol⁻¹[41,42, 45].

L'amylose préparé à partir de l'amidon de la pomme de terre a un poids moléculaire d'environ 35 000 [44,45].

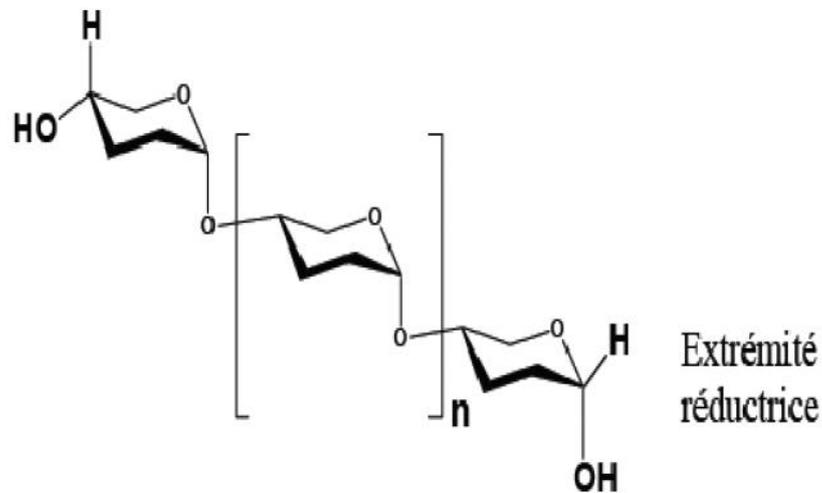


Figure 1.4: Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

L'amylose a la spécificité de complexer des molécules hydrophobes telles que : l'iode, des acides gras, des alcools etc [41].

➤ Amylopectine

L'amylopectine est formée par l'association de résidus D-anhydroglucopyranose reliés entre eux par des liaisons (1-4) en chaînes linéaires branchées les unes sur les autres par des liaisons (1-6) (Figure 1.5). Le taux de branchement est d'environ 4-5%. L'amylopectine native contient 105 à 109 unités glucosyl selon l'origine botanique de l'amidon [42,45].

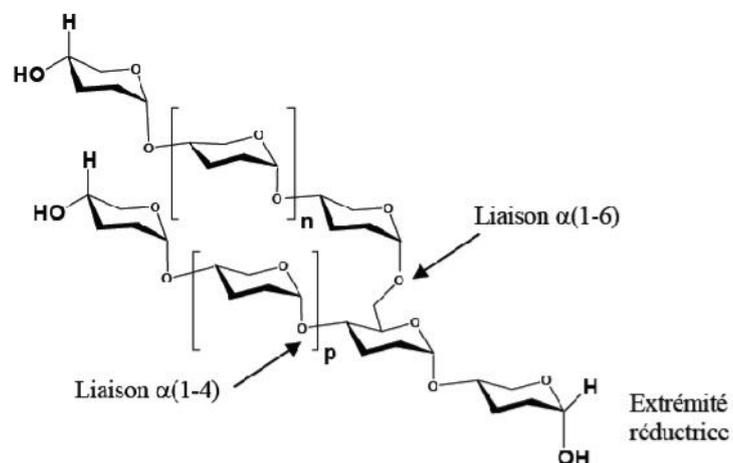


Figure 1.5: Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

1.9.1.2.2. Fraction non glucidique

L'ensemble des substances non glucidiques représente, en général 1 à 3 % du produit purifié [46].

Tableau 1.4 : Composition chimique de divers amidons exprimés en g/100g d'amidon extrait (matière sèche) [46,47].

Origine de l'amidon	Amidon	Matières minérales	Protéines	Lipides
Manioc	98,3	0,01	0,21	0,57
Maïs Normal	98	0,115	0,30	0,65
Maïs riche en amylose	93	0,23	0,50	1,11
Blé	99	0,35	0,33	0,24
Pomme de Terre	98	0,34	0,05	0,99
Pois Lisse	80	0,175	0,18	0,19

1.9.1. 3. Type cristallin des amidons natifs

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur type de diagramme de diffraction (Figure 1.6) A, B et C.

Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

Le type V, de l'allemand "Verkleiterung" (gélatinisation), est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexante (iode, alcools, cyclohexane, acides gras...) [42].

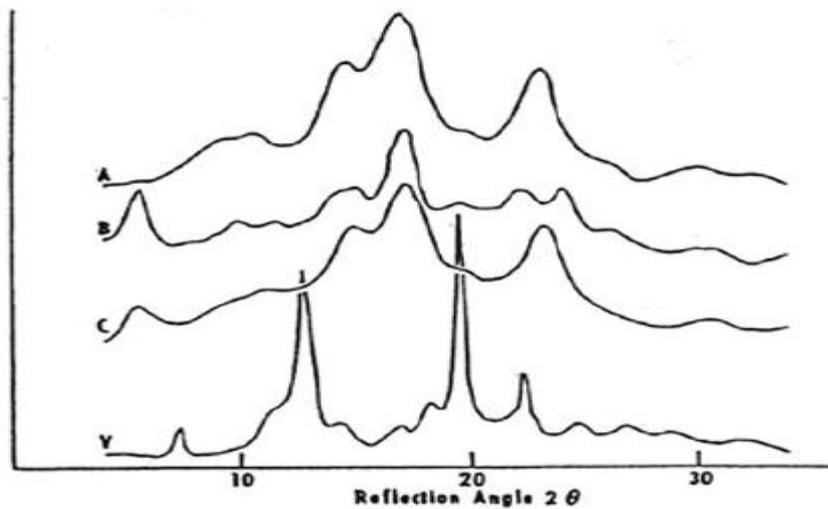


Figure 1.6: Diagramme de diffraction des rayons X de types cristallins A, B, C, et V [42]

Les diagrammes de DRX de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie de 10 à 45% selon l'origine botanique. Il est connu que l'eau fait partie intégrante de la structure cristalline des amidons de type A et de Type B. en dessous de 10% de teneur en eau, les diagrammes de diffraction sont mal définis.

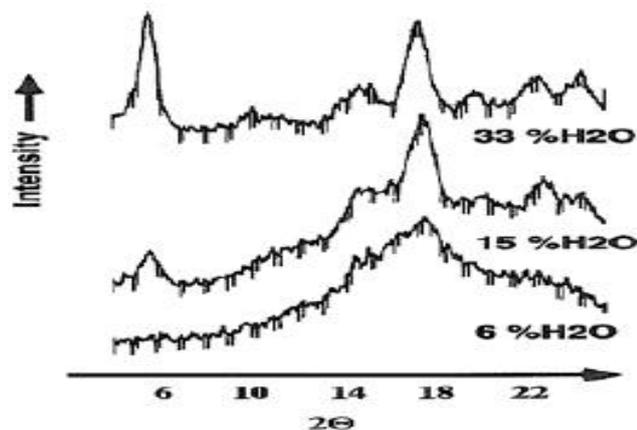


Figure 1.7 : Cristallinité d'un amidon de pomme de terre : influence de la teneur en eau sur la résolution du diagramme de diffraction des rayons X [41]

L'intensité des pics de diffraction augmente et la résolution des diagrammes de diffraction du type B augmente à partir d'une teneur en eau de 10%, jusqu'à un maximum de 33% [41].

1.9.1.4. Structure moléculaire des allomorphes A et B

Étant donnée la difficulté d'interprétation des diagrammes de diffraction des amidons natifs (faible cristallinité de l'amidon et complexité de la structure moléculaire), des modèles structuraux ont été établis à partir d'amylose recristallisée. Il a été démontré que pour les types cristallins A et B, les chaînes linéaires d' -glucose s'organisent en doubles hélices comportant 2x6 unités glycosyl par tour. Cette structure est stabilisée par des interactions Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites.

D'un point de vue structural, la différence entre les allomorphes de type A et B réside dans l'empilement des doubles hélices et dans la quantité d'eau présente entre les doubles hélices.

Le type B se caractérise par une maille hexagonale ($a = b = 1,85 \text{ nm}$, $c = 1,04 \text{ nm}$ et $\alpha = 120^\circ$). Chaque double hélice a trois voisines. Les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient des molécules d'eau (36 par maille).

En revanche, dans la structure de type A, de maille monoclinique ($a = 2,124 \text{ nm}$, $b = 1,172 \text{ nm}$, $c = 1,069 \text{ nm}$, et $\alpha = 123,5^\circ$), chaque double hélice a six voisines, formant ainsi une structure plus dense. La compacité de la structure ne permet l'hydratation que par 4 molécules d'eau par maille.

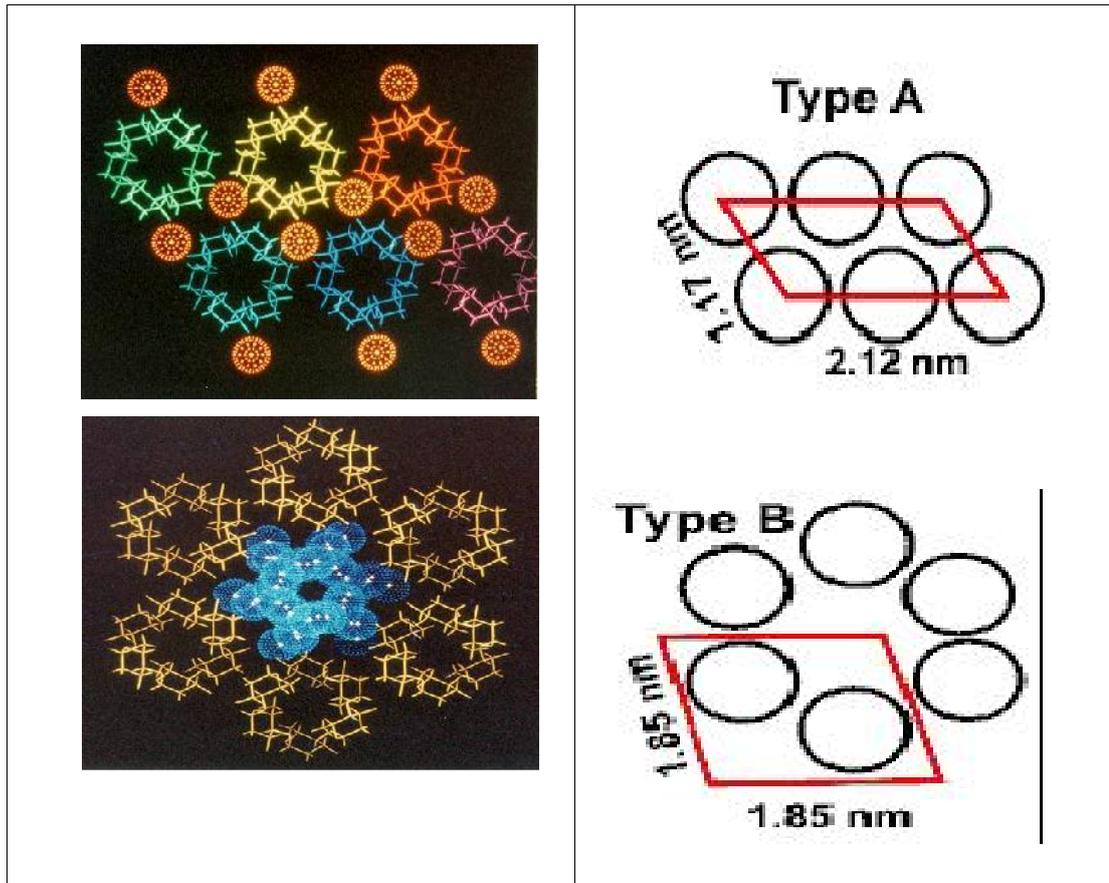


Figure 1.8: Arrangement cristallin de doubles hélices d'amylose de type A et B

1.9.2. Modifications de l'amidon

L'amidon constitue un matériel de base qui est largement employé dans l'industrie aussi bien sous sa forme native qu'après avoir subi des transformations physiques et/ou chimiques. Celles-ci améliorent les propriétés fonctionnelles de l'amidon lui permettant d'élargir ses domaines d'application dans de nombreux secteurs industriels. Ces modifications sont résumées sur la Figure 1.9.

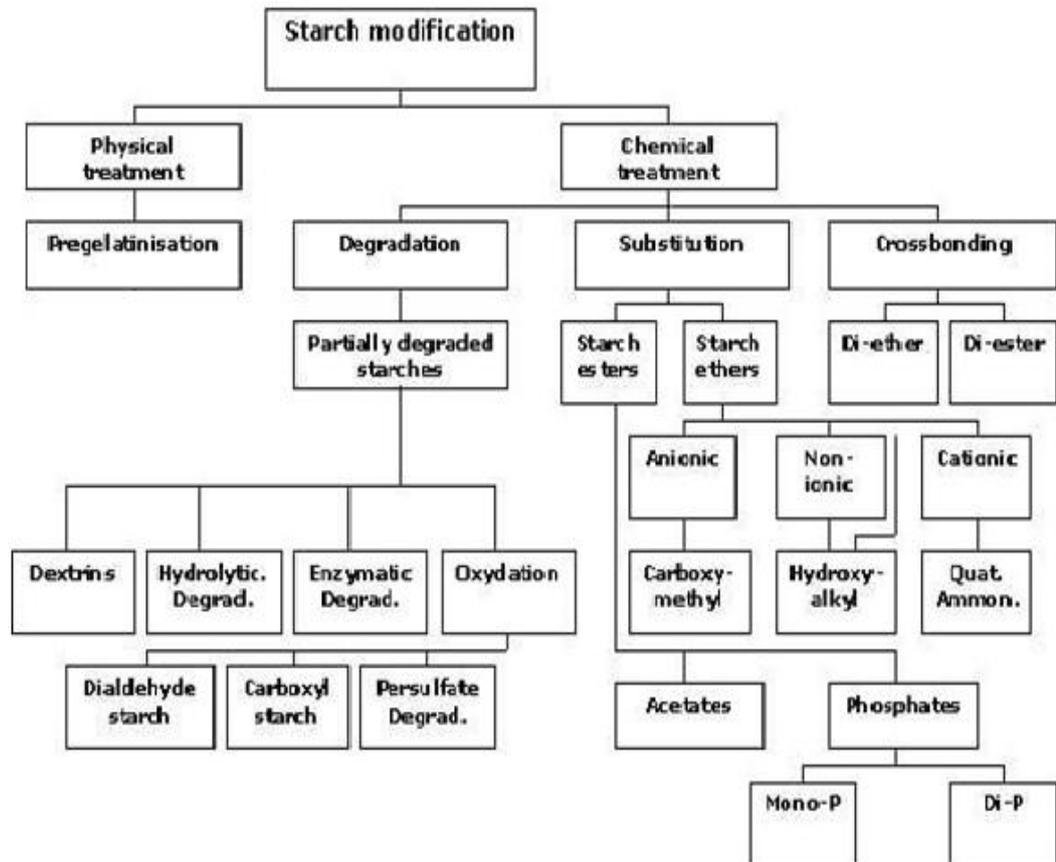


Figure 1.9 : Modifications de l'amidon.

Les réactions de réticulation et de substitution (qui aboutie à la formation de l'ARPC) sont décrites plus en détails dans la partie suivante, car elles concernent les modifications chimiques apportées aux amidons de l'étude.

1.9.2.1. La réticulation

La réticulation est une modification chimique de l'amidon qui permet d'améliorer la stabilité des grains au gonflement, aux hautes températures, au cisaillement et aux conditions acides [41]. Elle consiste à créer des pontages inter- ou intramoléculaires dans le granule d'amidon (figure 1.10) [102].

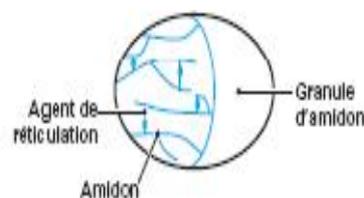


Figure 1.10 : Représentation schématique de la réticulation [102].

La réaction de réticulation se produit entre deux chaînes d'amylopectine ou d'amylose ou encore entre une chaîne d'amylopectine et une chaîne d'amylose. Elle peut être accomplie avec l'épichlorohydrine qui conduit à l'introduction des ponts éther sur la structure de l'amidon [101].

1.9.2.2. La substitution

Les substitutions sont réalisées au niveau des groupements hydroxyles libres par l'intermédiaire de liaisons :

- Esters : pour les succinates, les acétates d'amidons et les monophosphates.

- Éthers : pour les amidons hydroxypropylés et carboxyméthylé.

Ces modifications permettent de limiter la rétrogradation (stabilisation), de réduire la température de gélification de l'amidon ou d'introduire de nouvelles propriétés [102].

1.9.3. Applications des amidons modifiés à la rétention des ETM

Dans le domaine du traitement des eaux, nombreuses études récentes portent sur la rétention d'ETM sur des amidons chimiquement modifiés.

En se basant sur les données de littérature, nous donnons une liste de quelques applications de décontamination de solutions aqueuses contenant des ETM par ce biopolymère et ses dérivés.

Zhang et Chen [103] ont proposé des copolymères greffés d'amidon réticulé contenant des groupements amine. Ces polymères, utilisés comme support de fixation pour des ions Pb(II) et Cu(II), ont été préparés en greffant le méthacrylate de diméthylaminoéthyl sur l'amidon commercial. Ils ont démontré que 2 heures de mise en contact sont suffisantes pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Dans une autre étude, Kim et Lim [39] ont préparé un amidon carboxyméthylé réticulé par le POCl_3 pour application à la l'élimination des ETM. Les cations métalliques (Cu, Pb, Cd et Hg) pourraient être efficacement retenus en dispersant 1% d'amidon modifié et le temps d'équilibre est atteint au bout de quelques minutes seulement. La cinétique d'adsorption est rapide et la capacité de rétention est significative. Cependant, l'efficacité de la rétention des ions

métalliques dépend de la teneur en groupements carboxyméthyles et de la quantité d'amidon contenue en solution.

Shu-Fen Zhang et al [26], ont élaboré un amidon maléate cationique réticulé contenant des groupements cationiques d'ammonium quaternaire et la capacité de rétention des ions Cr(VI) par ce nouveau support adsorbant a été étudié. Il a été trouvé que La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du degré de substitution des groupements maléiques anioniques.

C'est ainsi que Ji-De Wang et al [25], ont utilisé un amidon réticulé amphotérique contenant des groupements carboxyméthylé comme adsorbant des ions Pb(II). Il a été noté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du degré de substitution des groupements carboxyméthyles.

En préparant un amidon réticulé carboxyméthylé et un amidon oxydé carboxyméthylé, Yan-Xiao Chen et Gong-Ying Wang [23], se sont intéressés à l'étude des propriétés d'adsorption des ions calcium présents en solution aqueuse sur ces deux support. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 30 minutes par les deux amidons anioniques.

Plus récemment Shu-Fen Zhang et al [36], un amidon dialdéhyde aminothiazole a été synthétisé et la capacité de rétention des ions cuivre présents en solution aqueuse a été étudiée. L'effet du temps d'adsorption, pH, la concentration initiale en ions cuivre et la température a été testé. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du degré de substitution, le processus d'adsorption est endothermique, et une température plus élevée est favorable à l'adsorption des ions Cuivre.

Pour leur part, Lei Guo et Shu-Fen Zhang [50], ont synthétisé un amidon réticulé phosphaté carbamate. La rétention des ions Cu(II) contenus en solution aqueuse a été étudiée. Les résultats indiquent que 20 minutes de mise en contact sont suffisantes pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les ions Cu(II) retenus peuvent être récupérés par désorption après traitement avec une solution de HCl et le pourcentage de désorption atteint 96% en utilisant une solution HCl (1N) pendant 1 h.

La fixation des ions Pb(II) sur l'amidon réticulé phosphaté carbamate a été également étudiée par Lei Guo et Shu-Fen Zhang [66]. Il a été trouvé que le temps d'équilibre est atteint au bout de 20 minutes et l'adsorption des ions Pb(II) est endothermique.

En 2009, Lei Guo et al [27] ont préparé un amidon réticulé phosphaté à différents degré de substitution en groupements phosphate. Ce dernier à été utilisé à la rétention du Zn (II) contenu en solution aqueuse. Il est à noté que ce type d'amidon peut efficacement éliminer le Zn(II) contenu en solution.

CHAPITRE 2 GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

2.1. Introduction

Nous nous sommes proposé de présenter dans un chapitre à part quelques généralités sur la planification des expériences car ces notions mathématiques ne s'intègrent pas avec les données des chapitres bibliographiques 1 et 3.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur [67].

Nous présenterons dans ce paragraphe quelques notions théoriques sur les plans d'expériences et les outils statistiques utilisés. Ces notions seront nécessaires pour comprendre la démarche suivie pour l'optimisation de la préparation de l'amidon réticulé phosphaté carbamate.

2.2. Terminologie

2.2.1. Facteur

Les variables que nous sélectionnons pour être étudiés sont appelées facteurs, notés P_i , avec $1 \leq i \leq k$ où k est le nombre de facteurs. Lorsque le facteur est continu, il varie entre deux bornes appelées niveau bas pour la borne inférieure et niveau haut pour la borne supérieure.

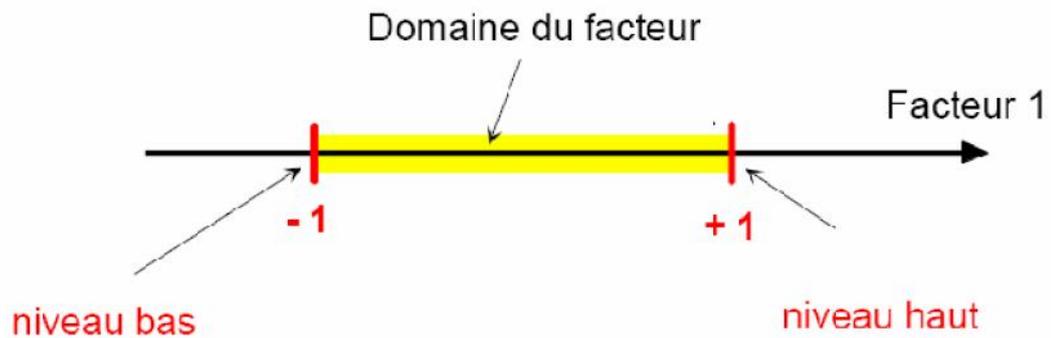


Figure 2.1 : Représentation des deux niveaux du facteur.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le « **domaine d'étude** ». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 2.2).

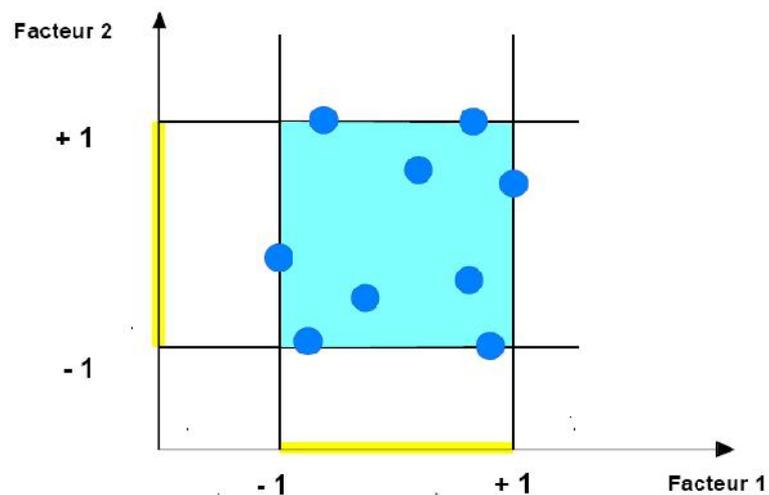


Figure 2.2 : le domaine d'étude.

Un facteur peut être contrôlé ou non contrôlé, qualitatif ou quantitatif.

- Un facteur contrôlé : C'est un facteur que l'on peut maîtriser, gérer, modifier.
- Un facteur non contrôlé : C'est un facteur considéré comme non retenu pour l'étude car il est non influent et laissé à leur valeur habituelle, soit un facteur inconnu que l'on subit au cours de l'expérimentation.

- Un facteur quantitatif : Il se traduit par une grandeur numérique mesurable, qui se sera une vitesse, une température, une intensité, ...etc.
- Un facteur qualitatif : Il ne peut pas donner lieu à une quantification directe ; on peut seulement identifier ses différents niveaux : ce sera une marque, un procédé, une méthode, un fournisseur [68].

2.2.2. Réponse

On entend par réponse toute manifestation ou conséquence du phénomène. Cette grandeur intéresse l'expérimentateur et est mesurée à chaque expérience : Ces réponses peuvent être : réponse quantitatives continues, comme un rendement, viscosité, poids, caractéristique mécanique,...etc. Ou qualitatives [69].

2.2.3. Surface de réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne, a priori, une loi d'évolution. C'est le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé. La forme la plus générale de ce modèle est :

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_k) \quad (2.1)$$

Où :

y : La réponse à expliquer ou la grandeur d'intérêt.

x_i : Les facteurs explicatifs de nature quantitative ou qualitative.

On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 2.3) [67].

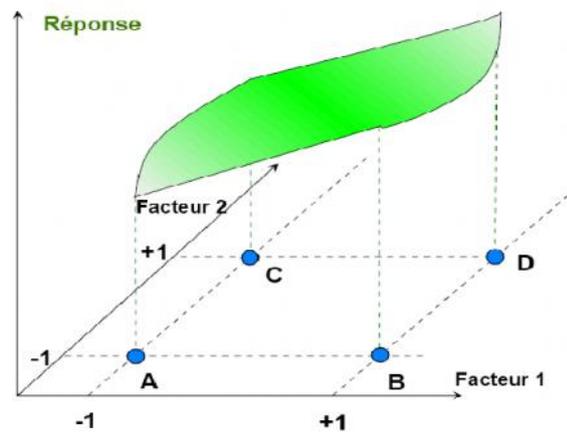


Figure 2.3 : la surface de réponse.

2.2.4. Coordonnées centrées réduites

Lorsque l'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes :

- l'unité de mesure est modifiée. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 10 °C et le niveau haut 30 °C , il y a 20 °C entre ces deux valeurs, soit 20 fois unités de température. Entre -1 et +1 il y a une nouvelle unité vaut 10°C, on lui donne le nom de « pas ».
- On déplace l'origine des mesures. Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle [-1 +1] correspond à une température de 20 °C , la nouvelle origine est notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites X, et inversement, est donné par la formule suivante

$$X = \frac{A - A_0}{pas} \quad (2.2)$$

A : La valeur centrale unité courante.

L'intérêt des **v.c.r** (variables centrées réduites) est de pouvoir présenter les plans d'expérience de la même manière quels que soient les domaines d'étude

retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [70].

2.3. Présentation des plans d'expériences

2.3.1. Définition

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

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

Une même combinaison de facteur peut être présente plusieurs fois dans un plan d'expérience, on dit alors qu'elle est répétée [71].

Le plan du (tableau 2.1) comporte 5 facteurs et 12 observations à réaliser. Le facteur A est à 3 niveaux, les facteurs B , C, D et E sont à 2 niveaux, les deux dernières lignes du tableau représentent la même combinaison.

Tableau 2.1 : Exemple d'une présentation d'un plan d'expérience [71].

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

2.3.2. Les différents plans d'expériences

2.3.2.1. Les plans de mélanges

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude de facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

2.3.2.2. Les plans de criblage

Ces plans permettent de déterminer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation ne précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans criblage sont répertoriés les plans « un facteur à la fois », les plans factoriels fractionnaires (ou plans de Plackett et Burman) qui permettent d'étudier beaucoup de facteurs et de détecter les interactions entre eux, les plans sursaturés et les plans factoriels complets qui deviennent trop lourds à partir de 3 facteurs.

2.3.2.3. Les plans de modélisation

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude. On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile. On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré. Dans les plans de modélisation sont également répertoriés les plans de Doehlert, les plans de Box-Behnken, les plans de Roquemore et les plans D-optimaux. Tout plan qui s'écarte des plans classiques pour quelque raison que ce soit est appelé plan non conventionnel. Les plans de modélisation sont aussi appelés plans pour surfaces de réponse.

2.3.2.3.1. Les plans D-optimaux

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

Dans cette situation, il est extrêmement commode d'utiliser les plans D-optimaux. Le choix de l'emplacement des points expérimentaux nécessite alors un logiciel de plans d'expériences. On commence par définir un grand nombre de point expérimentaux possibles dans le domaine d'étude. Ce sont les points candidats, puis on précise le nombre n d'expériences que l'on désire effectuer. Le logiciel utilise un algorithme d'échange pour choisir, parmi tous les points candidats, les n essais satisfont le mieux le critère de D-Optimalité [70,67].

2.4. Approche séquentielle

La méthode générale qui sera suivie pour la mise en place d'un plan d'expériences et l'optimisation de réponses est la suivante :

- définir k facteurs de l'étude et la région expérimentale d'intérêt,
- définir les variables codées,
- définir les réponses,
- réaliser des expériences au centre du domaine d'étude pour s'assurer de la reproductibilité,
- postuler un modèle mathématique,
- construire la matrice d'expériences,
- réaliser les expériences,
- calculer les coefficients du modèle pour chaque réponse,
- simplifier le modèle si besoin est,
- valider le modèle,
- optimiser les réponses,
- expérimenter le jeu de conditions proposé,
- valider expérimentalement les conditions optimales.

2.5. Notion de Modélisation mathématique

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (2.3)$$

Où

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences

Ce modèle est appelé "**modèle postulé**" ou "**modèle a priori**".

2.6. Expérimentation

C'est une phase dont on parle peu dans la théorie des plans d'expériences. On suppose toujours que l'expérimentateur, spécialiste de la partie scientifique et technique, travaille parfaitement. En réalité, il y a des pièges qu'il faut savoir éviter. Par exemple, s'il y a beaucoup de facteurs, l'un des problèmes majeurs, et pourtant très concret, est de bien mettre chaque facteur au bon niveau pour chaque essai. La moindre erreur se répercute sur tous les coefficients du modèle mathématique et sur les conclusions de l'étude qui risquent alors d'avoir des conséquences préjudiciables [72].

2.7. Logiciels de plans d'expériences

La construction des plans d'expériences est souvent facile et il suffit de choisir parmi les matrices déjà publiées. Mais, il importe que le plan soit adapté à l'étude et non pas l'inverse. Il y a donc des situations où il faut absolument tailler un plan sur mesure. Les logiciels de plan d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesure. En particulier, les plans de mélanges et les plans avec contraintes sur le domaine d'étude nécessitent l'usage d'un logiciel pour construire le plan le mieux adapté à l'étude.

On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (Coefficient de détermination, écarts-types des réponses et des coefficients, p -value, etc.).

Les logiciels de plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoréponses, pour construire les surfaces de réponse et pour déterminer les zones d'intérêt.

Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement de multiples analyses et de regarder ses données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Les logiciels de plans d'expériences sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan [67].

CHAPITRE 3 ALGINATE ET ENCAPSULATION

3.1. Généralités

Des polymères synthétiques ou naturels présentant la propriété de former des hydrogels sont utilisés dans l'encapsulation. Le polymère le plus couramment employé dans le domaine d'encapsulation est l'alginate de sodium en raison notamment du fait qu'il n'est pas considéré toxique et de sa dispersion aisée dans l'eau en formant une solution visqueuse [73].

E.C.STANFORD est le premier chimiste britannique qui s'est intéressé à l'extraction des alginates à la fin du XIX^{ième} siècle. Ainsi, en étudiant l'extraction de l'iode à partir d'algues marines de type «*Laminaria digitata*» en 1981, il découvre une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés. Sous la forme d'acide alginique, l'alginate constitue une part importante de la structure membranaire des cellules des algues [22,74] .

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [22 ,81].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na⁺ ou le potassium K⁺ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation d'avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

1. Prétraitement : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à éliminer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
2. Purification : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

3. Extraction : l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
4. Récupération : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées [22].

3.2. Structure chimique de l'acide alginique

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères, l'acide β -D-mannuronique (noté par la suite M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques $-(1\rightarrow3)$ et $-(1\rightarrow4)$ [22].

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la (Figure 3.1), ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG) [22].

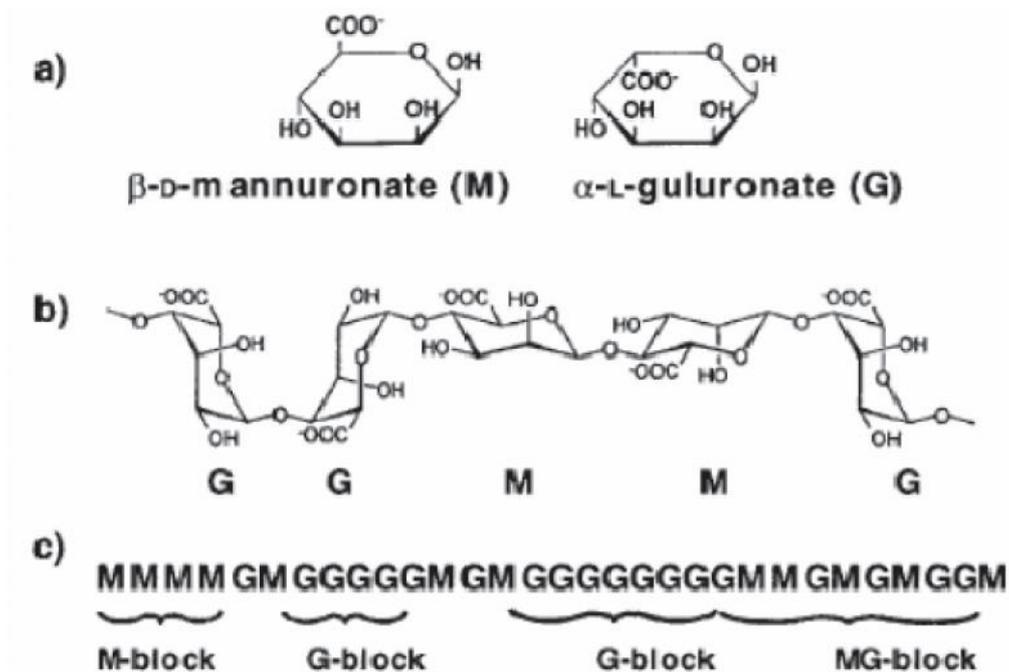


Figure 3.1 : **a)** monomères mannuronate M et guluronate G ; **b)** poly-guluronate GG et polymannuronate MM ; **c)** exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [22].

Cet polyélectrolyte carboxylique est, non seulement, soluble dans l'eau, mais il se précipite en présence des ions multivalents tels que les cations Ca (II), Co (II), Fe (II), Fe(III) et Al(III) [75].

3.3. Propriétés des alginates

3.3.1. Rapport M/G

La structure des alginates dépend fortement du rapport M/G, c'est-à-dire le rapport du nombre de monomères mannuronate sur le nombre de monomères guluronate. Celui-ci varie selon l'origine de l'alginate et les traitements effectués sur celui-ci, mais se situe en majorité entre 0,25 et 2,25.

Il peut être déterminé de la même façon que les fractions de dimères par RMN ou par chromatographie liquide échangeuse d'ions [22].

3.3.2. Solubilité

L'acide alginique pur n'est pas soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau dépend du type des sels métalliques, notamment les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins.

Ils se dissolvent parfaitement en solution aqueuse en donnant des solutions à haute viscosité. Le paramètre essentiel qui détermine et limite la solubilité des alginates dans l'eau est le pH de solvant. Celui-ci détermine, en effet, la présence des charges électrostatiques dans les résidus d'acide uronique [76].

3.3.3. Poids moléculaire

Les alginates commerciaux ont, en général, un degré de polymérisation variant de 100 à 1000, soit un poids moléculaire compris approximativement entre 20000 et 200000 [77].

Des études relatives à la répartition des masses moléculaires ont été effectuées sur divers types d'alginates. Les résultats correspondants, présentent des valeurs qui se situent dans la fourchette sus-citée et varient d'un auteur à un autre.

Selon HIREST et *al.* [78], les résultats de Brigand et ses collaborateurs l'ont situé entre 6000 et 400 000 alors que LESTANG le classe entre 8000 et 700 000 .

De façon générale et pour un alginat donné, plus le poids moléculaire est élevé et plus le pouvoir gélifiant est élevé.

3.3.4. Précipitation

Il est connu que les solutions d'alginate précipitent au contact des solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones plus facilement avec les sels d'ammonium qu'avec les sels de sodium et de magnésium. Par contre, l'alginate glycol est soluble dans l'alcool [79].

3.3.5. Viscosité

La viscosité des alginate dépend de plusieurs facteurs tel que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents.

Généralement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

3.4. Mécanisme de gélification de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, il gélifie en présence d'ions divalents ou trivalents [73]. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères mannuronate (M) ou guluronate (G) des chaînes d'alginate [22].

Les ions Ca^{2+} présentent une affinité marquée pour les blocs G par rapport aux blocs M. Cette différence d'affinité disparaît lorsque des ions Cu^{2+} sont utilisés à la place des ions Ca^{2+} [22].

Généralement le sel de cation divalent le plus souvent utilisé pour la gélification de l'alginate est le chlorure de calcium qui est très soluble dans l'eau et qui confère une bonne disponibilité des ions calcium. Il a été montré que 90% des ions sodium contenus dans une solution d'alginate de sodium peuvent être facilement déplacés par des ions calciques. L'alginate de sodium se transforme alors en alginate de calcium qui gélifie [73].

Lors de la gélification de l'alginate de sodium les ions Ca^{2+} se situent dans les cavités électronégatives, comme des œufs dans leurs boîtes. D'où viendra l'appellation du modèle de la « boîte à œufs » [80] (Figure 3.2).

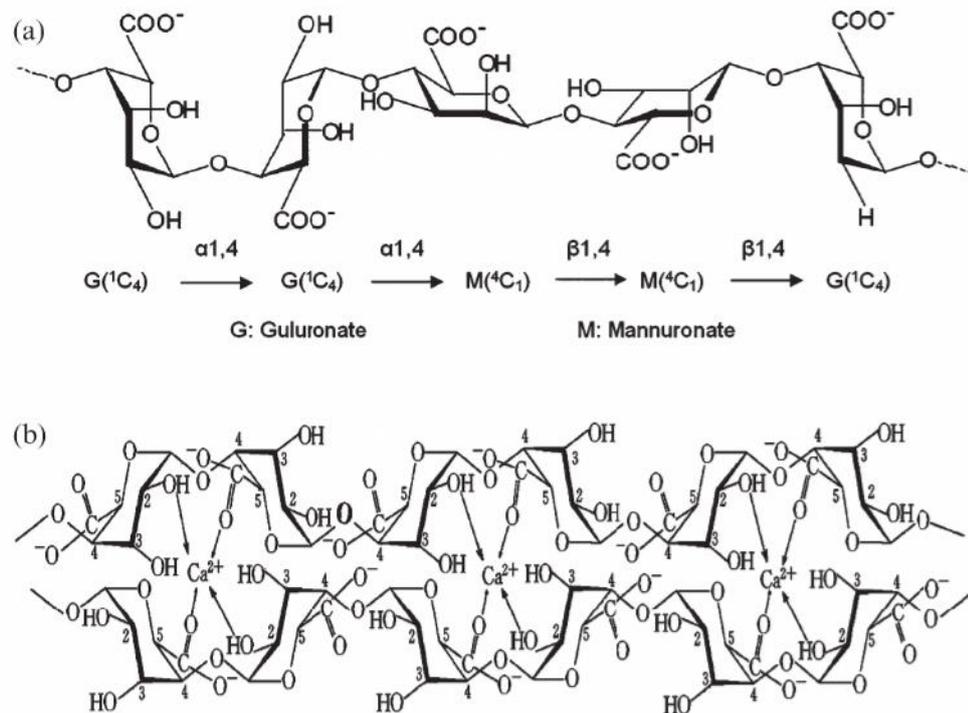


Figure 3.2 : **a)** Structure représentative de l'alginate ; **b)** Schéma représentatif de la structure du modèle en boîte à œufs après gélification de l'alginate par les ions calcium [84]"

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable, des films d'épaisseur contrôlé ou des fibres. Dans le cadre du travail présenté ici, nous avons préparé des billes de taille millimétrique.

3.5. Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

3.5.1. La synthèse par extrusion (gélification de gouttes)

La gélification de gouttes est basée sur la formation d'une solution, dispersion ou émulsion de matière active dans une solution aqueuse de

polymères capables de former des gels sous une action chimique extérieure. Il s'agit, par exemple de l'alginate de sodium, du chitosane ou de l'agarose [83].

Dans le cas de l'alginate de sodium, une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation [22, 82].

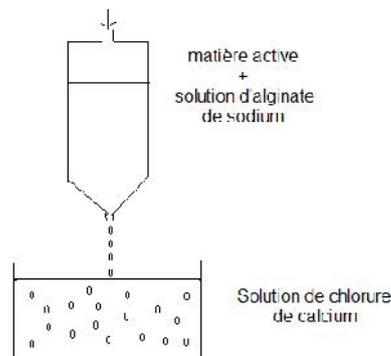


Figure 3.3 : Gélification de gouttes : schéma de principe [83]

3.5.2. La gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [22].

3.5.3. La synthèse en microémulsion

Cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles [22].

3.6. Les applications de l'encapsulation

Comme application nous citons une liste des applications industrielles majeures de ces procédés pour donner une idée des enjeux que représente cette formulation dans l'avenir [85].

La première application industrielle a été la mise au point du papier autocopiant sans carbone, inventé par NCR (National Cash Register Company) il y a une cinquantaine d'années, aux Etats-Unis.

➤ **Dans la pharmacie** : l'encapsulation répond à un besoin de vectorisation. La vectorisation est une opération visant à moduler et si possible à totalement maîtriser la distribution d'une substance active, en l'associant à un système approprié appelé vecteur. Le vecteur doit être capable de véhiculer une molécule d'intérêt biologique en modifiant la distribution tissulaire et/ou cellulaire ou l'interaction avec les cibles, tant in-vivo qu'ex-vivo.

➤ **Dans la cosmétique** : l'encapsulation de principes actifs hydrophiles ou lipophiles (vitamines, huiles essentielles, agents hydratants) permet de les protéger, de les libérer lentement, de les faire pénétrer, ou de les vectoriser vers leurs cible.

➤ **Dans l'imprimerie** : l'encapsulation permet d'emprisonner dans des microsphères étanches diverses substances qui peuvent être incorporées dans des vernis d'imprimerie ou dans des mélanges aqueux. Ces substances sont de l'encre, des parfums, des arômes et des odeurs.

➤ **Dans le textile** : des tissus avec une odeur persistante ou un principe actif cosmétique se déposant sur la peau ont été développés. D'autres applications sont étudiées, par exemple les répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens et les matériaux à changement de phase.

➤ **Dans l'agroalimentaire** : dans le domaine de l'aromatisation, l'encapsulation permet d'améliorer la performance des principes actifs (saveur d'un aliment, son odeur, valeur nutritive ou conservation), comme les vitamines, les acides gras essentiels et les arômes. Ainsi,

l'encapsulation d'enzymes par des matières grasses du lait permet leur incorporation dans des fromages afin d'en améliorer la saveur.

➤ **Dans la plasturgie** : la formulation des plastiques, dans le domaine de l'automobile permet l'obtention de nouvelles propriétés par l'incorporation de polymères dans d'autres matières plastiques.

➤ **En phytosanitaire** : l'encapsulation est utilisée pour les plantes. En agriculture, l'encapsulation des pesticides est largement étudiée. Elle permet de protéger physiquement et chimiquement les principes actifs et autorise une utilisation rationnelle et en plus faible quantité de ces produits grâce à une libération contrôlée [85].

Dans le domaine du traitement des eaux, nombreuses études récentes portent sur l'encapsulation de certains matériaux adsorbants usuels tel que le charbon actif (*Y.Jodra et al (2003) [81]*, *Yong-Bo Lin et al (2005)[86]*, *Gurusamy Annadurai et al (2002) [87]*), et le chitosane (*W.S. Wan Ngah et al (2008)[88]*, *Takeshi Gotoh et al (2004)[89]*).

Les différentes capsules obtenues présentent une importante capacité à fixer des molécules organiques, par exemple le nitrophénol. Dans ce domaine (*Baudu et al(2009) [91]*) ont utilisé des microcapsules gélifiées préparées à base du mélange (Na -montmorillonite/alginate).

Plus récemment, et dans le but de la décoloration des effluents textiles, les travaux de *Mahreen Matto et Qayyum Husain* en 2009 [98] portent sur l'immobilisation d'enzymes dans une matrice d'alginate de calcium et d'amidon.

Dans une autre étude réalisée en 2010 , *Vincent Rocher et al [99]* ont préparé des billes d'alginate magnétiques réticulées par l'épichlorohydrine encapsulant du charbon actif pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses. La capacité de biosorption des colorants a été évaluée en utilisant deux molécules modèles : le méthyl orange et le bleu de méthylène.

L'activité de ces capsules peut être étendue à la fixation des polluants inorganiques, en particulier des cations de métaux lourds. Par exemple les ions cuivre (*Baudu et al [91]*, *W.S. Wan Ngah [92]*, *F.Veglio et al [93]*), manganèse (*Takeshi Gotoh et al [94]*), plomb (*R. Lagoa, J.R. Rodrigues [95]*), chrome

(*F.NURIA et al* [96]), fer (*Jodra Y, Migangos F* [97]), nickel (*Agnès Bee et al* [100]), cobalt ou cadmium (*Takeshi Gotoh et al* [89]).

Takeshi Gotoh et al [89], ont étudié la capacité de rétention des ions Cu(II), Co(II), et Cd(II) par des capsules gélifiées préparées à base d'acide alginique et de chitosane.

Dans une autre étude réalisée par *Sergios K. Papageorgiou et al* [90], l'alginate avec un rapport M/G élevé, extrait à partir de *Laminaria digitata* a été utilisé sous forme de billes réticulées pour l'élimination du Cu²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺ des solutions acides.

L'idée d'effectuer une encapsulation provient du fait que la poudre de l'amidon risque un gonflement dans l'eau, éventuellement à un degré moindre lorsqu'il subit une modification chimique adéquate. Sa récupération après rétention d'un polluant est sujette également une difficulté qui peut être écartée avec l'enrobage des particules polymériques (encapsulation) au moyen de polymères ne présentant évidemment aucune nocivité vis-à-vis de la faune et de la flore bactérienne présente dans les eaux.

CHAPITRE 4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1. Matériel et méthodes expérimentales

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette étude consiste à préparer une nouvelle génération de matériaux, sous forme de capsules gélifiées à base de mélanges d'amidons (natifs et modifiés) et d'alginate. Celles-ci pourront être utilisées dans la rétention des cations métalliques tels que le cadmium.

Nous avons comparé plus particulièrement les capacités de rétention de ces matériaux composites à celle des amidons natifs et modifiés non encapsulés.

4.2. produits et appareillage

Tous les produits et appareils que nous avons utilisés dans nos expérimentations sont présentés dans la partie Appendice B.

4.3. Extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre

4.3.1. Présentation de la matière première

L'amidon utilisé est extrait de la pomme de terre de variété « Spunta » provenant de l'Institut Technique des Cultures Maraîchères et Industrielles de Staoueli, la période de récolte est celle du mois de décembre 2008.

4.3.2. Méthode d'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre

Après épluchage, lavage et coupage en petits dés de 1 à 2cm d'épaisseur, la pomme de terre est broyée dans un extracteur de jus pendant 20 minutes avec de l'eau distillée. La suspension obtenue est filtrée à travers un tissu filtrant et purifiée par une série de lavages à l'eau distillée.

Par cette action les débris cellulosiques restent sur le tissu tandis que le substrat d'amidon est recueilli au fond du récipient que nous diluons avec l'eau de lavage.

Cette solution est laissée en décantation pendant six heures pour obtenir une concentration d'amidon recueilli à l'aide d'une filtration sous vide. Ce dernier est lavé avec de l'acétone afin d'éliminer les impuretés, puis séchée à la température ambiante pendant 48 heures.

L'amidon est finalement broyé modérément puis passé à travers un tamis de 0,25mm d'épaisseur de mailles.

Les étapes de la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire sont résumées dans l'organigramme suivant (Figure 4.1)

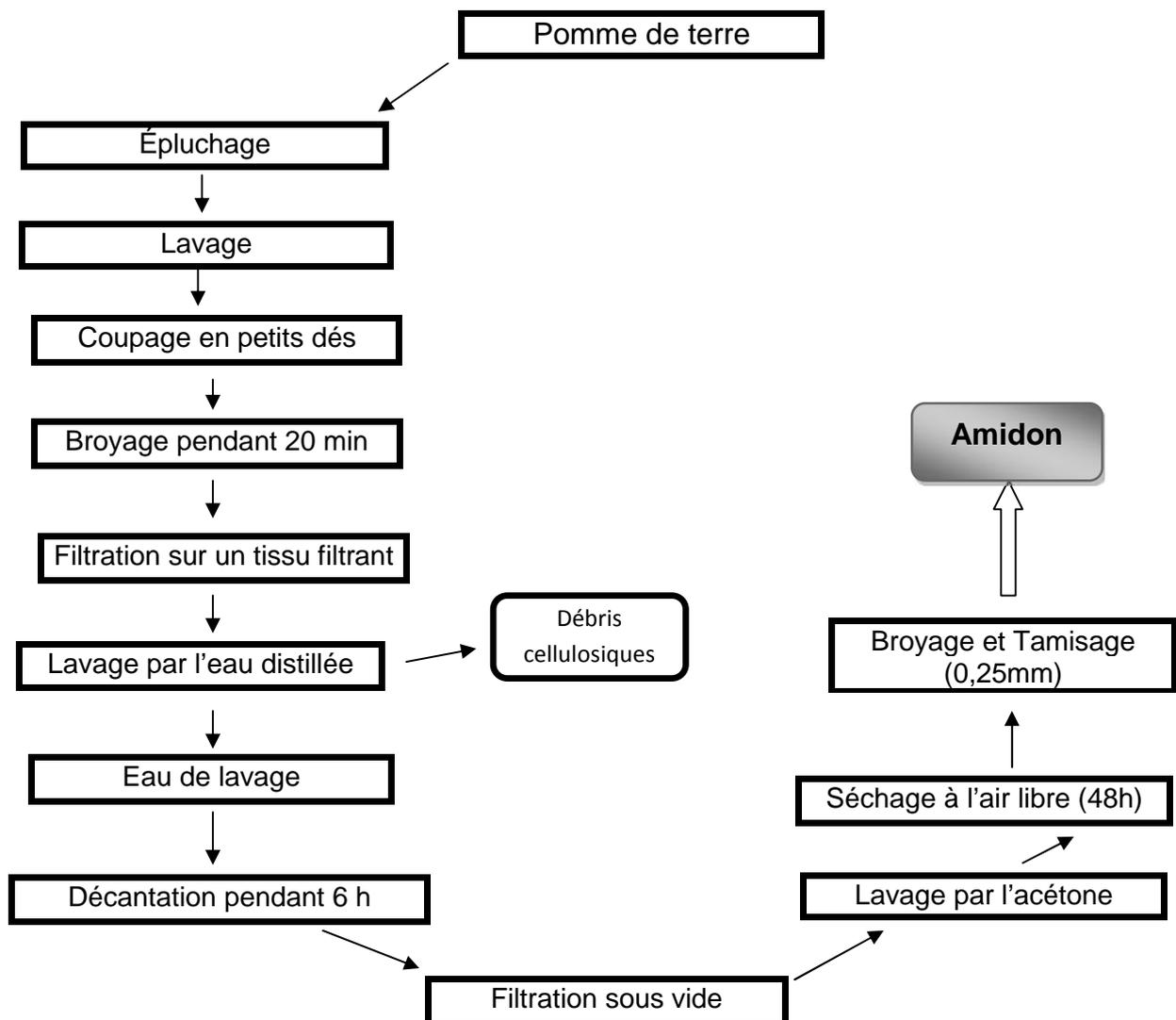


Figure 4.1 : Organigramme de la préparation mécanique de l'amidon au laboratoire

4.3.3. Calcul du rendement

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

$$R(\%) = \left(\frac{M_A}{M_p} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Avec :

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

M_A : masse de l'amidon extrait (g).

M_p : masse de la pomme de terre (g).

4.4. Modifications chimiques de l'amidon

4.4.1. Réticulation par l'épichlorohydrine

La méthode de Tare et Chaudhari (1987) est utilisée pour la préparation de l'amidon réticulé par l'épichlorohydrine [49].

L'amidon est d'abord séché à 105°C.

Un mélange contenant : 100 g d'amidon, 150 ml d'eau distillée, 1.5 g de Chlorure de sodium et 5.5 ml d'épichlorohydrine est préparé.

Sur une période de temps de 30 minutes, une solution d'hydroxyde de potassium KOH (6g de KOH dans 40 ml d'eau distillée) est ajoutée goutte à goutte.

La suspension est mise sous agitation magnétique en ajoutant 150 ml d'eau distillée et 3ml d'épichlorohydrine.

Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 18 heures à température ambiante, ensuite le pH est ajusté à 6 à l'aide d'une solution d'acide acétique.

Le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée ensuite à l'éthanol (95%), puis filtré et enfin séché à 40°C.

4.4.2. Préparation de l'amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC)

4.4.2.1. Protocole expérimental de la modification

la méthode de HEINZE et *al.*(2003) [50,51] a été choisie et considérée. Elle consiste à mélanger 1g d'urée (de concentration variant entre 10 et 30% massique) avec [3 à 15 mmol] d'acide phosphorique. Le mélange est ensuite dissous dans 3 ml d'éthanol.

10g d'amidon réticulé sont ajoutés au mélange précédent sous agitation mécanique jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Cette dernière est transférée dans des boîtes petri hermétiquement fermée, puis mise dans une étuve à une température pour une durée de réaction constante choisie à partir de la méthode des plans d'expériences.

- La température varie de 115 à 150°C.
- La durée de réaction varie de 0.5 à 4 heures.

Après écoulement de la durée de réaction, le mélange est placé à température ambiante.

Le produit récupéré après filtration est lavé trois fois à l'eau distillée et une fois à l'éthanol, puis séché pendant 5h à température égale à 50°C.

4.4.2.2. Plan d'expériences

4.4.2.2.1. Variables

❖ Choix des facteurs

Ce protocole consiste à préparer de l'amidon anionique à partir de l'amidon de pomme de terre réticulé par l'épichlorohydrine.

Nous avons retenu quatre facteurs continus pour notre étude. Nous avons considéré la quantité d'acide phosphorique, et la concentration en urée, car nous avons vu que ces paramètres influençaient de manière significative l'insertion des groupements fonctionnels sur la structure de l'amidon.

Nous avons également choisi de considérer comme paramètres expérimentaux la durée de réaction et la température, car ces paramètres varient de façon aléatoire dans la littérature.

❖ Domaine d'étude

Le choix du domaine d'étude s'appuie à la fois sur l'étude préliminaire et sur les deux règles intuitives suivantes. Si nous choisissons un domaine d'étude relativement restreint, il y a de fortes probabilités pour que les conditions optimales soient en dehors du domaine d'étude où les modèles ne sont plus prédictifs. Si nous choisissons un domaine d'étude trop large, il y a de fortes probabilités également pour que les modèles ne soient pas prédictifs sur l'ensemble du domaine d'étude. Il sera donc difficile de prédire des conditions optimales.

Le tableau 4.1 présente les niveaux hauts et bas pour chaque facteur correspondant aux niveaux +1 et -1 des variables codées.

Tableau 4.1 : Domaine d'étude

Facteur	Unité	Niveau bas $x_i = -1$	Niveau haut $x_i = +1$
Concentration d'urée	% (m/m)	10	30
Quantité d'acide phosphorique	mmol	3	15
Temps de réaction	heures	0.5	4
Température de réaction	°C	115	150

❖ Choix des réponses

Il est nécessaire de choisir des réponses continues, c'est-à-dire quantitatives. La réponse étudiée pour rendre compte de la modification de l'amidon réticulé est le taux de rétention du cadmium par le produit obtenu au temps d'équilibre à une concentration initiale en cadmium bien déterminée.

Des analyses par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) sont réalisées afin de vérifier la structure de l'amidon avant et après la modification.

4.4.2.2.2. Modèle mathématique et matrice d'expériences

La stratégie de la planification expérimentale la plus adéquate repose sur une modélisation en surface de réponse (RSM), par un modèle tenant compte de toutes les interactions doubles entre les facteurs. Ce modèle peut être exprimé à l'aide de variables codées par la relation suivante :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{44} X_4^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 \quad (4.2)$$

Où :

Y : la réponse qui représente le rendement de rétention du cadmium par le produit obtenu après modification.

X₁, X₂, X₃, X₄ : sont les facteurs de modification en coordonnées centrées réduites compris entre -1 et +1 .

La matrice d'expériences est donnée par le logiciel MODDE 6.0 version 6.0, en utilisant les 4 facteurs de la modification et leurs niveaux (Tableau 4.1).

La matrice d'expériences donnée dans le tableau (4.2) et qui peut répondre à nos objectifs est du type D-optimale. Elle contient 24 essais avec quatre essais dupliqués au centre du domaine d'étude pour déterminer l'erreur expérimentale.

Tableau 4.2 : Matrice d'expériences

Essais	Concentration d'urée (%) X_1	Quantité d' H_3PO_4 (mmol) X_2	Temps de réaction (h) X_3	Température (°C) X_4
1	30	15	0.5	115
2	10	3	4	115
3	30	3	0.5	150
4	10	15	0.5	150
5	30	15	0.5	150
6	30	15	4	150
7	10	3	0.5	138.3
8	10	3	1.6	150
9	10	15	4	126.6
10	10	15	2.8	115
11	10	11	0.5	115
12	10	11	4	150
13	30	3	4	138.3
14	30	3	1.6	115
15	30	7	0.5	115
16	30	11	4	115
17	30	7	4	150
18	16.6	3	0.5	115
19	16.6	3	4	150
20	23.3	15	4	115
21	20	9	2.2	132.5
22	20	9	2.2	132.5
23	20	9	2.2	132.5
24	20	9	2.2	132.5

4.5. Encapsulation des trois types d'amidon (AN, AR, ARPC₄):

Le produit de base que nous avons utilisé pour l'encapsulation des trois types d'amidon est l'alginate de sodium. Nous rappelons que les alginates sont

des copolymères binaires linéaires dont les monomères, l'acide β -D-mannuronique (noté par la suite M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4).

4.5.1. Principe

Il consiste à immobiliser par la technique « Dripping » une certaine quantité de l'un des trois types d'amidon (AN, AR, ARPC) obtenus précédemment dans un gel d'alginate. Ceci est réalisable en mélangeant initialement la suspension contenant l'amidon avec la solution d'alginate de sodium suivie immédiatement par un titrage ou pompage avec une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) [52,53] .

Plusieurs types de capsules sphériques ont été préparés :

- En fonction du rapport amidon / alginate de sodium (R) (0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 ; 4)
- En fonction de leurs tailles (ϕ =2.5mm et 3mm).

4.5.2. Synthèse des billes a base d'amidon et d'alginate de sodium

Pour mettre au point le protocole de préparation des billes, nous avons effectué quelques expériences préliminaires. Nous avons notamment déterminé que l'utilisation d'une très faible vitesse d'agitation dans la solution de CaCl_2 empêche la déformation de billes sphériques.

Les capsules sphériques sont obtenues par l'ajout d'un gramme d'alginate de sodium à 100 ml d'une suspension d'amidon de différentes concentrations massiques (0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 et 4%), l'homogénéisation est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24h.

Le mélange préparé a été pompé à l'aide d'une pompe péristaltique dans 400 ml d'une solution de chlorure de calcium (0.5M) (Figure 4.2).

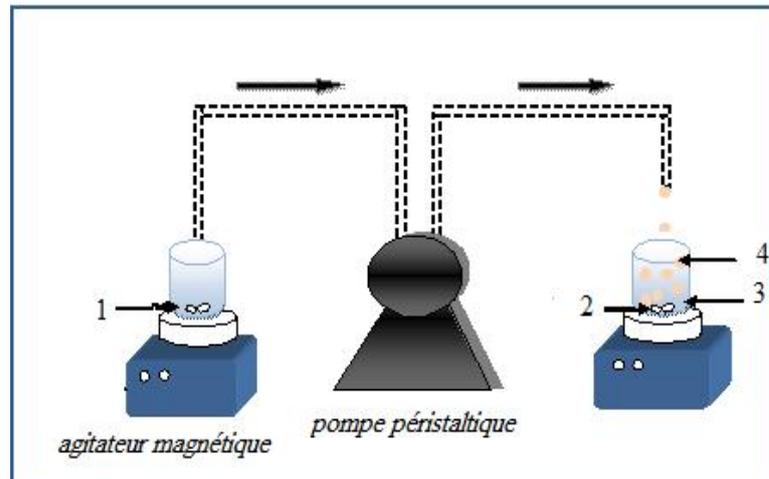


Figure 4.2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la production des billes.

Avec :

- 1- Mélange homogène de : $\left\{ \begin{array}{l} \text{AN ou AR ou ARPC} \\ \text{et} \\ \text{Alginate de sodium} \end{array} \right.$
- 2- Barreau magnétique.
- 3- Solution de CaCl_2 .
- 4- Capsules gélifiées à base d'alginate de sodium et d'amidon.

Nous avons choisi pour la synthèse de nos billes d'alginate un temps de maturation dans le bain de chlorure de calcium de 24 heures, une durée largement suffisante pour s'assurer de la gélification complète de l'alginate.

Les ions calcium présents dans les billes ne sont donc pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylate, il reste des ions libres au sein des billes. Or une trop forte force ionique peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate. Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans les billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires.

4.6. Caractérisation

4.6.1. Caractérisation des trois types d'amidon solides

4.6.1.1. Analyse par spectroscopie I.R :

Cette technique d'analyse moléculaire est basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges. Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés en détectant la présence de groupes fonctionnels par mode vibratoire de leurs liens.

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

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1mg d'amidon sec (AN, AR, ARPC) avec 250 mg de KBr pur séché à 105°C .Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi une pastille solide translucide au travers de laquelle un faisceau de spectrophotomètre peut passer.

4.6.1.2. Analyse par diffraction des rayons X :

La diffractométrie des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau. Dans un cristal, les atomes (ou chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères) sont rangés périodiquement et forment des familles de plans parallèles appelés plans réticulaires et caractérisés par la distance réticulaire entre les plans d'une même famille.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres de marque Philips. Les conditions opératoires sont : un tube de rayon X avec anticathode en cuivre et un filtre de Nickel (radiation $\text{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$), une tension de 40 Kv et une intensité de 40 mA. Cet appareil est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel X 'pert Data Collector pour l'exploitation des résultats. La plage 2θ balayée est de 3-70° et le temps de mesure est de 22 min. Les échantillons à analyser sont finement broyés.

4.6.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique. Le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6100 avec une détection d'électrons secondaires. Ces électrons, émis par la couche superficielle de l'échantillon, sont de faible énergie. L'image obtenue donne une vision topographique de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet est trop grande.

Le mode de préparation du plot dépend de la nature des échantillons. Dans le cas d'une poudre, celle-ci est directement déposée sur le plot en laiton recouvert de scotch double face.

4.6.1.4. Capacité de gonflement et solubilité

Les valeurs de la capacité de gonflement et de solubilité sont obtenues en utilisant la méthode de Kayode et *al.* [54,55].

4.6.1.4.1. Effet de la température

La méthode consiste à introduire 400mg d'amidon dans un tube de centrifugeuse, et ce dernier est pesé. Son poids est noté W_1 .

L'amidon est ensuite dispersé dans 20ml d'eau distillée en présence d'agitation, puis chauffé à différentes températures (de 30 à 90°C) pendant 30 minutes dans un bain marie thermostaté. Le mélange est porté à température ambiante suivi d'une centrifugation à 3000 tr/min pendant 15 minutes.

Le surnageant est éliminé doucement dans un bécher, et le culot est pesé à nouveau. Ce poids est noté W_2 .

La capacité de gonflement est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{W_2 - W_1}{M} \quad (4.3)$$

Avec :

C : Capacité de gonflement (g.g⁻¹)

M : la masse d'amidon (g)

5ml du surnageant sont séchés à 110°C jusqu'à obtention d'une masse constante est pesé par la suite. Ce qui représente la quantité d'amidon solubilisé dans l'eau.

La solubilité est donnée par la formule suivante :

$$S = \frac{W_3}{M} \times 100 \quad (4.4)$$

Avec :

S : la solubilité (%)

W₃ : la masse du 5ml de surnageant après séchage

4.6.1.4.2.Effet du pH

Afin de déterminer l'effet du pH sur la capacité de gonflement et sur la solubilité des différents types d'amidon, Des suspensions d'amidon (1% m/v) sont préparées dans de l'eau distillée.

Le pH est ajusté à la valeur désirée (2, 4, 6, 8, 10, 12) par une solution HCl (0.1M) et / ou NaOH (0.1M).

Les mélanges sont mis à température ambiante pendant 30 minutes sous agitation puis centrifugés à 3000tr/min pendant 15 minutes.

Le surnageant est éliminé doucement dans un bécher et le culot est pesé à nouveau. Ce poids est noté W₂.

La capacité de gonflement et la solubilité sont données par les deux formules (4.3) et (4.4) respectivement.

4.6.2. Caractérisation des billes

4.6.2.1. Détermination de la quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification

Des pesées de 0.5g pour chaque type de capsules sont chauffées à température de 60°C, l'évolution du taux d'eau retenu dans les capsules en fonction du temps est suivie par passage des masses des capsules à des intervalles de temps différents jusqu'à obtention d'un poids constant.

Celle-ci indique en effet l'évaporation totale de l'eau contenue dans les capsules.

La teneur en eau contenue dans les différentes capsules préparées est déterminée à travers la relation suivante [31, 32] :

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (4.5)$$

Avec

X : la teneur en eau (%)

m_0 : la masse de capsules à $t=0$ (initiale)

m_t : la masse de capsules à chaque instant t

4.6.2.2. Taux de gonflement

Les billes préparées ont été séchées à l'air libre pendant 3 jours, puis à l'étuve à une température de 40°C jusqu'à obtention d'un poids constant noté m_0 , puis plongées dans l'eau distillée afin d'atteindre l'équilibre du gonflement de la capsule [33].

Le taux de gonflement est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (4.6)$$

Avec

S : le taux de gonflement (%)

m_t : la masse de capsules pesées à chaque instant t

m_0 : la masse de capsules séchées à $t=0$

4.6.2.3. Morphologie

4.6.2.3.1. Photographie numérique

Les billes humides et séchées obtenues après la synthèse ont été photographiées à l'aide d'un appareil photo numérique de marque SONY Cyber-Shot DSC-S730.

4.6.2.3.2. Détermination la taille des capsules

Le diamètre moyen des différentes capsules sphériques préparées a été déterminé au moyen d'une loupe optique de marque OPTECH (Optical Technology Germany) associé à un logiciel de traitement de données Image Tool (version 3.00).

4.6.2.3.3. Microscopie électronique à balayage

Les billes ont été observées par microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-6100.

4.6.2.4. Analyse par spectroscopie I.R

Les échantillons se préparent selon le même principe que celui cité précédemment.

4.7. Essais de rétention du cadmium sur les différents biomatériaux

Les différents types d'amidon préparés au cours de cette étude sont soumis à plusieurs tests de rétention du cadmium qui est l'un des métaux lourds bioaccumulable et répertorié comme toxique sous ses formes de sulfure et d'oxyde de cadmium. C'est une substance classée « dangereuse prioritaire » par la directive européenne 2000/60/CE [57], dont la concentration maximale admissible pour l'eau potable d'après la norme algérienne est de 0.05mg.L^{-1} [107].

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

4.7.1. Méthode de dosage

Les mesures des concentrations en cadmium total sont effectuées à l'aide d'un appareil de type SOLAAR Séries M GE600371 V1, 14, composé d'une lampe à cathode creuse (enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse constituée de l'élément à doser) servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données. Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant : pour le cadmium un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme à environ 2500°C.

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en un aérosol (dispersion colloïdale de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance A et le calcul de la concentration C .

Toutes les mesures sont réalisées à la longueur d'onde de 228,8 nm. Les domaines de mesures s'étendent de 0 à 1 mg.L⁻¹.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé par des solutions de cadmium à des concentrations connues choisies selon le domaine de mesures.

4.7.2. Détermination des cinétiques de rétention du cadmium

Les cinétiques d'adsorption permettent d'estimer la quantité de polluants retenue en fonction du temps, et donc de déterminer le temps d'équilibre. Elles sont effectuées de la manière suivante :

Dans une série d'erlenmeyers est introduite une masse de 50mg d'adsorbants étudiés, à laquelle 50ml d'une solution de cadmium (0.5 ou 1 mg.L⁻¹) est ajoutée. Le pH est ajusté à 6 à l'aide d'une solution HCl (0.1N) ou NaOH (0.1N). Les erlenmeyers sont placés à température ambiante (18°C) dans une secoueuse de marque INNOVATM 2300 à une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

À des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués pour chaque échantillon, suivi d'une filtration sur membrane de $0.45\mu\text{m}$, et le cadmium résiduel est analysé par spectroscopie d'absorption atomique à une longueur d'onde de 228.8 nm.

CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Rendement massique de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre

Le rendement massique de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre est égal à 10.08% [58]. Ce rendement est relativement faible. Une méthodologie expérimentale basé sur les techniques de plans d'expériences a été considérée par Koriche (2006) afin de choisir les conditions d'extraction et de purification optimales qui consiste à tremper les féculs de pomme de terre dans une solution de NaOH à 0,4% et à la température de 25°C pendant 30 minutes.

Dans ces conditions le rendement augmente et devient égal à 25,92 % en matière fraîche [2].

5.2. Modifications chimiques de l'amidon

5.2.1. Optimisation de la préparation de l'amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC) par la technique des plans d'expériences

Le tableau 5.1 représente la matrice centrée réduite proposée par le plan d'expériences et les valeurs expérimentales du taux de rétention du cadmium à une concentration initiale égale à 0.5mg.L⁻¹ pour chaque essai.

Tableau 5.1 : Résultats du taux de rétention du cadmium (Y) pour les 24 essais

Essais	C _{urée} (%) X ₁	H ₃ PO ₄ (mmol) X ₂	t (h) X ₃	T (°C) X ₄	Taux du Cd ⁺⁺ retenu (%)
1	30	15	0.5	115	80.02
2	10	3	4	115	86.32
3	30	3	0.5	150	84.34
4	10	15	0.5	150	92.74
5	30	15	0.5	150	87.98
6	30	15	4	150	Pas de produit
7	10	3	0.5	138.3	89.08
8	10	3	1.6	150	77.02
9	10	15	4	126.6	76.09
10	10	15	2.8	115	Pas de produit
11	10	11	0.5	115	86.74
12	10	11	4	150	Pas de produit
13	30	3	4	138.3	76.09
14	30	3	1.6	115	77.82
15	30	7	0.5	115	79.96
16	30	11	4	115	0
17	30	7	4	150	Pas de produit
18	16.6	3	0.5	115	77.1
19	16.6	3	4	150	76.87
20	23.3	15	4	115	Pas de produit
21	20	9	2.2	132.5	81.28
22	20	9	2.2	132.5	79.6
23	20	9	2.2	132.5	81.54
24	20	9	2.2	132.5	79.6

5.2.1.2. Calcul des coefficients du modèle

Les réponses ont été ajustées selon un mode de régression linéaire multiple (MLR), Le calcul des paramètres du modèle polynomial en surface de réponse

s'effectue en utilisant les valeurs expérimentales du taux de rétention du cadmium en fonction des quatre paramètres.

Les valeurs des coefficients sont données dans le Tableau 5.2 avec leur probabilité p , leur intervalle de confiance, IC , et leur erreur standard ES

Tableau 5.2 : Valeurs des coefficients du modèle avec l'erreur standard ES , la probabilité p et l'intervalle de confiance IC associés.

	Coefficient	ES	P	IC
Constante	80.5111	0.486153	7.97473e-009	1.34978
X_1	-11.5186	0.319857	3.54935e-006	0.888071
X_2	-7.85427	0.40585	4.20242e-005	1.12683
X_3	-16.7576	0.43536	2.72112e-006	1.20876
X_4	3.38406	0.542184	0.0033581	1.50535
$X_1 * X_1$	6.65892	0.951456	0.0021937	2.64168
$X_2 * X_2$	6.02096	0.822985	0.00185699	2.28498
$X_3 * X_3$	-4.13929	0.818977	0.00720973	2.27386
$X_4 * X_4$	-21.3082	0.737949	8.56254e-006	2.04889
$X_1 * X_2$	-6.209	0.375151	7.80535e-005	1.04159
$X_1 * X_3$	-12.1353	0.366087	4.93914e-006	1.01643
$X_1 * X_4$	3.1459	0.391657	0.00130377	1.08742
$X_2 * X_3$	-12.9321	0.462557	9.73733e-006	1.28427
$X_2 * X_4$	2.91315	0.470723	0.00346506	1.30694
$X_3 * X_4$	5.52281	0.576431	0.000663133	1.60044

Le modèle polynomial obtenu du taux de rétention du cadmium exprimé en % est donné par la formule (5.1).

$$\begin{aligned}
Y = & 80.5111 - 11.5186X_1 - 7.85427X_2 - 16.7576X_3 + 3.38406X_4 + 6.65892X_1^2 + \\
& 6.02096X_2^2 - 4.13929X_3^2 - 21.3082X_4^2 - 6.209X_1X_2 - 12.1353X_1X_3 + \\
& 3.1459X_1X_4 - 12.9321X_2X_3 + 2.91315X_2X_4 + \\
& 5.52281X_3X_4
\end{aligned} \tag{5.1}$$

5.2.1.3. Evaluation du modèle

La qualité au sens statistique des résultats est conditionnée par le coefficient expliquant la variance, R^2 , et le coefficient de prédiction, Q^2 .

Le premier (R^2) indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté. Ce pouvoir peut être illustré en traçant les réponses expérimentales en fonction des réponses prédites (Figure 5.1).

Le second (Q^2) indique la puissance prédictive du modèle. Au-delà de 0.7, le modèle présente un bon pouvoir prédictif.

Tableau 5.3 : Les valeurs de R^2 et Q^2 du modèle.

R^2	Q^2
0.999	0.738

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

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq R^2 \leq 1 \tag{5.2}$$

$$Q^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{1 - h_i} \right)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq Q^2 \leq 1 \tag{5.3}$$

Avec :

y_i : Réponse mesurée au point i.

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

e_i : Résidu au point i .

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

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

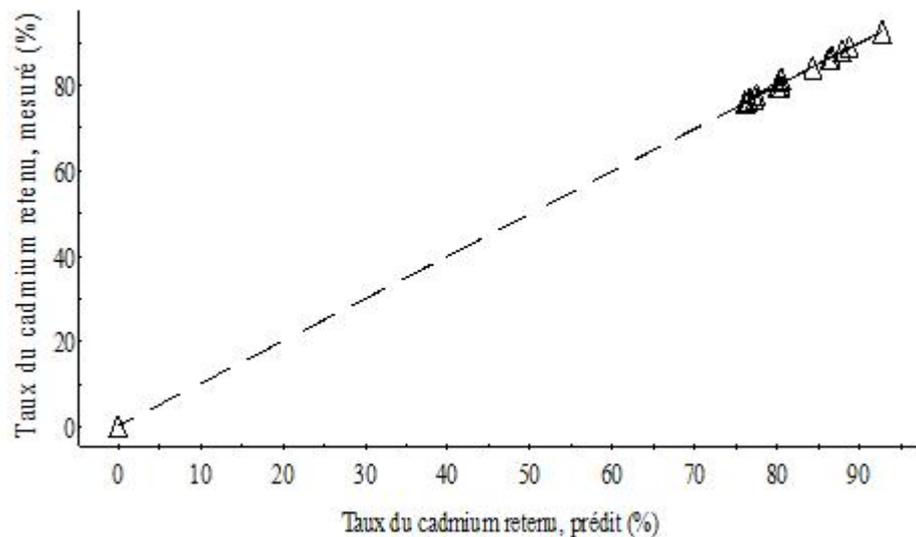


Figure 5.1 : Représentation graphique des réponses mesurées en fonction des réponses prédites du taux de rétention du cadmium.

L'analyse ANOVA (Tableau 5.4) montre que la variance expliquée par le modèle (variance de régression) est bien supérieure à la variance résiduelle.

Tableau 5.4: L'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle où est le degré de liberté

		Variance
Écart total	18	374.934
Écart résiduel	4	0.945676
Écart de régression (modèle)	14	481.788

Au regard des valeurs de ces trois paramètres, nous pouvons affirmer que le modèle obtenu est prédictif, ce qui permet de déterminer les effets des quatre facteurs sur le taux de rétention du cadmium.

Les surfaces de réponse et les contours correspondants sont tracés pour la réponse étudiée, (Figures 5.2 ; 5.3 ; 5.4 ; 5.5 ; 5.6). Ils assurent la détermination du taux de rétention du cadmium dans tout le domaine de l'étude. Ces graphes permettent de mettre en évidence l'effet de deux facteurs donnés en gardant constants les deux autres facteurs. Toutes les surfaces de réponse sont planes, ce qui traduit la robustesse des modèles.

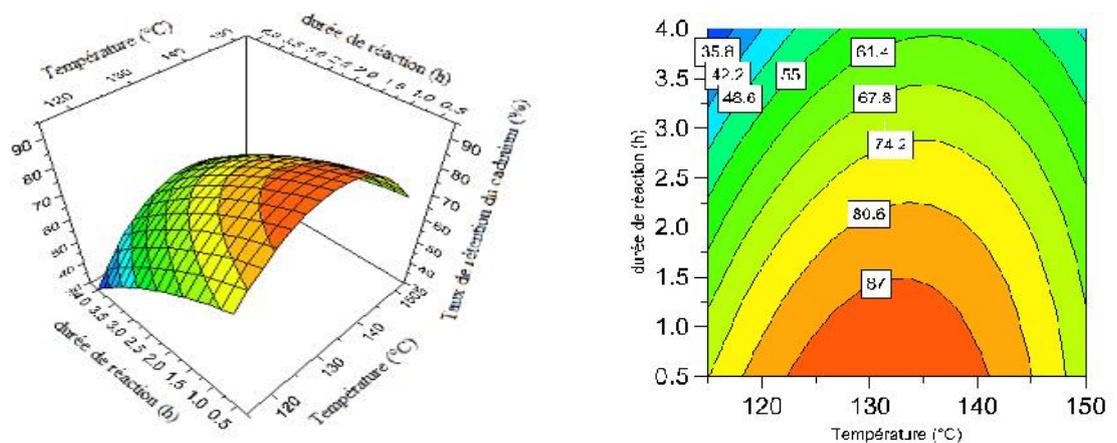


Figure 5.2 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le taux de rétention du cadmium : température en fonction de la durée de réaction avec $C_{urée}=20\%$ et quantité d' $H_3PO_4=9\text{mmol}$.

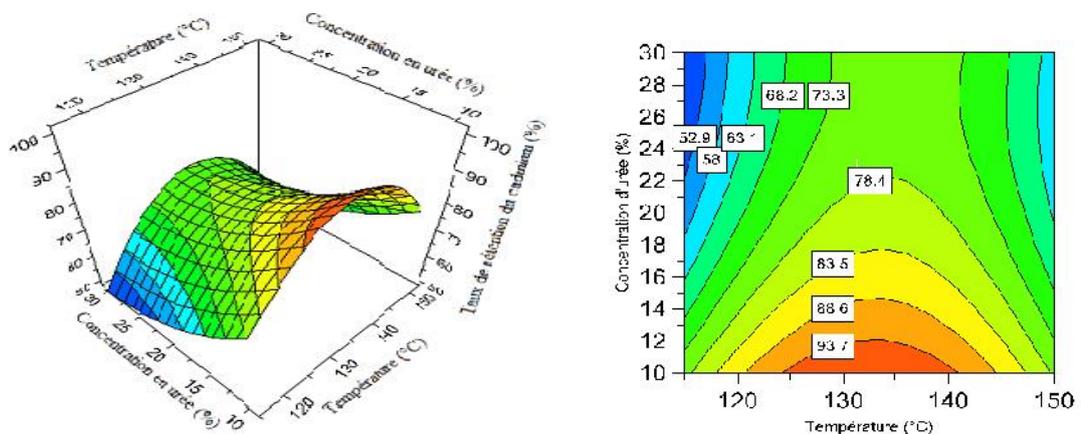


Figure 5.3 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le taux de rétention du cadmium : température en fonction de la concentration en urée avec $t=2.25\text{h}$ et quantité d' $H_3PO_4=9\text{mmol}$.

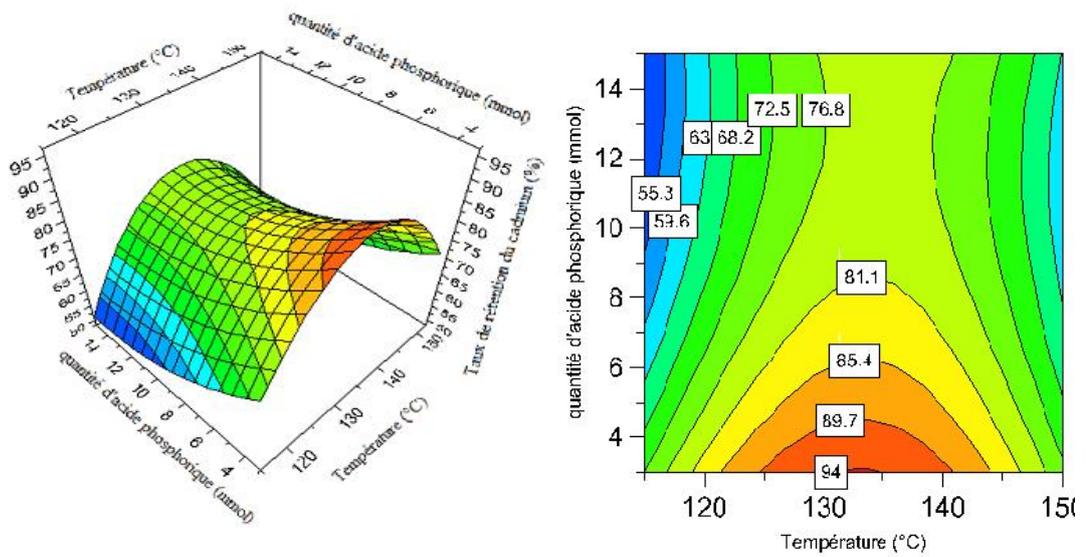


Figure 5.4 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le taux de rétention du cadmium : température en fonction de la quantité en acide phosphorique avec $t=2.25h$ et $C_{urée}=20\%$.

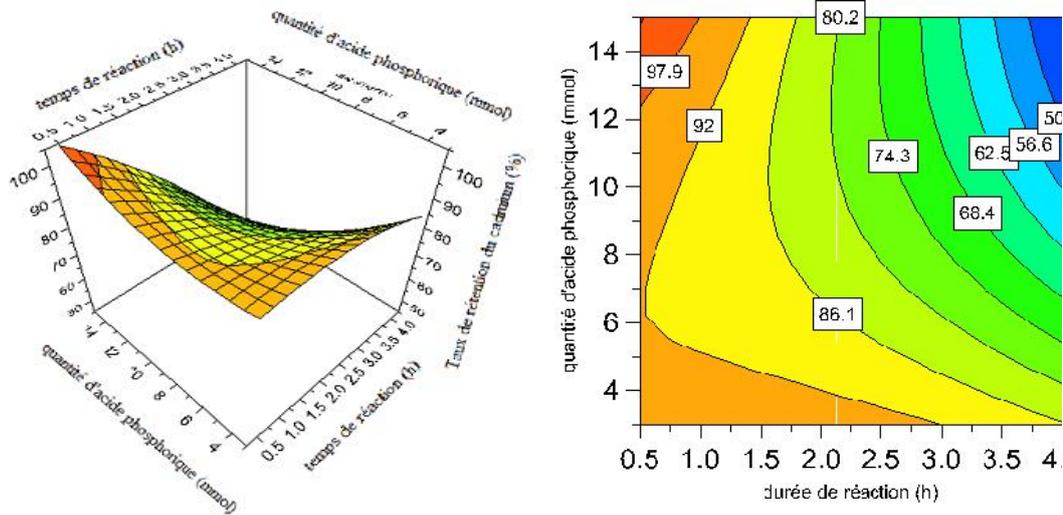


Figure 5.5 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le taux de rétention du cadmium : durée de réaction en fonction de la quantité en acide phosphorique avec $T=132.5^{\circ}C$ et $C_{urée}=20\%$.

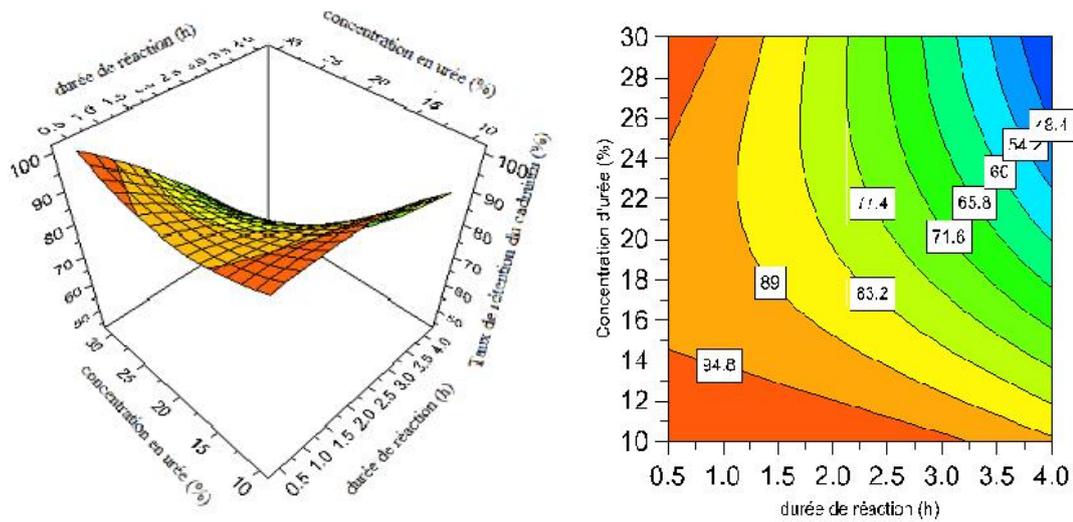


Figure 5.6 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le taux de rétention du cadmium : durée de réaction en fonction de la concentration d'urée avec $T=132.5^{\circ}\text{C}$ et quantité d' $\text{H}_3\text{PO}_4=9\text{mmol}$.

5.2.1.4. Détermination des conditions expérimentales optimales

Le modèle obtenu grâce au plan d'expériences a été utilisé pour prédire les conditions optimales de la modification de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre permettant d'obtenir un produit stable contenant plus de groupements fonctionnels pour augmenter sa performance à la rétention du cadmium contenu dans les eaux en un temps minimal, avec un rendement de rétention élevé.

Les résultats de la méthode des plans d'expériences conduisent au choix des conditions expérimentales optimales (Tableau 5.5) permettant d'obtenir un taux de rétention de cadmium de 92.74%.

Tableau 5.5 : Conditions expérimentales optimale de la préparation d'amidon réticulé phosphaté carbamate ARPC_4 .

Essais	$C_{\text{urée}} (\%)$ X_1	H_3PO_4 (mmol) X_2	t (h) X_3	T ($^{\circ}\text{C}$) X_4
4	10%	15	0.5	150

Les analyses par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont confirmé (spectre c, Figure 5.8) l'introduction de nouveaux groupements fonctionnels dans la structure de l'amidon modifié obtenu de l'essai N°4 (ARPC₄).

5.3.Caractérisation de l'amidon natif et de ses dérivés

5.3.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

➤ Amidon natif

A partir du spectre IR de l'amidon natif (Figure 5.7) on distingue :

- Le groupement O-H

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

la bande qui s'étale entre 1600 et 1700 cm^{-1} est centrée vers 1647.1 cm^{-1} correspondante aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau présente dans l'amidon [2].

La bande qui s'étale de 3000-3700 cm^{-1} avec un pic intense à 3398.3 cm^{-1} caractérisant la structure complexe de l'amidon correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucose des chaînes d'amylose et d'amylopectine [59].

- Le groupement C-O

Le pic intense localisé vers 987.5 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-C [2,62].

Les deux pics caractéristiques localisés à 1080.1 et 1161.1 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-H [60].

- Le groupement C-H

Le pic localisé à 2927.7 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation assymétrique de la liaison C-H du groupement $-\text{CH}_2-$ [59].

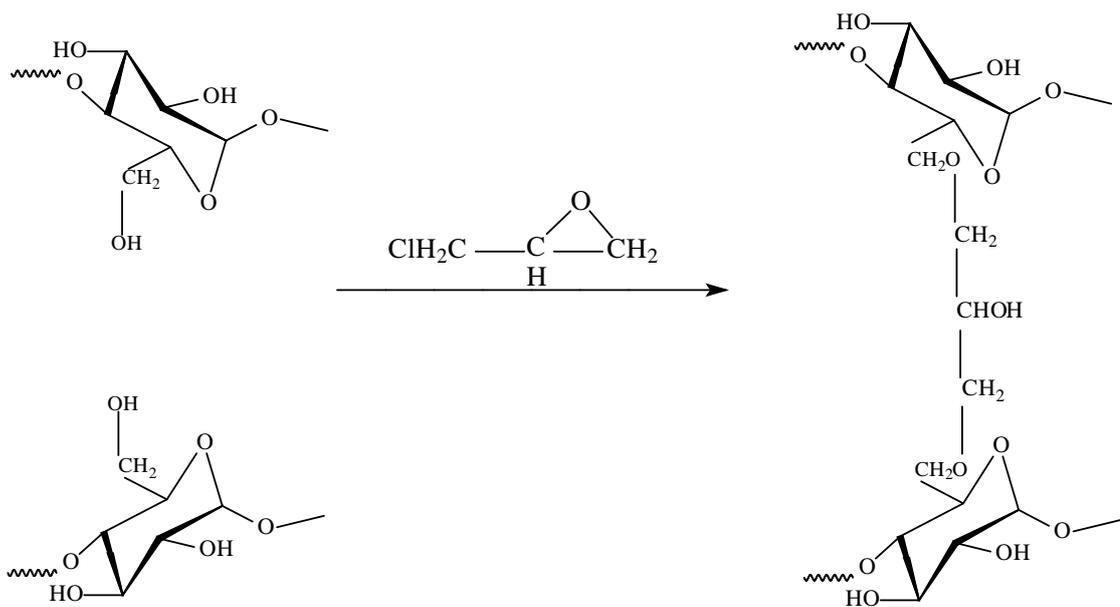
Le pic localisé à 1419.5 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison C-H du CH_2 [2].

Le pic localisé à 1373.2 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation symétrique de la liaison C-H du CH_3 .

- Un pic de chélation vers 2376.1 cm^{-1} dû aux liaisons d'hydrogène présentes entre les groupements hydroxyles.

➤ Amidon réticulé

La réaction attendue de l'épichlorohydrine avec l'amidon est la suivante :



Cette réaction est mise en évidence par spectrophotométrie IR (Figure 5.7) suite à la diminution de l'intensité des pics correspondants aux groupements OH après réaction avec l'épichlorohydrine.

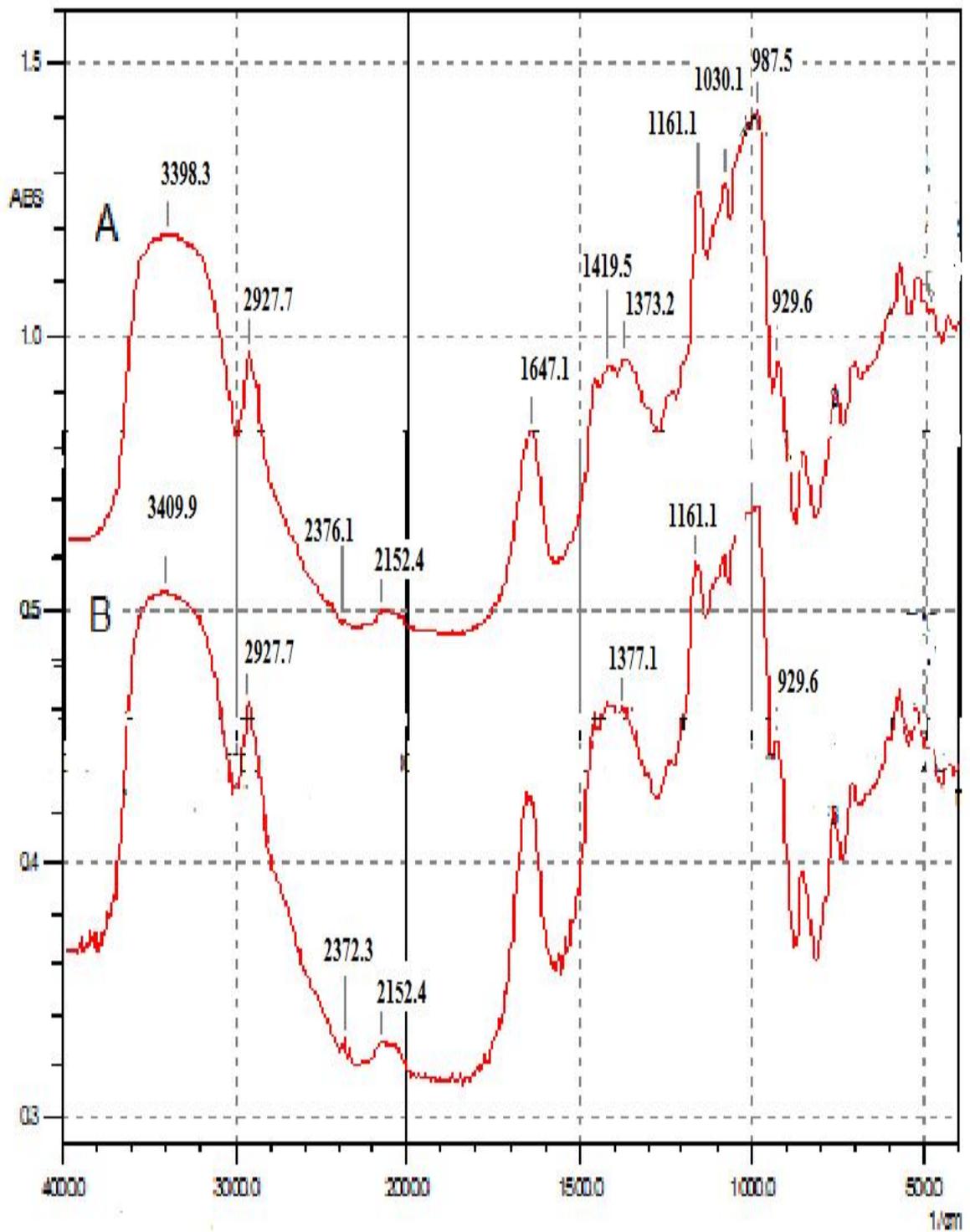
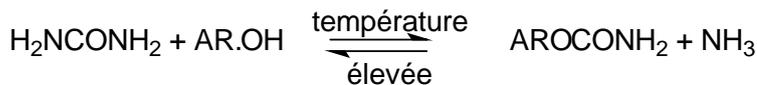
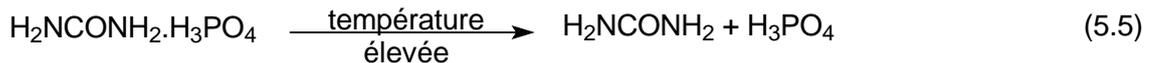
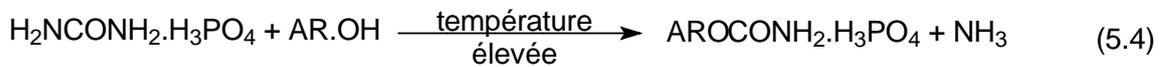


Figure 5.7 : Spectres IR de a) : amidon natif et b) : amidon réticulé

➤ Amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC₄)

Lorsque l'amidon réticulé (AR) réagit avec l'urée en présence d'acide phosphorique plusieurs réactions peuvent avoir lieu [51].

Parmi ces réactions sont citées :



De nouveaux groupements fonctionnels sont présents dans le spectre infra-rouge de l'amidon modifié (Figure 5.8) obtenu aux conditions expérimentales optimales (ARPC₄).

Cette représentation graphique confirme la modification chimique.

- Groupement carbamate **R-HN-(C=O)O-R'**

La présence du groupement amide primaire est révélée par deux bandes : la première est centrée vers 3159.2cm^{-1} et la deuxième vers 3450cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) du groupement N-H du CONH₂.

Un pic qui confirme aussi l'insertion du groupement carbamate est localisé à 1710cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation du groupement C=O du R-HN-(C=O)O-R' [63].

Une autre indication de la réussite de ce traitement chimique est la présence d'un pic intense vers 2337.6cm^{-1} , caractéristique des liaisons NCO [42].

-Groupement phosphate :

- ✓ Un pic localisé à 1200cm^{-1} , indique la formation de la fonction P=O qui se caractérise par une longueur d'onde comprise entre $1100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ [63].

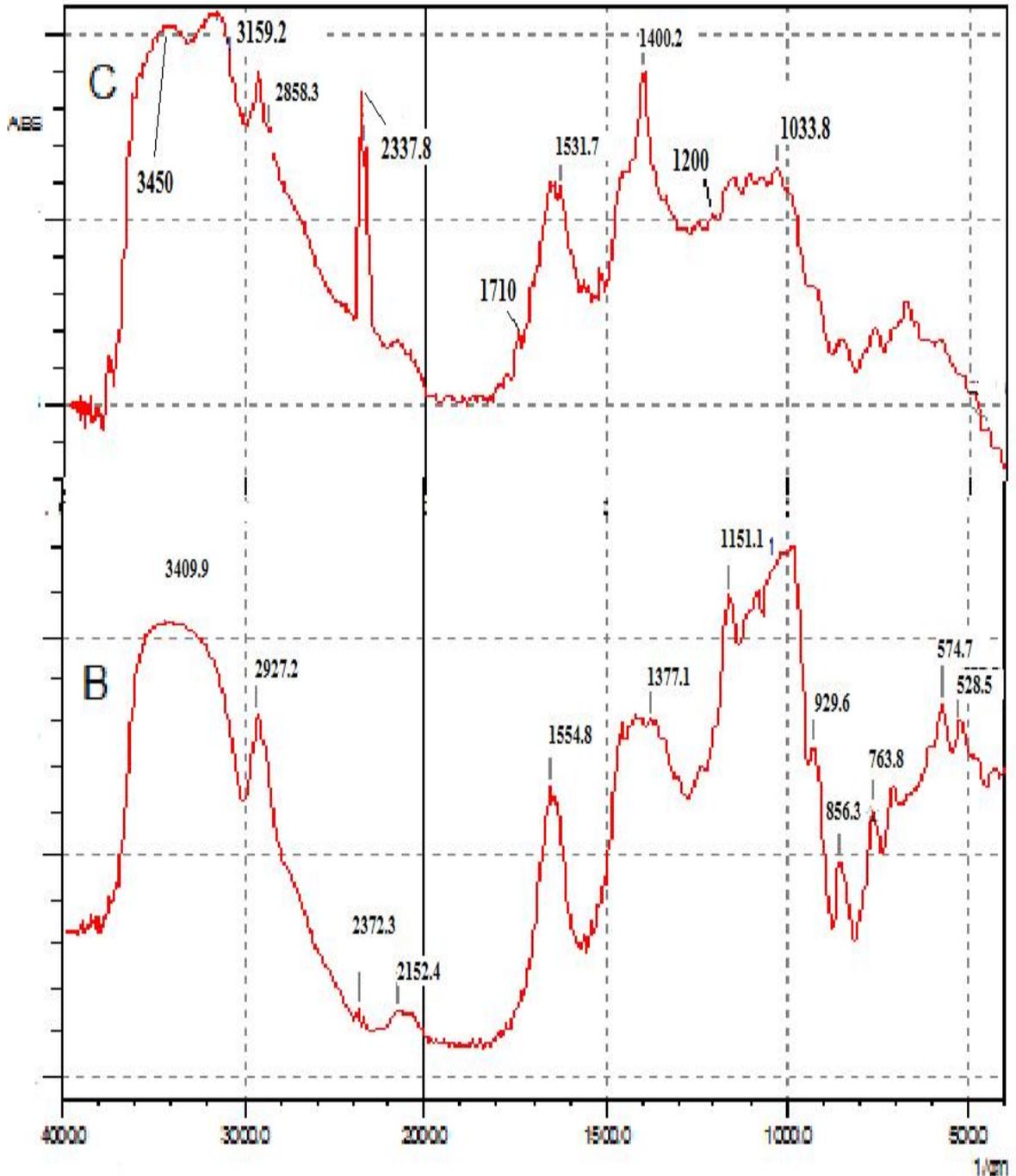


Figure 5.8 : Spectres IR de b) : amidon réticulé et c) : ARPC₄

5.3.2. Analyse par DRX

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées pour les trois types d'amidon préparés :

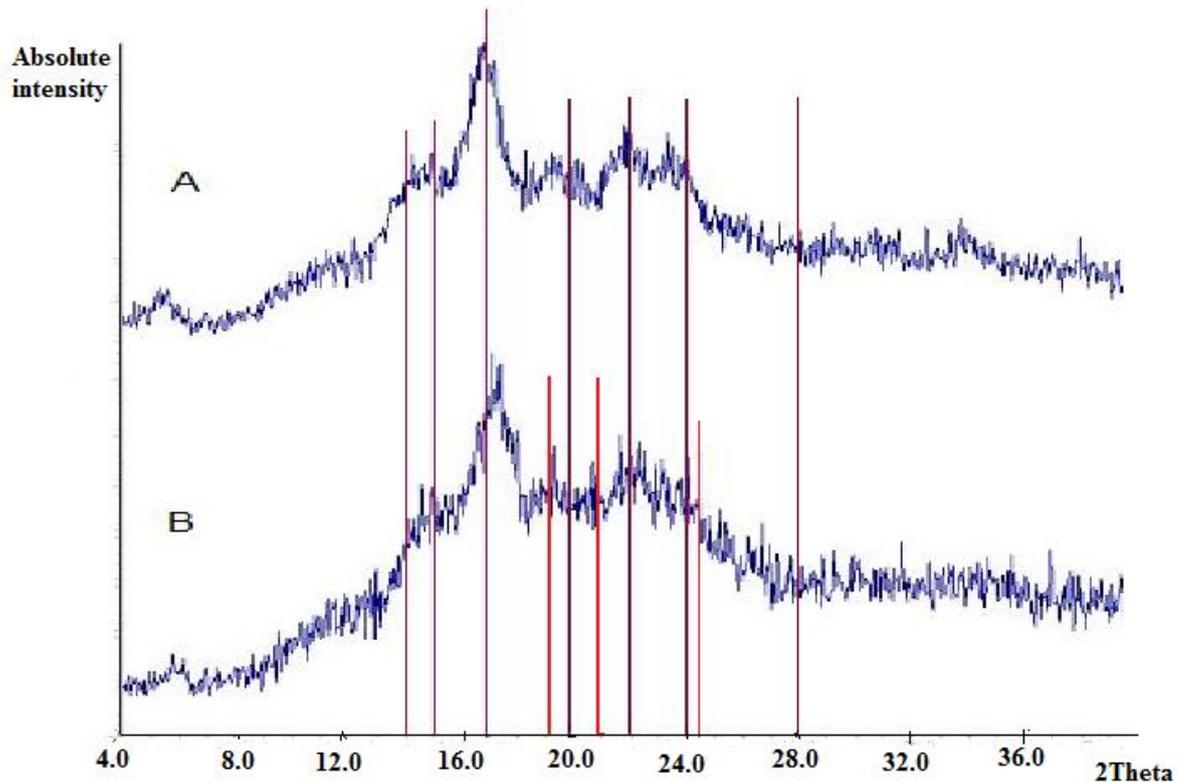


Figure 5.9 : Spectres DRX de a) : amidon natif et b) : amidon réticulé

➤ Amidon natif

La poudre d'amidon natif de la pomme de terre présente une structure cristalline de type B selon le type de diagramme de diffraction (spectre a de la figure 5.9), avec un pic de diffraction intense vers $2\theta = 17^\circ$. Il existe d'autres pics d'intensités inférieures aux angles $2\theta = 14^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 22^\circ, 24^\circ$ et 28° . L'amylose linéaire, composé d'unités glucopyranoses liées entre elles par des liaisons $-1,4$ est responsable de la région amorphe. L'amylopectine, composé d'unités glucopyranoses liées entre elles par des liaisons $-1,4$ et $-1,6$ est responsable de la présence de la région cristalline dans le spectre de l'amidon obtenu par DRX. Les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires sont responsables de la structure cristalline très ordonnée de ce biopolymère [59].

➤ Amidon réticulé (AR)

A la différence du spectre DRX de l'amidon natif, celui de l'amidon réticulé (spectre (b) de la figure 5.9), montre l'apparition de quelques nouveaux pics de diffraction vers $2\theta = 19^\circ$, 21° et $24,5^\circ$ (Figure 5.9). Ce qui est dû principalement à l'apparition de nouvelles liaisons hydrogènes intermoléculaires qui devraient contribuer à augmenter la cristallinité et donc à renforcer ce biomatériau.

➤ Amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC₄)

L'analyse par diffraction aux rayons X montre que le type cristallin et la cristallinité ne sont pas affectés par la modification chimique en présence d'urée et d'acide phosphorique car le spectre de l'ARPC₄ garde la même structure cristalline que celui de l'amidon réticulé (Figure 5.10).

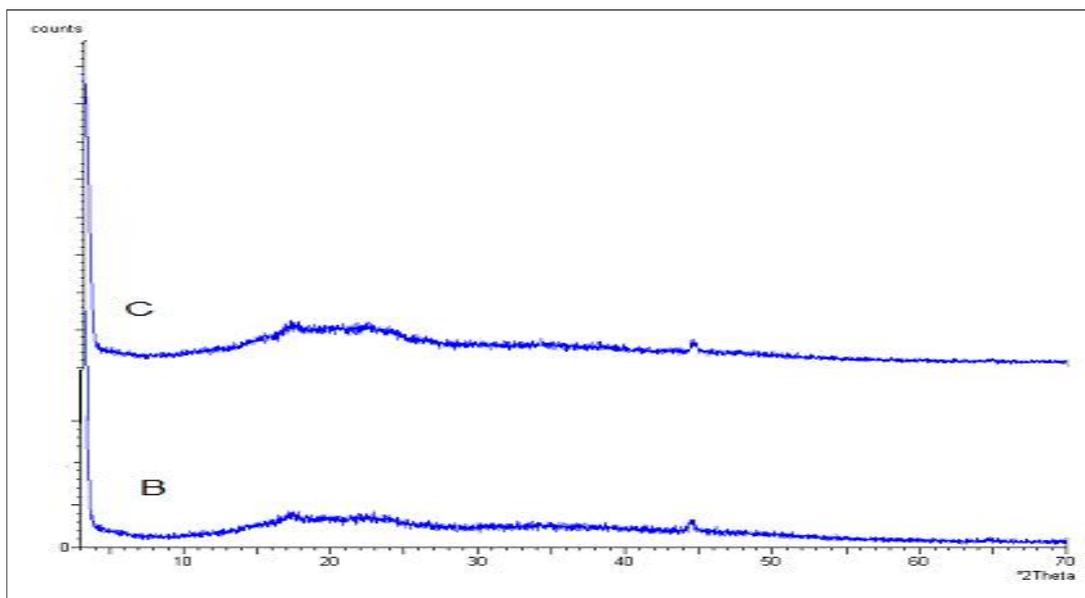


Figure 5.10 : Spectres DRX de b) : AR et c) : ARPC₄

5.3.3. Analyse par MEB

Cette analyse pourrait expliquer qualitativement des modifications au niveau du polymère mais c'est une technique qui est dans ce cas rudimentaire du fait qu'elle ne montre que des aspects superficiels et ne peut spécifier l'aspect nanométrique. A défaut de la microscopie à transmission, nous avons présenté, à titre indicatif, quelques images MEB, dont les constatations sont les suivantes.

L'observation par microscopie électronique à balayage permet de distinguer la forme caractéristique des grains correspondants aux trois types d'amidons (AN, AR, ARPC₄).

➤ Amidon natif

L'amidon de pomme de terre est composé de grains d'aspect lisse et dispersé subdivisés en deux populations distinctes (Figure 5.11) : des petits grains sphériques de diamètre de l'ordre du micromètre et majoritairement, des grains ovales à ellipsoïdales d'environ 15-100 µm de diamètre. Les mêmes observations ont été évoquées par Chaabane (2010) [104].

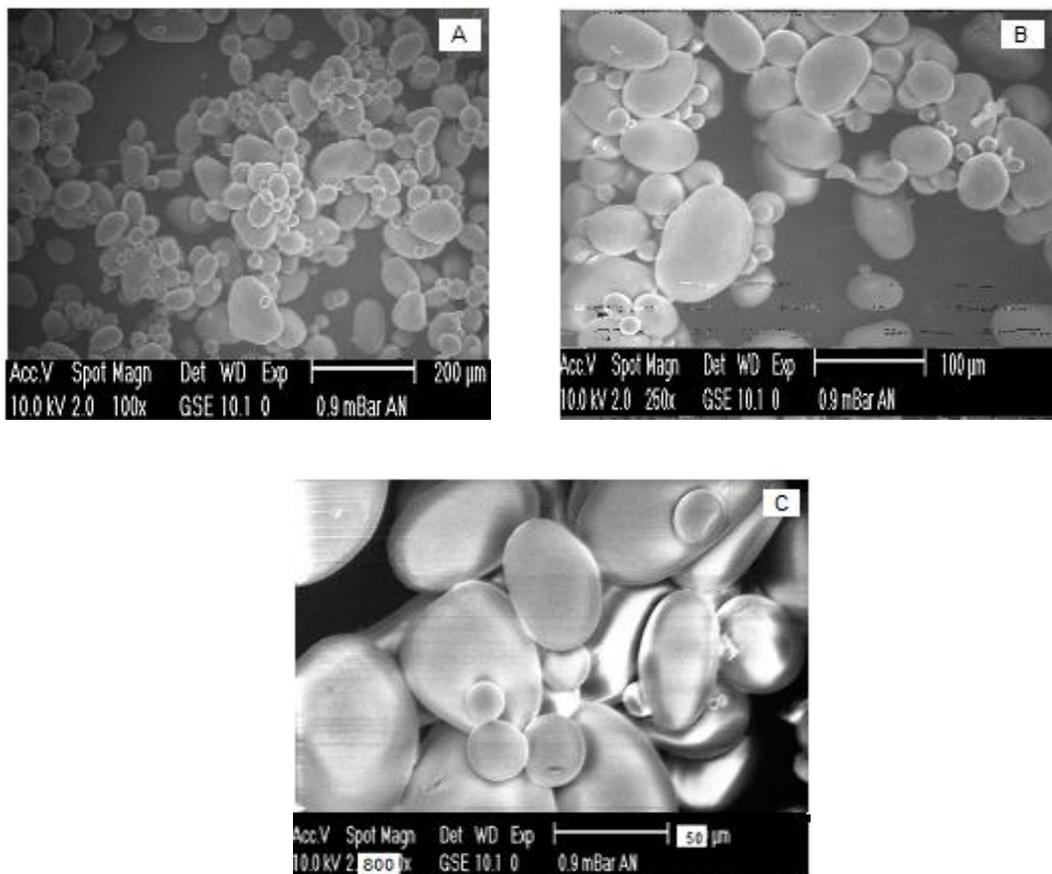


Figure 5.11 : Observation par MEB de grains natifs d'amidon à différents agrandissements.

➤ Amidon réticulé

Les micrographes obtenus après réaction de l'amidon avec l'épichlorohydrine sont représentés sur la Figure 5.12.

Les grains d'amidon montrent une remarquable aspérité de surface avec perte de leurs aspect lisse, et forment des agglomérats.

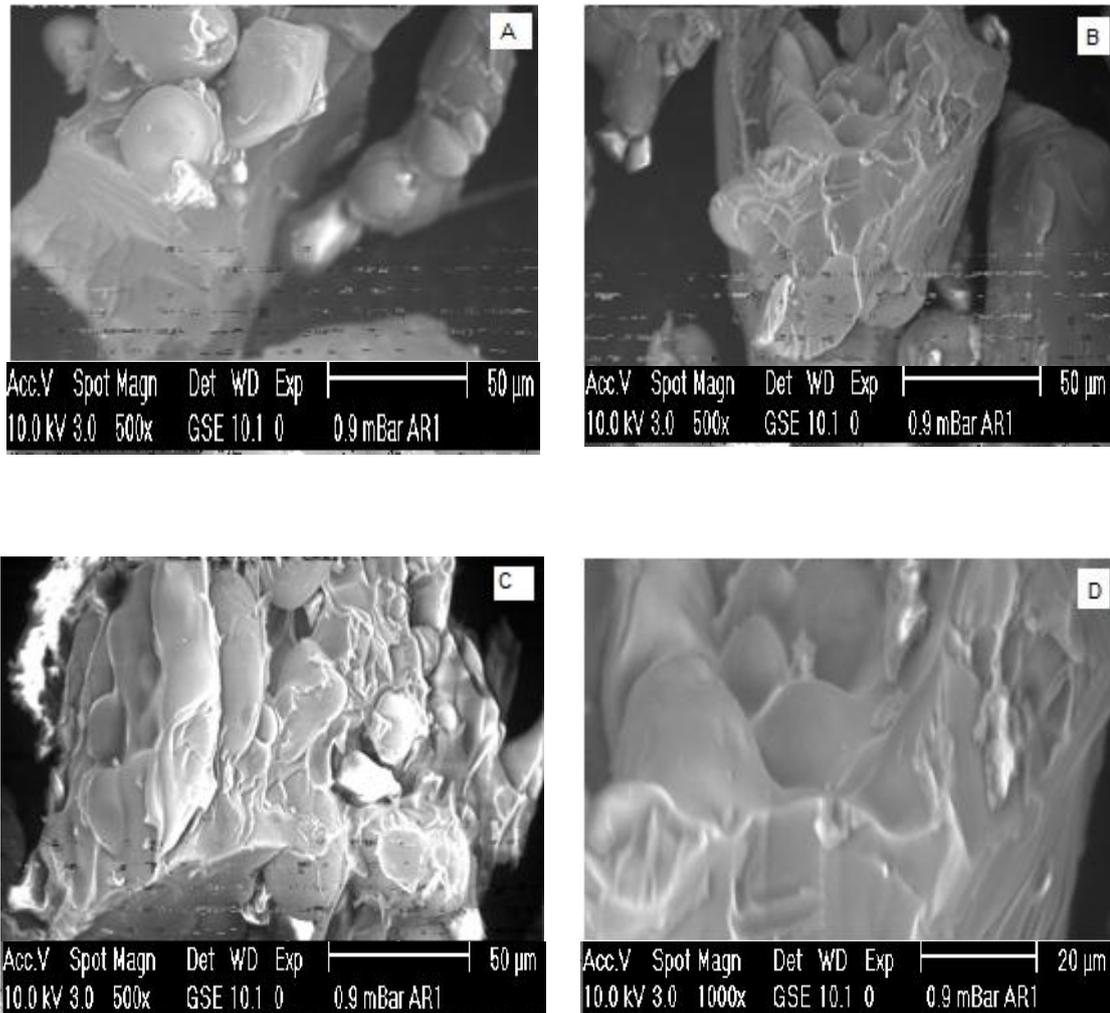


Figure 5.12 : Observation par MEB de grains d'amidon après réticulation avec l'épichlorohydrine à différents agrandissements.

➤ Amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC₄)

Les micrographes de L'ARPC₄ (Figure 5.13) présentent un aspect de surface plus ou moins homogène par rapport à celui de l'amidon réticulé, avec un état d'agglomération de particules plus apparent, en raison de la substitution des groupements hydroxyles par de nouveaux groupements fonctionnels (groupements phosphates et carbamate).

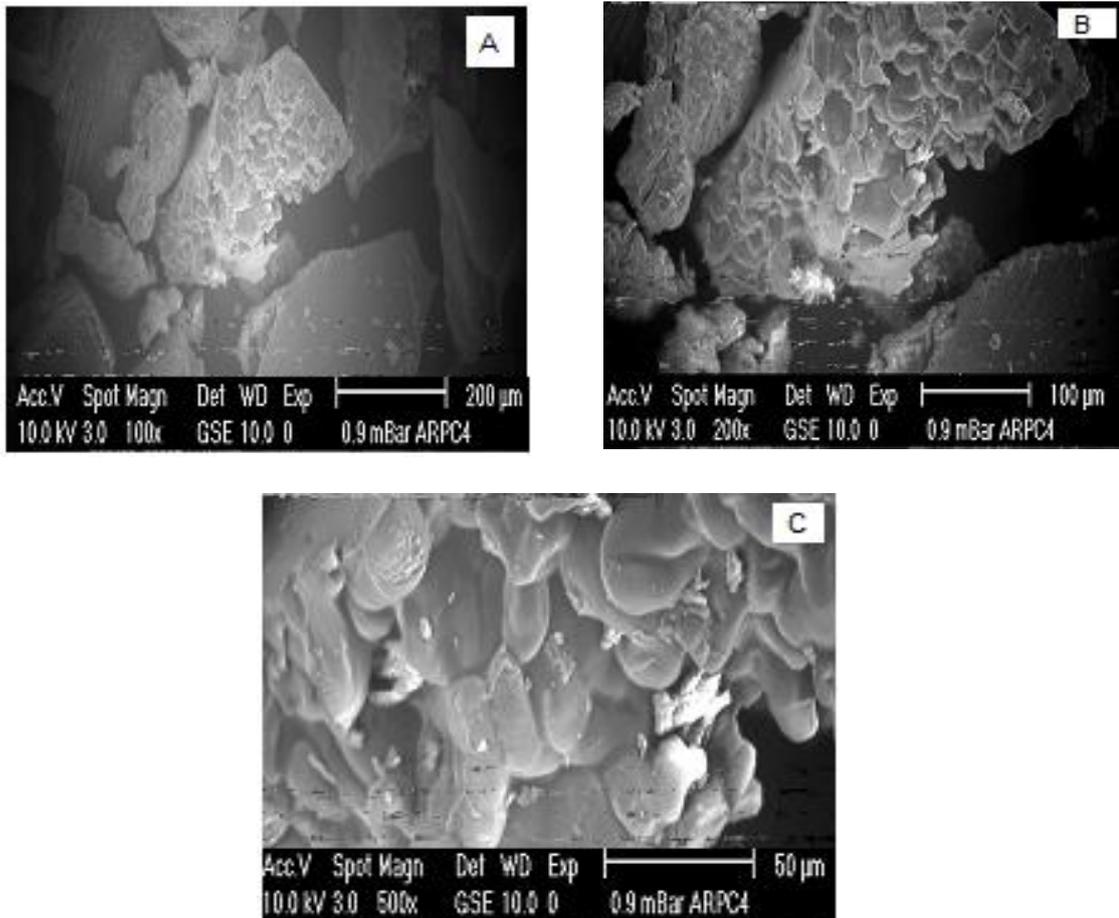


Figure 5.13 : Observation par MEB des grains d'amidon réticulé phosphaté carbamate obtenus dans les conditions optimales à différents agrandissements.

5.3.4. Capacité de gonflement et solubilité

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

➤ Influence de la température

La température a un effet significatif sur la capacité de gonflement (C) et sur la solubilité (S) des trois types d'amidon (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Effet de la température sur la capacité de gonflement et la solubilité des trois types d'amidons (AN, AR, ARPC₄) à pH=6

Température (°C)	AN	AR	ARPC ₄
	<i>Capacité de gonflement (g.g⁻¹)</i>		
30	0.05	0.025	0.0275
40	1.72	1.45	1.45
50	2.30	2.05	2.05
60	3.27	2.95	2.975
70	8.07	3.35	3.325
80	9.07	3.47	3.475
90	9.30	3.80	3.725
	<i>Solubilité (%)</i>		
30	2.55	0.75	0.725
40	10.67	2.225	2.25
50	15.55	2.40	2.40
60	44.25	2.50	2.475
70	52.5	3.50	3.475
80	75.25	4.60	4.65
90	77.50	4.775	4.82

Ces deux paramètres augmentent avec l'augmentation de température et cela est dû à l'élargissement des sites absorbants de l'eau et par conséquent à la solubilisation des macromolécules.

Nous notons également que les biopolymères issus de la réticulation et de la modification chimique (AR, ARCP₄) présentent aux différentes températures des valeurs de capacités de gonflement et de solubilité nettement inférieures à celles de l'amidon natif.

La réduction du taux de gonflement aux températures même relativement élevées peut prédire l'absence de la gélification de ces produits. Cette constatation est plus évidente dans le cas de la solubilité qui devient comparativement aux témoins significativement inférieure pour l'amidon réticulé et l'amidon réticulé phosphaté carbamate. Cependant les solubilités ainsi que les capacités de gonflement de l'AR et de l'ARPC₄ semblent être similaires. Nous retenons de ces déterminations du tableau 5.6 que les modifications chimiques produisant l'AR et l'ARPC₄ confèrent à l'amidon une stabilité en solution aqueuse que nous déduisons par la décroissance de la capacité de gonflement de ces produits.

➤ Influence du pH

Les résultats relatifs à l'effet du pH sur la capacité de gonflement et sur la solubilité des trois types d'amidon sont représentés sur le (Tableau 5.7).

Tableau 5.7 : Effet du pH sur la capacité de gonflement et la solubilité des trois types d'amidons (AN, AR, ARPC₄) à T°=21°C.

pH	AN	AR	ARPC ₄
<i>Capacité de gonflement (g.g⁻¹)</i>			
2	2.8	2.625	2.6
4	3.2	2.875	2.912
6	3.5	3.25	3.225
8	4.1	3.875	3.875
10	5.6	4.25	4.225
12	7.6	4.875	4.9
<i>Solubilité (%)</i>			
2	3.5	2.2	2.16
4	5.8	2.5	2.46
6	6.3	3.2	3.2
8	7.2	3.8	4
10	10.3	4.1	4.2
12	12.1	4.6	4.64

Nous notons que le pouvoir de gonflement augmente avec l'augmentation du pH pour les trois types d'amidon (AN, AR, ARPC₄) et plus particulièrement dans la région alcaline (pH 8-12), alors qu'une légère augmentation est observée entre pH=2 et pH=6.

Ce comportement pourrait être dû aux interactions entre les protéines et l'amidon dans la région alcaline. Le gonflement est donc élevé aux pH alcalins et bas aux valeurs de pH acide, selon la quantité de protéines liées à l'amidon [55].

La solubilité de l'amidon natif est plus importante que celle des deux amidons modifiés (AR, ARPC₄) ; en effet, en milieu très alcalin la solubilité chute de 12.1 à 4.6.

Cette propriété acquiert donc aux produits AR et ARPC₄ une insolubilité qui pourrait décrire une certaine stabilité dans l'eau.

5.4. Caractérisation des billes sphériques des deux types d'amidon (AN, ARPC₄)

En présence des métaux lourds, l'alginate de sodium forme un complexe insoluble (métal-alginate), cette propriété a été utilisée dans notre étude afin de préparer des billes d'amidon à base d'alginate (amidon-alginate-Ca⁺⁺) en utilisant le CaCl₂ comme agent réticulant.

Le produit obtenu après réaction de l'amidon natif de pomme de terre avec l'alginate de sodium en présence de CaCl₂ est le suivant :

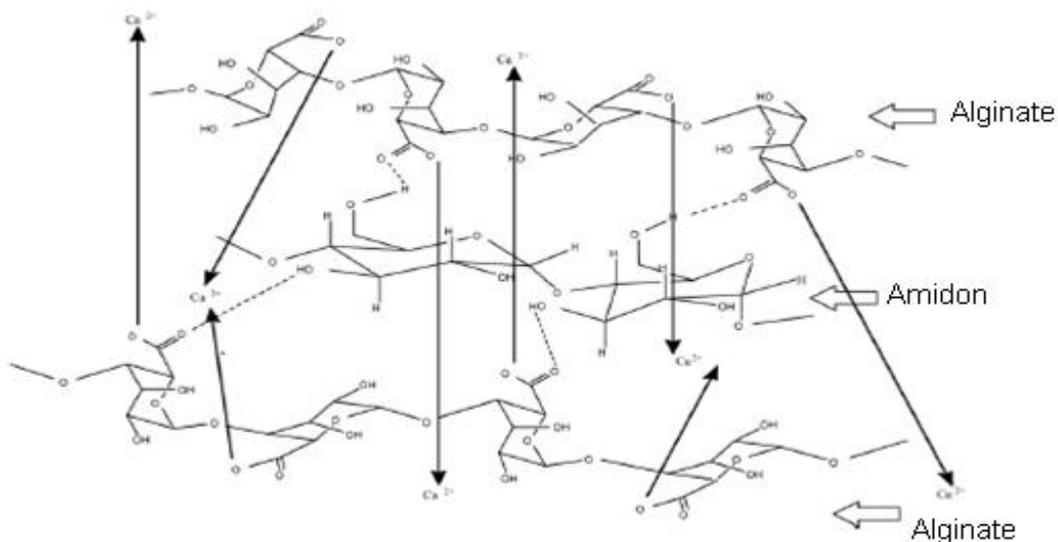


Figure 5.14 : Structure des billes amidon-alginate-Ca⁺⁺ [64].

Les différentes capsules sphériques gélifiées ; des trois types d'amidon (AN, AR, ARPC₄) à base d'alginate de sodium (AS); obtenues ont été photographiées à l'aide d'un appareil photo numérique et représentées à l'appendice C.

Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques. Lors du séchage, elles restent sphériques ou prennent une forme allongée.

Les micrographies MEB représentatives de l'alginate de sodium, des billes d'amidon natif et d'ARPC₄ obtenues à base d'alginate de sodium sont données en appendice D.

Les différents spectres révèlent la présence d'une large et forte bande d'absorption qui s'étale entre 3200 et 3600 cm^{-1} caractéristique des liaisons -OH avec quelques bandes dans la région entre 1030 et 1200 cm^{-1} indiquant la présence des liaisons de vibration C-O et C-O-C qui sont caractéristiques des polysaccharides naturels.

En outre, on a observé également les bandes d'absorption dans la région 820-930 cm^{-1} et 730 à 785 cm^{-1} qui sont dû aux modes vibratoires des anneaux de pyranose des polysaccharides.

La présence de la forte bande d'absorption asymétrique entre 1620 et 1650 cm^{-1} et de la plus faible bande symétrique aux alentours de 1420 cm^{-1} a été notée sur la figure a et c. Ce qui confirme la présence d'anion carboxylate de l'alginate de sodium sur la structure des billes d'amidon natif [64].

➤ Billes d'amidon réticulé phosphaté carbamate (ARPC₄) obtenues à base d'alginate de sodium

Les spectres IRTF de l'alginate de sodium, de l'ARPC₄ et des billes sphériques d'ARPC₄ obtenues à base d'alginate de sodium sont représentés sur la (Figure 5.16).

A la différence du spectre IRTF de l'ARPC₄, ceux de l'alginate de sodium et des billes d'ARPC₄ (obtenues à base d'alginate de sodium) révèlent la présence d'une bande symétrique située aux alentours de 1427,37 cm^{-1} confirmant la présence d'anions carboxylate de l'alginate de sodium sur la structure des billes d'ARPC₄[64].

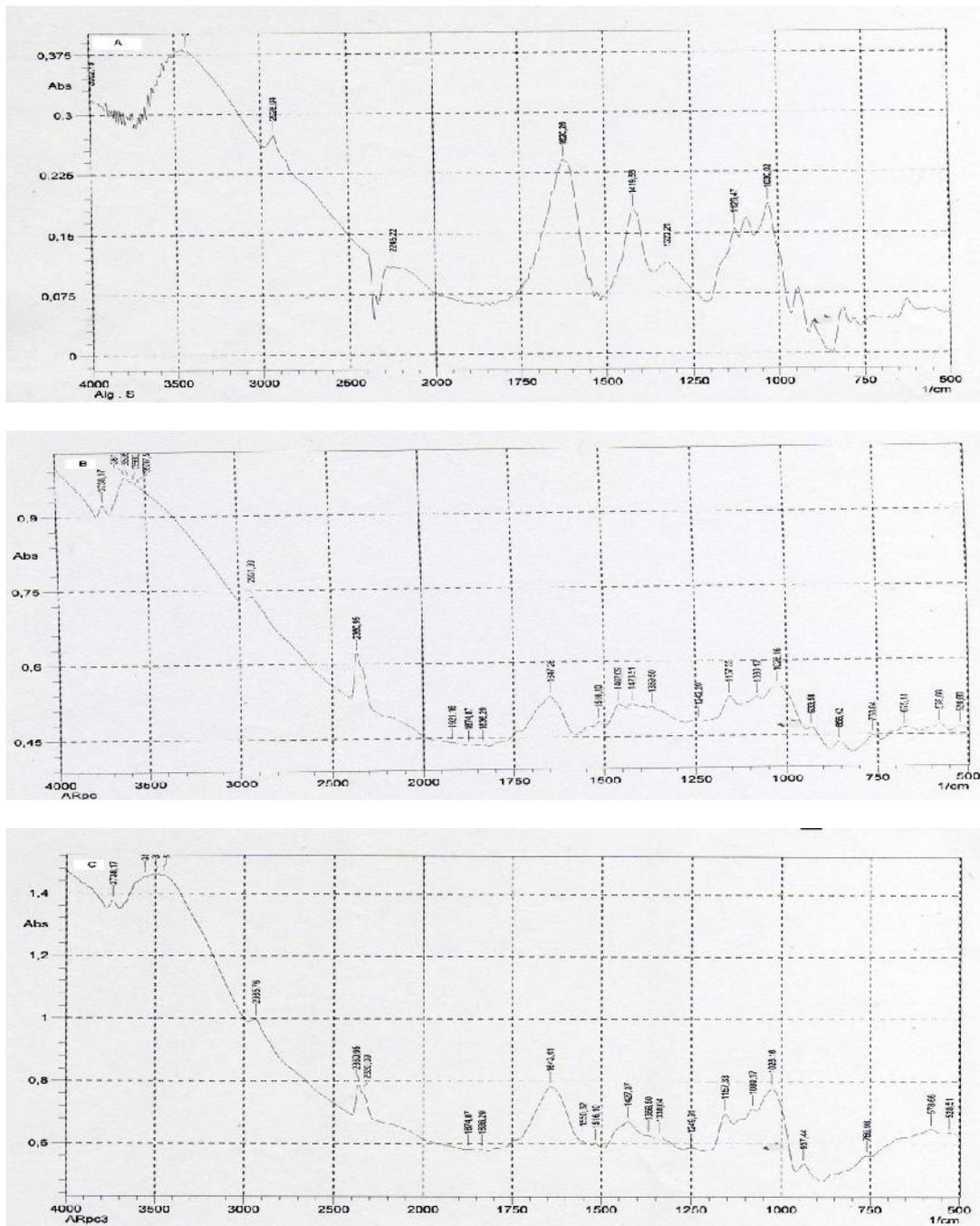


Figure 5.16 : Spectres IRTF de a) : Alginate de sodium, b) : ARPC₄ et c) : Billes d'ARPC₄ à base d'alginate de sodium.

5.4.2. Détermination du taux de gonflement et de la quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification

Les résultats relatifs à la teneur en eau contenue dans les capsules après gélification (X) et au taux de gonflement (S) sont notés sur le (Tableau 5.8).

Tableau 5.8 : Taux de gonflement et quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification.

Type de capsules		Caractéristiques obtenues pour : débit 1.8ml/min de pompage goutte a goutte qui correspond à $\approx 2.5\text{mm}$ du tuyau.	
		S(%)	X(%)
AN-AS	R= 0.5	94.95	96.04
AN-AS	R= 1	91.70	95.66
AN-AS	R= 1.5	90.79	95.22
AN-AS	R= 2	89.84	94.88
AN-AS	R= 4	89.60	94.04
AR-AS	R=1	92.22	96.40
AR-AS	R=2	90.38	95.84
AR-AS	R=4	89.19	94.08
ARPC ₄ -AS	R=1	91.62	95.94
ARPC ₄ -AS	R=2	90.32	95.66
ARPC ₄ -AS	R=4	89.88	94.86

Type de capsules		Caractéristiques obtenues pour : débit 2.27ml/min de pompage goutte a goutte qui correspond à $\approx 3\text{mm}$ du tuyau.	
		S(%)	X(%)
AN-AS	R= 4	89.14	95.58
AR-AS	R= 4	89.74	96.88
ARPC ₄ -AS	R= 4	89.60	95.96

L'examen de ces résultats montre globalement que les valeurs de chaque caractéristique sont presque identiques pour l'ensemble des capsules gélifiées préparées, indiquant, qu'elles varient indépendamment de la nature des capsules.

Cependant, une augmentation de la quantité d'amidon dans la composition des capsules gélifiées provoque une diminution du taux de gonflement et de la quantité d'eau contenue dans les capsules.

5.4.3. Détermination de la taille des capsules

Les paramètres de la distribution en taille des billes sont obtenus à partir du traitement de photographies obtenues à l'aide d'une loupe optique de marque OPTECH (Figure 5.17) associé à un logiciel de traitement de données Image Tool (version 3.00).

Pour avoir des mesures précises, l'analyse a été effectuée sur plusieurs billes par synthèse.

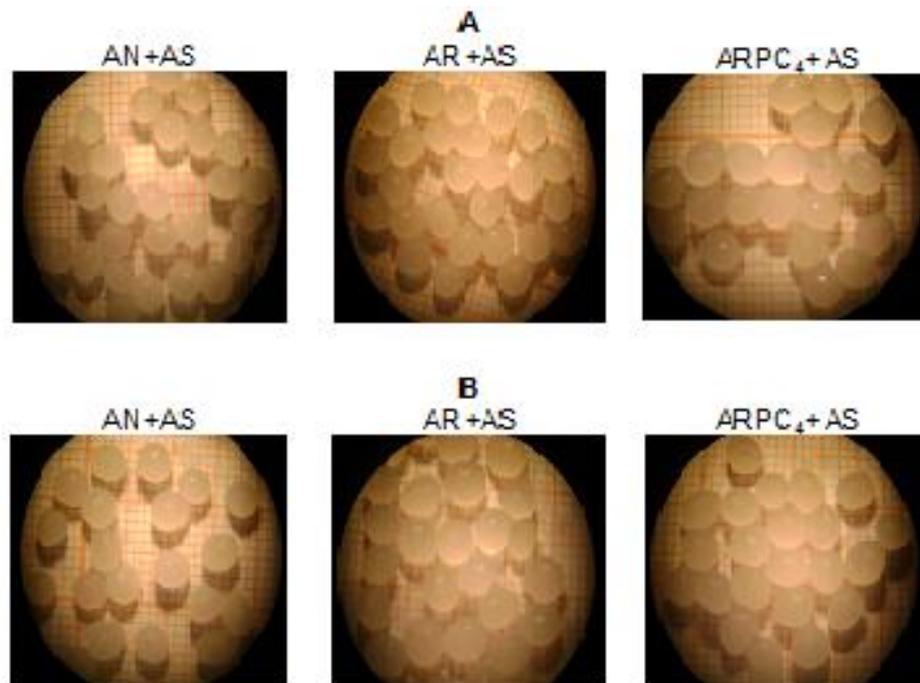


Figure 5.17 : Photographie des billes sous une loupe optique :

a) : ($t_{\text{tuyau}} = 2.5\text{mm}$, débit= $1.8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $R=4$)

b) : ($t_{\text{tuyau}} = 3\text{mm}$, débit= $2.27 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $R=4$)

Les résultats de la taille des différentes billes obtenues sont présentés sur le (Tableau 5.9).

Tableau 5.9 : Diamètre moyen des différentes capsules gélifiées obtenues.

Type de capsules	Diamètre moyen des capsules (mm)	
	R=4, tuyau=2.5mm, débit=1.8ml.min ⁻¹	R=4, tuyau=3mm, débit=1.8ml.min ⁻¹
AN+AS	4.10±0.26	4.30±0.40
AR+AS	4.19±0.21	4.27±0.31
ARPC ₄ +AS	4.20±0.27	4.30±0.41

5.4.4. Étude de la stabilité des billes en solution aqueuse :

La stabilité des billes est vérifiée en mettant en agitation le produit dans l'eau pour des durées de 24h et 48h et comparant les spectres IRTF avant et après agitation des produits dans l'eau distillée.

Les différents spectres IRTF des billes d'amidon natif à base d'alginate de sodium obtenus (figure 5.18) semblent identiques, ce qui pourrait mettre en évidence leur stabilité en solution aqueuse.

5.4.4.1. Analyse par IRTF :

L'analyse des produits (AN, ARPC₄) par spectroscopie infra rouge avant et après le test de stabilité dans l'eau montre par les spectres des figures (5.18 et 5.19) que la structure des polymères demeure constante et par conséquent le résultat de ce test prévoit la stabilité dans l'eau de ces produits mis au point .

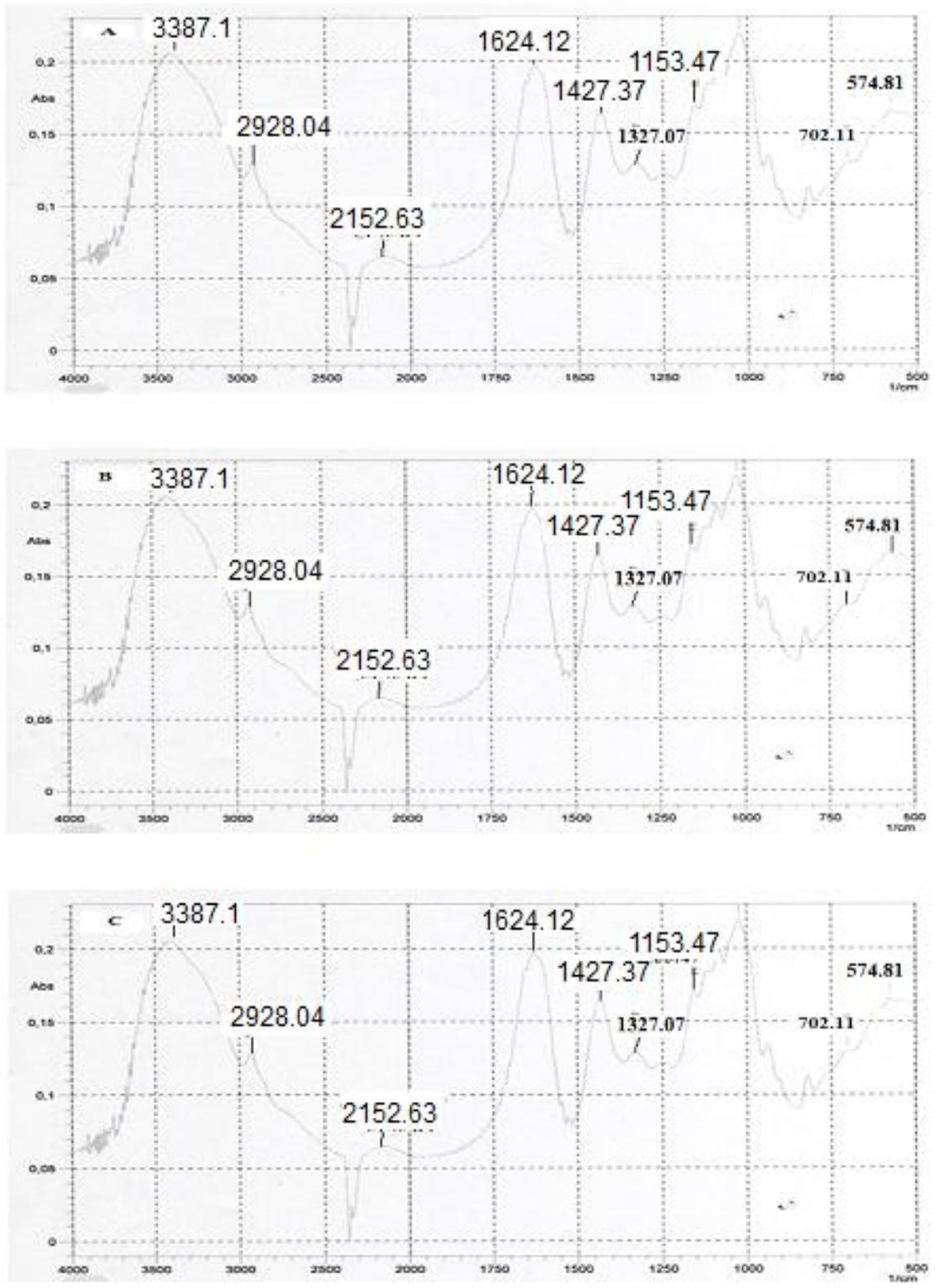


Figure 5.18 : Spectres IRTF de a) : Amidon natif, b) : Amidon natif après 24h d'agitation et c) : Amidon natif après 48h d'agitation.

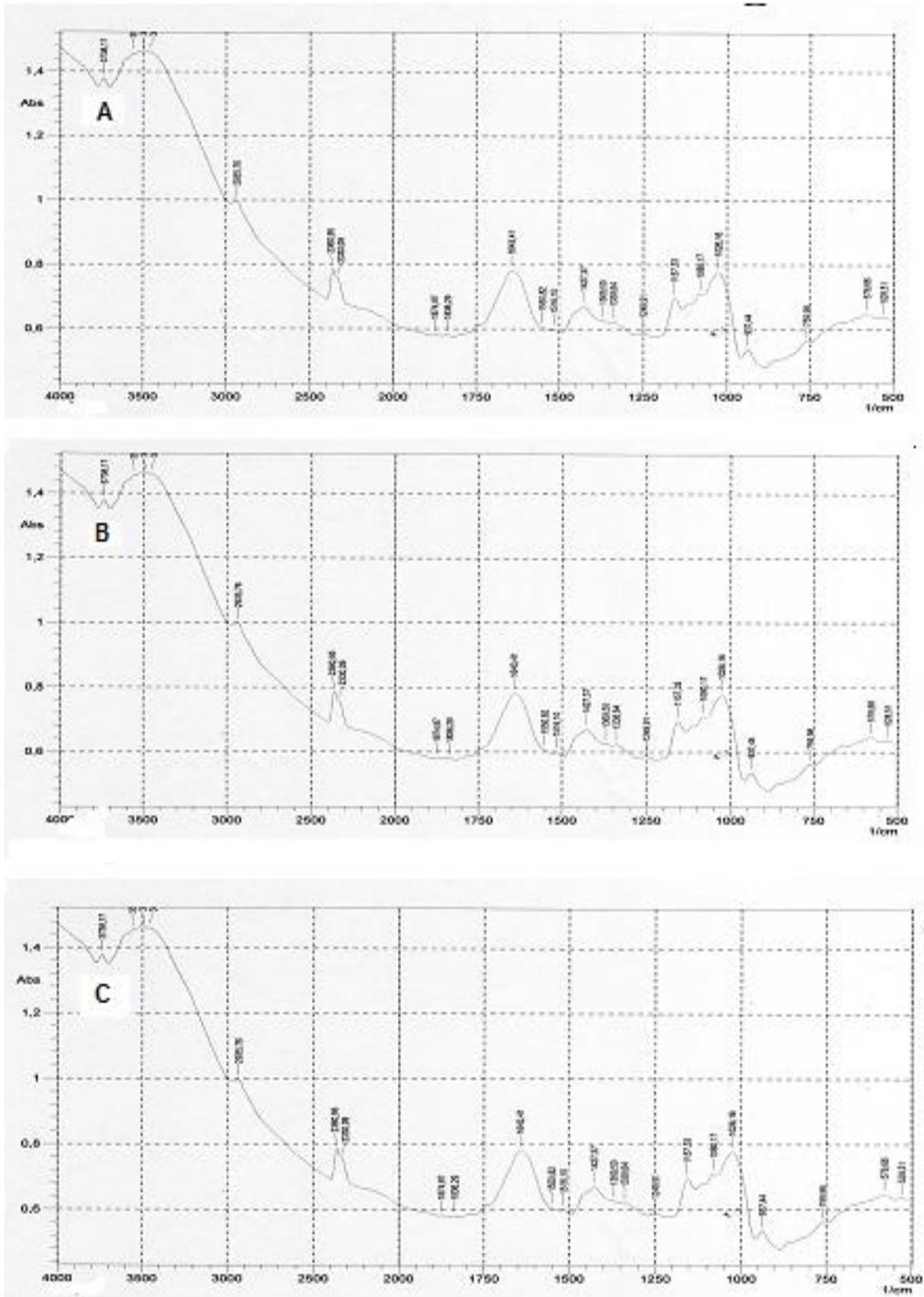


Figure 5.19 : Spectres IRTF de a) : ARPC₄, b) : ARPC₄ après 24h d'agitation et c) : ARPC₄ après 48h d'agitation.

5.4.4.2. Analyse par MEB :

Les micrographies MEB des billes d'amidon natif et des billes d'amidon natif obtenues après 48h d'agitation dans une solution aqueuse sont représentées sur la figure 5.20.

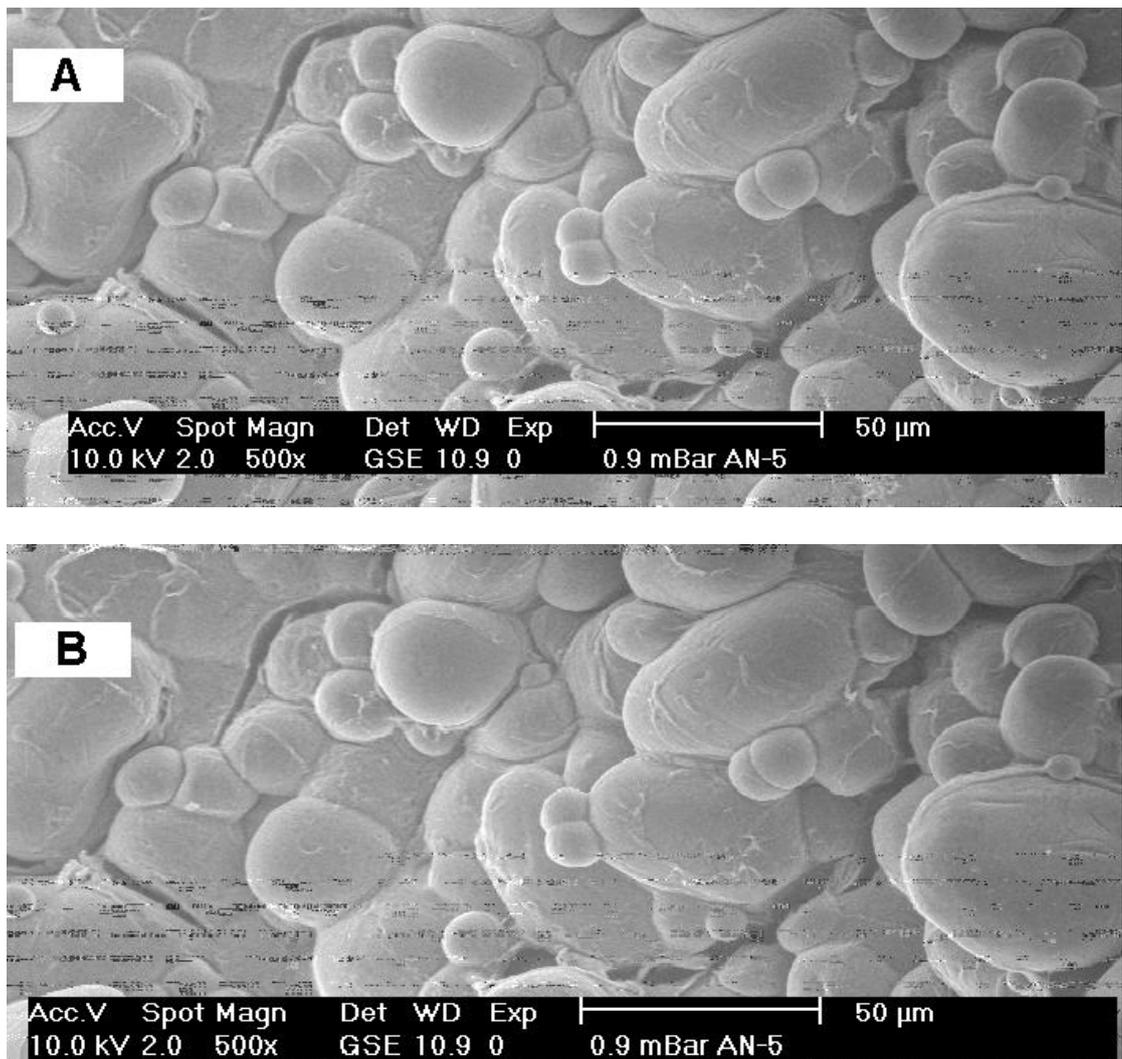


Figure 5.20 : Micrographies à 50µm des billes d'amidon natif obtenues à base d'alginate de sodium **a)** : avant et **b)** : après 48h d'agitation dans l'eau distillée.

La comparaison de ces micrographies fait ressortir la structure identique du produit avant et après le test de stabilité dans l'eau.

5.5. Etude des cinétiques de rétention :

5.5.1. Cinétique de rétention du cadmium sur l'amidon natif et ses dérivés

Comme application des produits mis au point dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination du cadmium présent en solutions aqueuses.

Pour ce faire, la cinétique de rétention du cadmium par les trois types d'amidon en grains (AN, AR, ARPC₄) a été étudiée afin de déterminer le temps de pseudo-équilibre pour chaque produit utilisé en construisant des tracés sous forme de courbes $Q_a = f(t)$.

Elles représentent la variation de la quantité de cadmium retenu (Q_a en mg/g) en fonction du temps (min). Les différents résultats obtenus sont représentés sur les Figures (5.21-25)

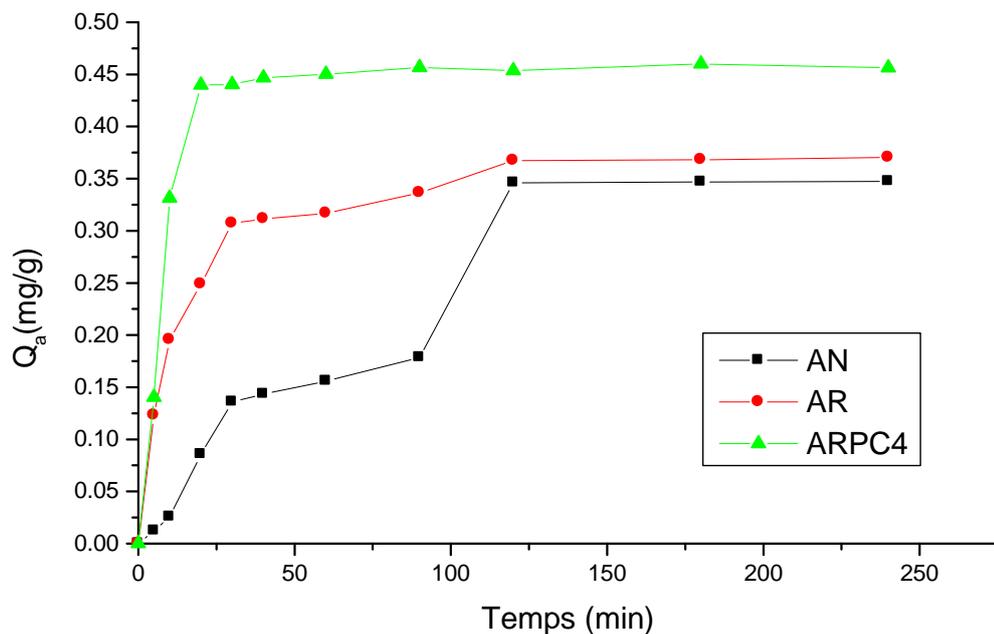


Figure 5.21 : Quantité de cadmium retenue par les trois types d'amidon en fonction du temps (pH=6, T=18°C, $m_{\text{adsorbant}} = 50 \text{ mg}$, $C_0 = 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$).

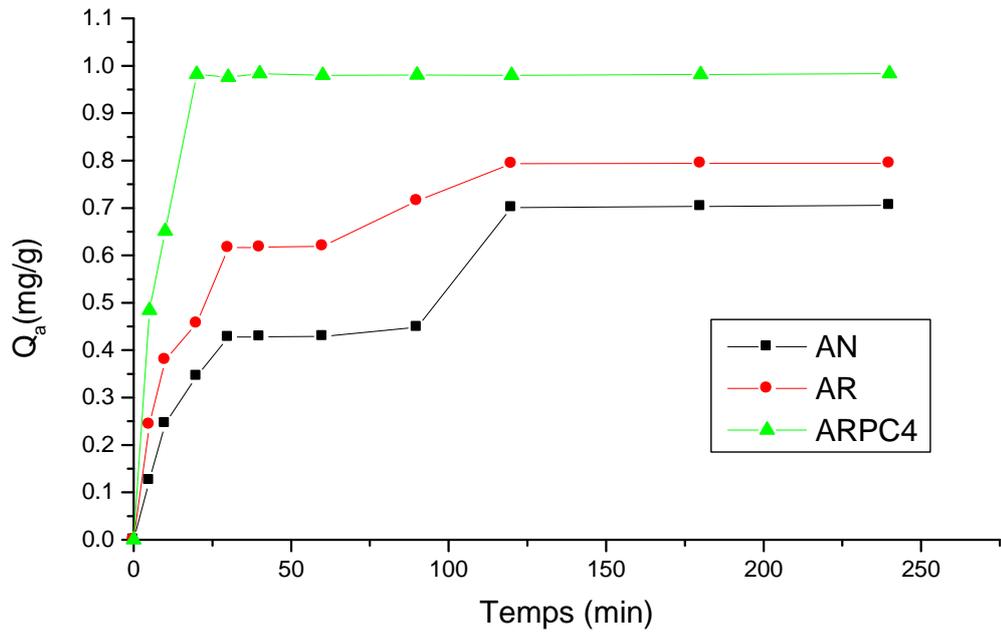


Figure 5.22 : Quantité de cadmium retenue par les trois types d'amidon en fonction du temps ($\text{pH}=6$, $T=18^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=50\text{ mg}$, $C_0=1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

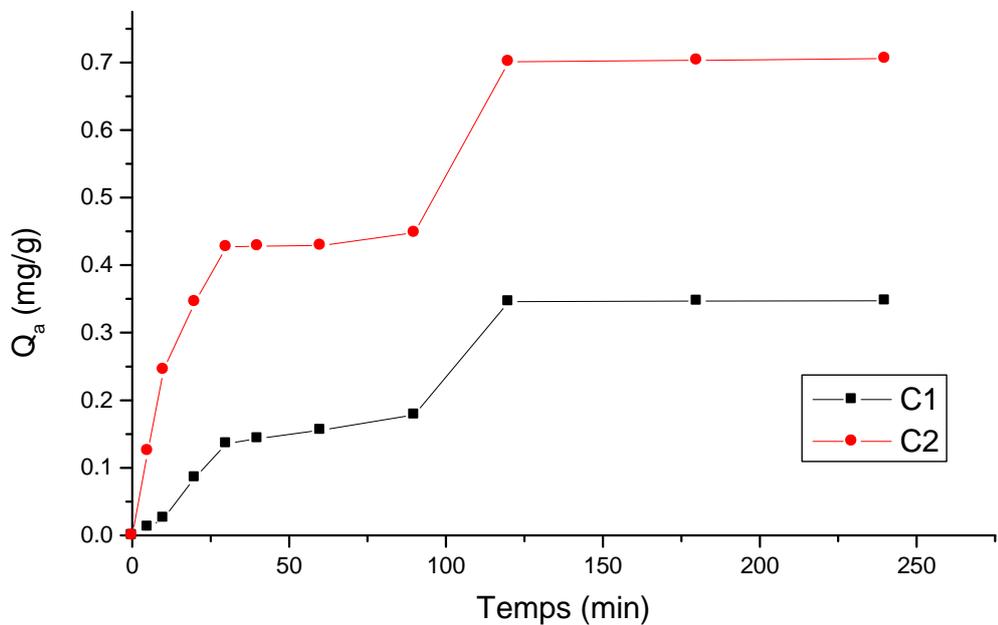


Figure 5.23 : Quantité de cadmium retenue par l'amidon natif en fonction du temps pour : $C1=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C2=1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=6$, $T=18^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=5$)

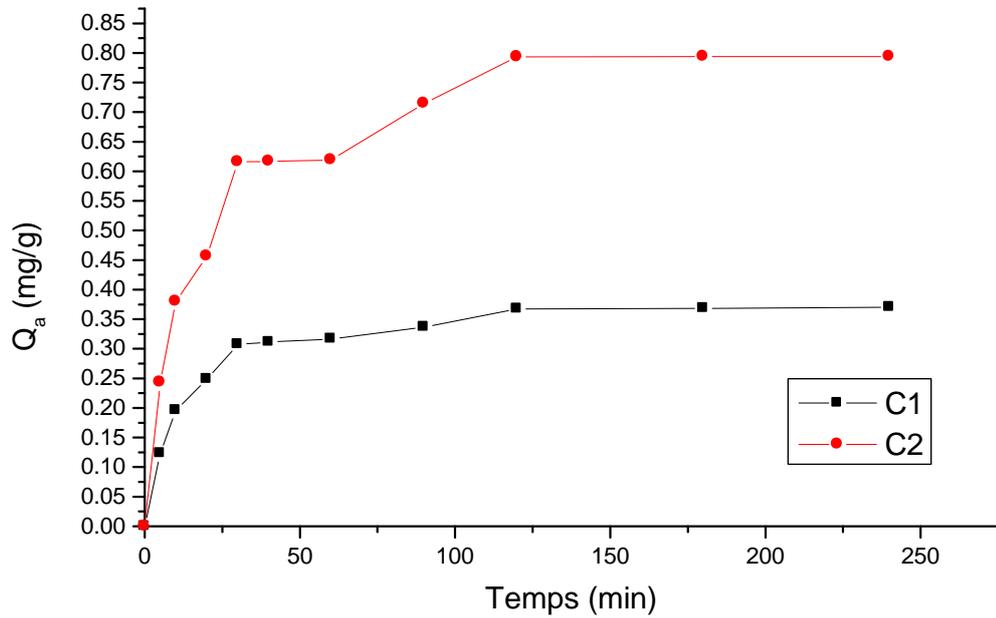


Figure 5.24 : Quantité de cadmium retenue par l'amidon réticulé en fonction du temps pour : C1=0.5 mg.L⁻¹ et C2=1 mg.L⁻¹ (pH=6, T=18°C, m_{adsorbant}= 50 mg).

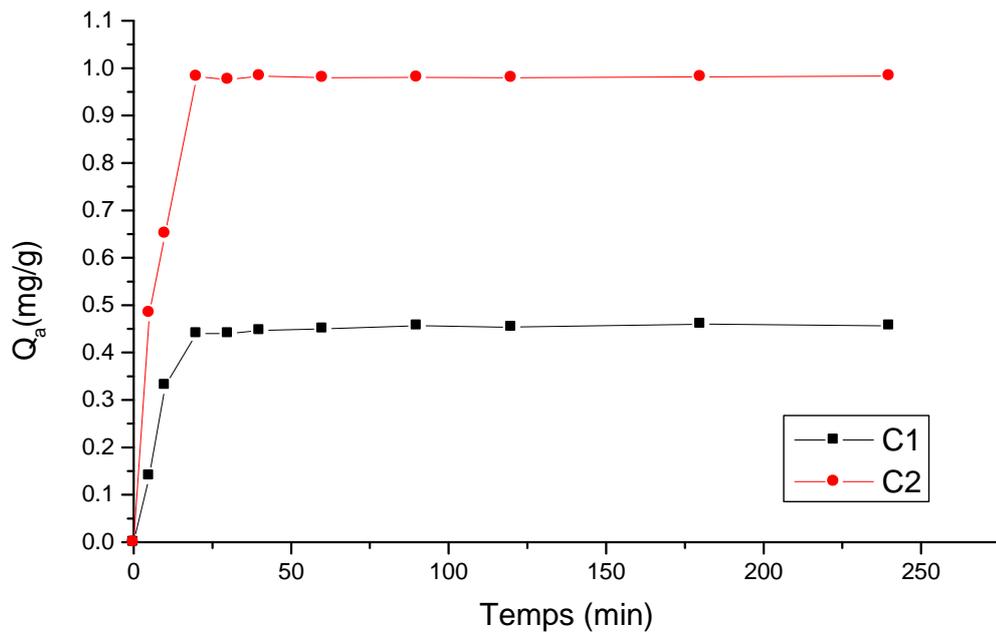


Figure 5.25 : Quantité de cadmium retenue par l'ARPC₄ en fonction du temps pour : C1=0.5 mg.L⁻¹ et C2=1 mg.L⁻¹ (pH=6, T=18°C, m_{adsorbant}= 50 mg).

L'examen de ces courbes montre une allure similaire dans tous les cas d'expériences et que la quantité de cadmium retenue par les trois types d'amidon (Q_a) augmente avec le temps, puis tend à se stabiliser en indiquant que la rétention du cadmium augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du cadmium augmente .

Du point de vue cinétique, ces courbes montrent aussi que le pseudo-équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 minutes pour l'amidon natif et l'amidon réticulé, et au bout de 20 minutes seulement pour l'amidon réticulé phosphaté carbamate ARPC₄.

De manière générale, toutes les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisé se subdivisent en deux zones :

- *La première zone*, située entre 0 et 120 minutes pour l'AN et l'AR, et entre 0 et 20 minutes pour l'ARPC₄ montre que la rétention commence rapidement .et que le taux de rétention du cadmium par l'ARPC₄ est beaucoup plus rapide par rapport à celui de l'AN et à l'AR. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce type d'amidon (ARPC₄) présente de nouveaux groupements fonctionnels actifs sur sa structure. Ainsi l'ARPC₄ est prérapé en utilisant une technique à état solide, d'où la plupart de groupements actifs se trouve en surface de particules, ce qui rend le processus de rétention du cadmium plus rapide pour ce biomatériau [27,66].

- *La deuxième zone*, située entre 120 et 240 minutes pour l'AN et l'AR, et entre 20 et 240 minutes pour l'ARPC₄, montre clairement la saturation des produits [65,66].

Nous pouvons donc noter (Tableau 5.10) les taux de cadmium retenu par les différents biomatériaux au temps de pseudo-équilibre pour les deux concentrations initiales en cadmium.

Tableau 5.10 : Taux de cadmium retenu au temps d'équilibre.

	$C_0=0.5 \text{ mg.L}^{-1}$			$C_0=1 \text{ mg.L}^{-1}$		
	AN	AR	ARPC ₄	AN	AR	ARPC ₄
Qa(mg/g)	0.346	0.3674	0.4399	0.7009	0.7936	0.9823
R (%)	69.2	73.48	87.98	70.09	79.36	98.23

Comme le mécanisme de fixation du cadmium sur en particulier le biopolymère ARPC₄ révèle la possibilité d'une réaction surfacique donc un aspect sorptif et si nous admettons qu'une adsorption par attraction physico-chimique a lieu, nous proposons de présenter dans le paragraphe suivant un suivi de la désorption du cadmium en suivant le protocole opératoire suivant.

5.5.2. Essai de l'adsorption-désorption cyclique pour l'ARPC₄ :

Après mise en contact pendant 20 minutes à 18° C, en ajoutant 0.1g d'ARPC₄ à 50 ml d'une solution de cadmium de concentration égale à 1mg.L⁻¹. La suspension obtenue est filtrée, et le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée ensuite transféré dans un erlenmeyer contenant 50ml d'HCl (1N) et laissé pendant une heure à 18°C. Après filtration et lavage ce produit est utilisé pour rétention du cadmium. Et cette même opération est répétée 3 fois avec mesure du taux de cadmium résiduel en solution après chaque essai.

Tableau 5.11 : Résultats des trois cycles d'adsorption-désorption de l'ARPC₄.

	test de rétention du cadmium		
	1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
C _e	0.0178	0.0180	0.0184
Q _a (mg/g)	0.4911	0.4910	0.4908
Taux de rétention (%)	98.22	98.20	98.16

Avec

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

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

L'une des caractéristiques importantes de ce nouveau biopolymère (ARPC₄) est sa capacité de régénération. Des cycles successives d'adsorption-désorption ont été réalisés afin d'examiner la possibilité de sa réutilisation pour la rétention du cadmium. L'acide chlorhydrique a été utilisé comme agent de désorption du cadmium de l'ARPC₄, car le cadmium existe sous forme de complexe [CdCl₄]²⁻.

Le tableau 5.11 indique que le taux de rétention du cadmium était de 98.22% pour le premier essai ensuite il diminu légèrement pour les deux essais suivants et atteint 98.20% et 98.16% respectivement . Ceci devrait confirmer le relargage du cadmium qui était à la surface du biomatériau et l'efficacité de ce dernier pour la rétention du cadmium après traitement acide.

5.5.3. Cinétique de rétention du cadmium sur les différentes billes sphériques

La cinétique de rétention du cadmium par les différentes billes sphériques à base d'alginate de sodium et des trois types d'amidon préparés précédemment a été étudiée afin de déterminer le temps de pseudo-équilibre pour chaque produit utilisé en construisant des tracés sous forme de courbes $Q_a = f(t)$. Les différents résultats obtenus pour une concentration initiale en cadmium égale à 1 mg.L^{-1} sont représentés sur les Figures (5.26-5.28) suivantes :

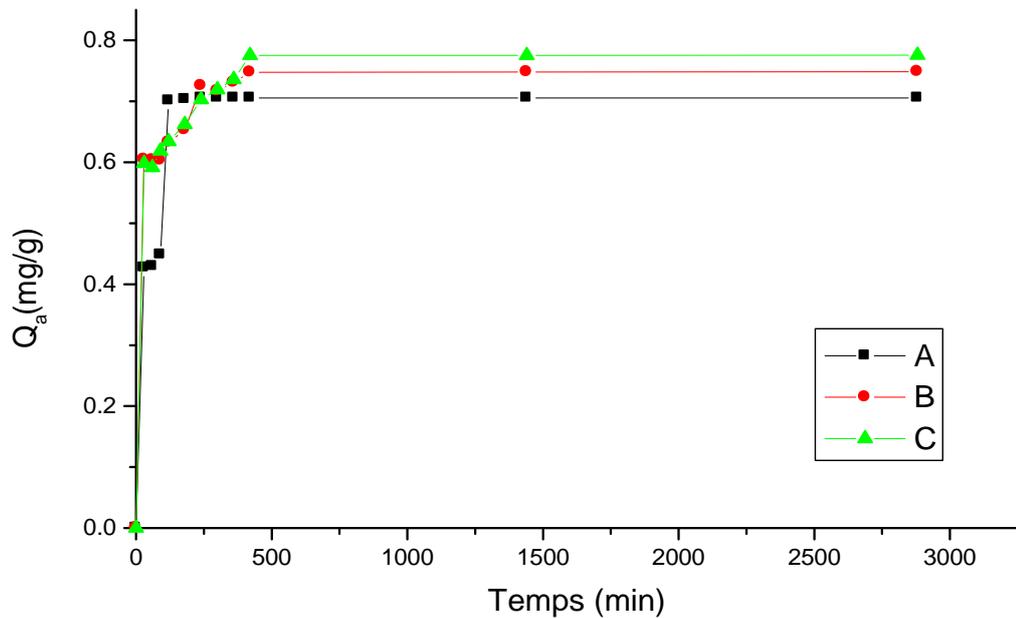


Figure 5. 26 : Quantité de cadmium retenue par **a)** : amidon natif, **b)** : Billes d'amidon natif à $r_1=2.5\text{mm}$ et **c)** : Billes d'amidon natif à $r_2=3\text{mm}$ en fonction du temps pour $:[\text{Cd}^{++}]_0=1 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $T=18^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=50 \text{ mg}$.

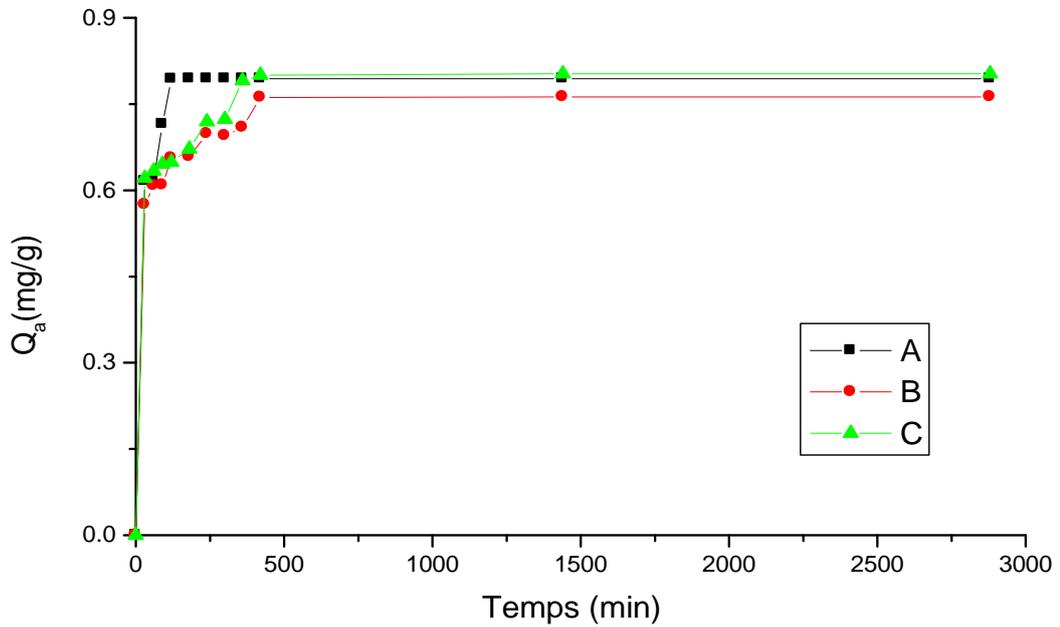


Figure 5. 27 : Quantité de cadmium retenue par **a)** : amidon réticulé, **b)** : Billes d'amidon réticulé à $r_1=2.5\text{mm}$ et **c)** : Billes d'amidon réticulé à $r_2=3\text{mm}$ en fonction du temps pour $[\text{Cd}^{++}]_0=1\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $T=18^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=50\text{ mg}$.

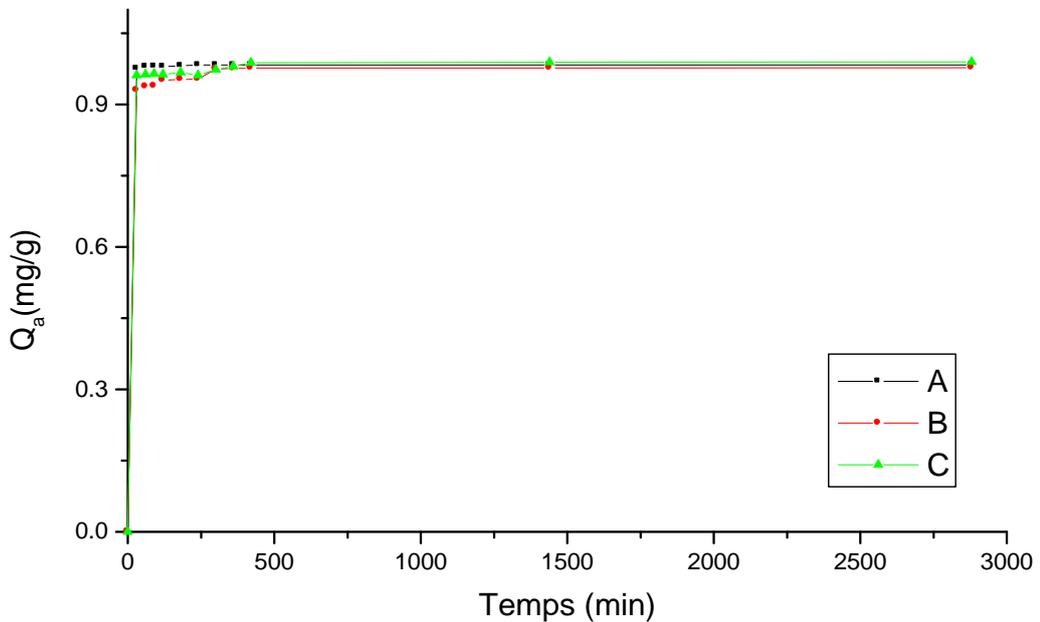


Figure 5. 28: Quantité de cadmium retenue par **a)** : ARPC₄, **b)** : Billes d'ARPC₄ de $r_1=2.5\text{mm}$ et **c)** : Billes d'ARPC₄ de $r_2=3\text{mm}$ en fonction du temps pour : $[\text{Cd}^{++}]_0=1\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $T=18^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=50\text{ mg}$.

L'examen de ces courbes montre que la quantité de cadmium retenue augmente au fur et à mesure que la taille de la sphère gélifiée augmente. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante : les particules sphériques de diamètre plus élevé ont une surface plus grande et ayant donc plus de quantité de cadmium pourraient contenir plus de sites actifs en surface. Du point de vue mécanisme, on peut penser, en se basant sur la structure chimique de l'alginate de sodium, qui est riche en groupements hydroxyle (OH) et en groupements carboxyliques (COOH) qu'il y'aurait création de nouveaux sites actifs sur la surface des capsules gélifiées des trois types d'amidon. De plus les composés chargés positivement tels que le cadmium interagissent avec les fonctions carboxylate apportées par l'alginate. Ce qui permettra de retenir encore plus davantage de cadmium par le polymère alginate se trouvant à la surface de la particule sphérique .

Ainsi le temps de pseudo-équilibre à été déplacé de 120 minutes pour l'amidon natif et l'amidon réticulé et de 20 minutes pour l'ARPC₄ jusqu'à 420 minutes pour les trois types de billes sphériques préparées, ce qui pourrait être expliqué par le fait que durant cette période, les molécules de cadmium diffusent dans les billes jusqu'aux sites actifs et se fixent sur les sites les plus réactifs.

Nous pouvons donc noter (Tableau 5.12) les taux de cadmium retenu par les différentes billes sphériques au temps d'équilibre.

Tableau 5.12 : Taux de cadmium retenu au temps d'équilibre.

	$r_1=2.5\text{mm}$			$r_2=3\text{mm}$		
	Billes d'AN	Billes d'AR	Billes d'ARPC ₄	Billes d'AN	Billes d'AR	Billes d'ARPC ₄
Qa (mg/g)	0.7478	0.7616	0.977	0.7753	0.8002	0.988
R (%)	74.78	76.16	97.7	77.53	80.02	98.8

5.5.4. Mécanisme de rétention du cadmium par les différents supports

Le mécanisme de fixation du polluant (Cd^{++}) sur les différents supports adsorbants est due à la présence et à la combinaison de plusieurs interactions qui peuvent avoir lieu entre le polluant et le bioadsorbant, le bioadsorbant et la solution, ou encore le polluant et la solution. Ces interactions sont :

- des interactions par adsorption physique (le polluant est attiré par le solide) : celle-ci est due à la surface spécifique des particules de bioadsorbant, surface accessible aux molécules de polluant ;
- des interactions par liaisons hydrogène : la présence de nombreux groupements hydroxyles, sur les unités glucose de l'amidon procurent au matériau un caractère hautement hydrophile. Le bioadsorbant hydrophile présente une affinité pour la solution aqueuse, d'où une meilleure hydratation des particules, ce qui permet au cadmium de mieux diffuser dans le réseau de biopolymère « gonflé » ;
- des interactions hydrophobes : la solution peut rejeter le polluant en raison de son hydrophobicité car celui-ci, qui est dissous dans l'eau, a une préférence pour les environnements hydrophobes (ce qui est le cas du réseau du bioadsorbant) ;
- et des interactions ioniques entre les molécules de polluants chargées positivement et les groupements anioniques présents sur les particules du solide.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est la réalisation de matériaux innovant à base d'amidon extrait à partir de la pomme de terre permettant l'élimination du cadmium contenu dans les recepteurs aquatiques. Après avoir effectué deux modifications chimiques à ce biopolymère (réticulation, substitution), nous avons mis au point le protocole de synthèse de plusieurs types de billes sphériques gélifiées à base des trois types d'amidon (amidon natif , amidon réticulé et amidon réticulé phosphaté carbamate) et ce pour mieux gérer ces produits en solution. L'encapsulation de l'amidon permet de pallier un inconvénient majeur lié à l'utilisation de ce dernier. En effet, la récupération de l'amidon chargé en polluant s'avère difficile du fait de sa dispersion dans les effluents lors du traitement. L'extraction des billes des milieux à dépolluer permet de récupérer la totalité des matériaux.

Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des billes est constituée d'un polymère d'origine naturelle, l'alginate. L'alginate est un polysaccharide extrait d'algues brunes.

Les résultats établis sur le prototype expérimental montrent l'intérêt et les potentialités de ces nouveaux biopolymères pour traiter des solutions contaminées par le cadmium. Plusieurs points sont démontrés, en particulier :

- la forte capacité de décontamination : les différents matériaux préparés sous forme de poudre et de billes sphériques ont une excellente affinité pour le cadmium contenu en solution aqueuse et présentent de fortes capacités d'adsorption ;
- la rapidité des cinétiques de fixation d'amidons en poudre par rapport aux billes sphériques : l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 minutes pour l'amidon natif et l'amidon réticulé, et au bout de 20 minutes seulement pour l'ARPC₄. Il a été déplacé jusqu'à 420 minutes pour les trois types de billes sphériques préparées.
- La capacité de régénération de l'ARPC₄ ;

- Pour toutes les billes préparées, les maximum de taux d'élimination sont obtenus aux conditions suivantes : ($r=3\text{mm}$, $R=4$, et le temps de contact 420 minutes, $\text{pH}=6$, $T=18^\circ\text{C}$.)
- les résultats de rétention du cadmium par les billes sphériques des trois types d'amidon sont comparables, voire plus intéressants que ceux obtenus sur les trois types d'amidon solides ;

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux nos matériaux. Certains points restent cependant à approfondir, notamment les isothermes d'adsorption doivent être d'avantage étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Il faudra également une étude plus détaillée de structure interne des billes et des essais de rétention du cadmium sur des billes séchées.

D'autre part, jusqu'à présent, l'efficacité des billes a été testée en solution aqueuse. Il faut également envisager d'étudier le comportement des billes dans des milieux plus complexes proches des effluents réels. Lors de cette étape, il faudra vérifier la résistance des billes vis-à-vis des microorganismes présents dans les eaux résiduaires qui pourraient dégrader la matrice d'alginate et s'assurer de la stabilité des billes face à des milieux de salinité ou d'acidité élevées. Pour remédier à ce problème, la formulation des billes peut être modifiée en fonction de l'effluent à traiter en jouant sur le choix de la matrice. On pourrait par exemple envisager des composés hybrides faisant intervenir de la silice qui renforcerait notre matériau. La résistance de la matrice est en effet cruciale pour éviter la dispersion de l'amidon dans le milieu à dépolluer.

APPENDICE A LISTE DES SYMBOLES

ETM	: éléments en traces métalliques
I.R.T.F	: Infrarouge à transformée de Fourier
DRX	: Diffraction des rayons X
MEB	: Microscopie électronique à balayage
AS	: Alginate de sodium
AN	: Amidon natif
AR	: Amidon réticulé
ARPC	: Amidon réticulé phosphaté carbamate
ARPC ₄	: Amidon réticulé phosphaté carbamate obtenu aux conditions optimales
AN-AS	: Billes d'amidon natif obtenues à base d'alginate de sodium
AR-AS	: Billes d'amidon réticulé obtenues à base d'alginate de sodium
ARPC ₄ -AS	: Billes d'amidon réticulé phosphaté carbamate obtenues à base d'alginate de sodium
R	: rapport amidon / alginate de sodium
Q _a	: quantité de cadmium retenu par gramme d'amidon
C ₀	: Concentration initiale en cadmium

APPENDICE B PRODUITS ET APPAREILLAGE

B.1 : Produits

- ❖ Acétone CH_3COCH_3
- ❖ Chlorure de sodium NaCl
- ❖ Épichlorohydrine (99%)
- ❖ Acide acétique CH_3COOH (100%)
- ❖ Hydroxyde de potassium KOH
- ❖ Éthanol (95%)
- ❖ Urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)
- ❖ Acide phosphorique H_3PO_4 (85%)
- ❖ Alginate de sodium
- ❖ Chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%)
- ❖ KBr
- ❖ HCl (37.5%)
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH
- ❖ $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ (98%)

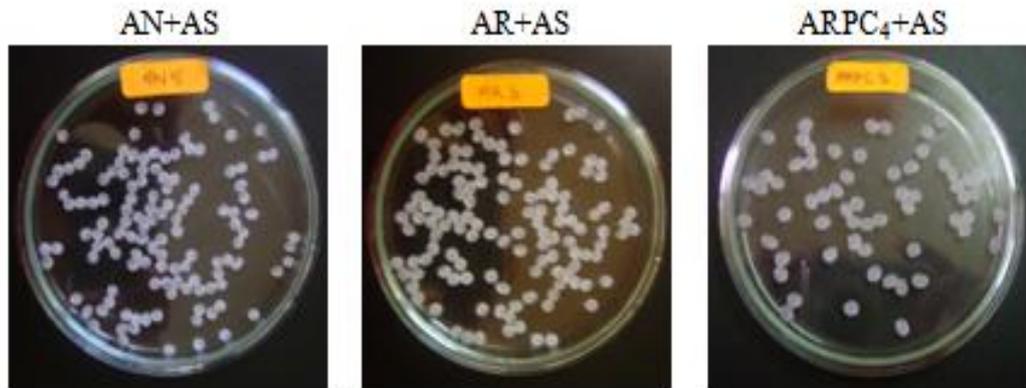
B.2 : Appareillage

- ❖ Mixeur
- ❖ Balance analytique de marque KERN ; ALS 220-4N
- ❖ Étuve de marque memmert
- ❖ Agitateur magnétique
- ❖ Plaque chauffante
- ❖ pH mètre de type : INOLAB pH level L.
- ❖ Agitateur mécanique de marque
- ❖ loupe optique de marque Optech
- ❖ Secoueur de marque innovaTM 2300.
- ❖ Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).
- ❖ Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- ❖ Spectrophotomètre infrarouge de marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900).

- ❖ Thermomètre
 - ❖ diffractomètre de rayons X de poudres de marque Philips
 - ❖ microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-6100
 - ❖ bain marie thermostaté
 - ❖ Spectrophotomètre d'absorption atomique de SOLAAR Série M GE600371
- V1, 14

APPENDICE C PHOTOGRAPHIE DES BILLES DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS

C.1 : Photographie des billes humides



C.2: Photographie des billes séchées



Avec :

AN5 : capsules sphériques gélifiées à base d'AS et D'AN pour :

$R=4$ et $\tau_{\text{uyau}}=2.5\text{mm}$, débit 1.8ml/min

AR3 : capsules sphériques gélifiées à base d'AS et D'AR pour :

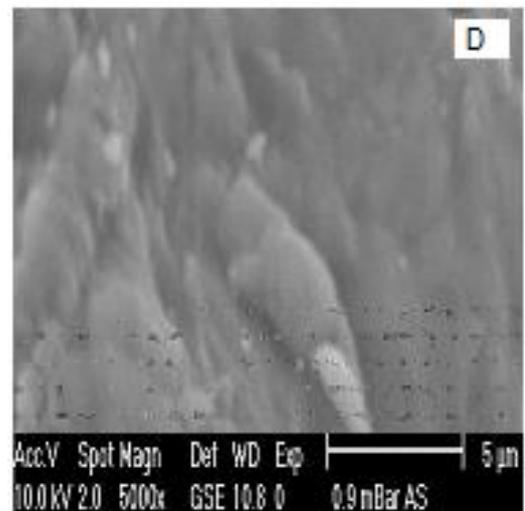
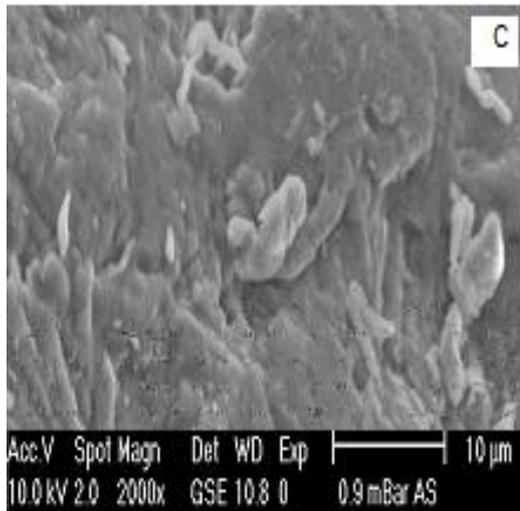
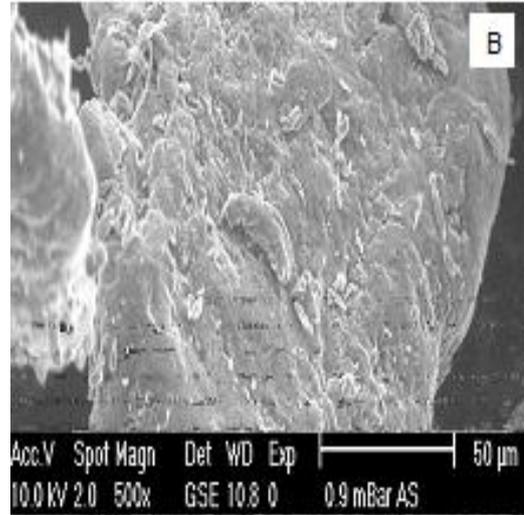
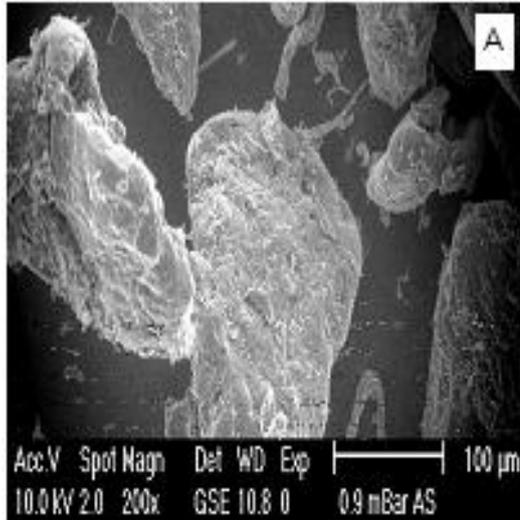
$R=4$ et $\tau_{\text{uyau}}=2.5\text{mm}$, débit 1.8ml/min

ARPC3 : : capsules sphériques gélifiées à base d'AS et D'ARPC₄ pour :

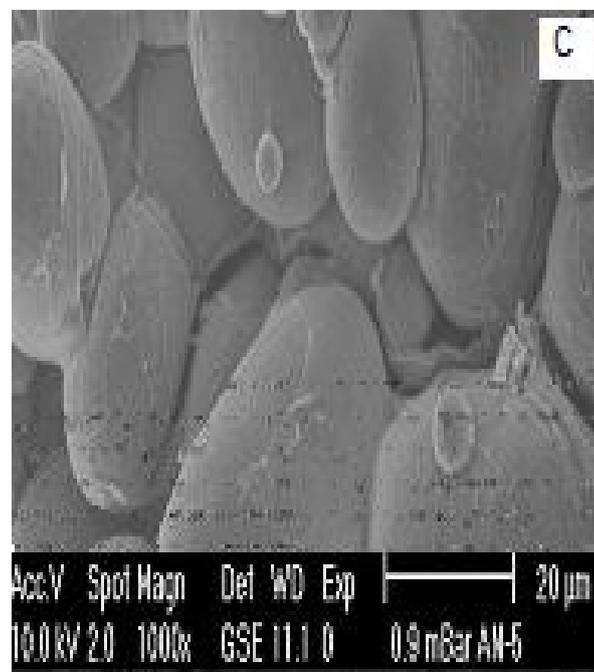
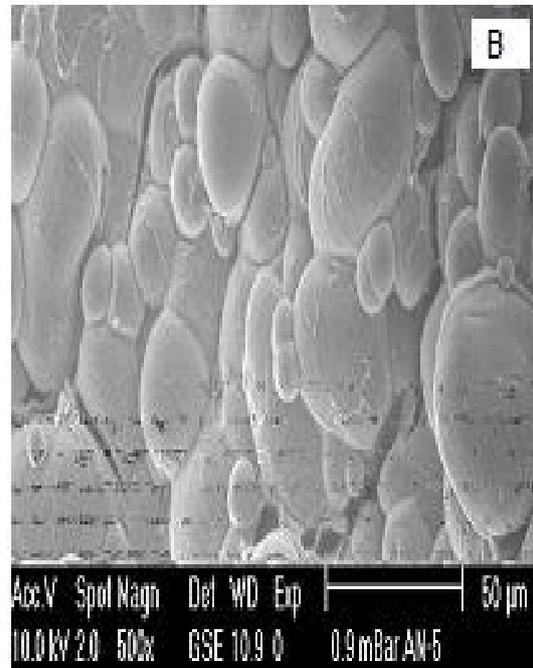
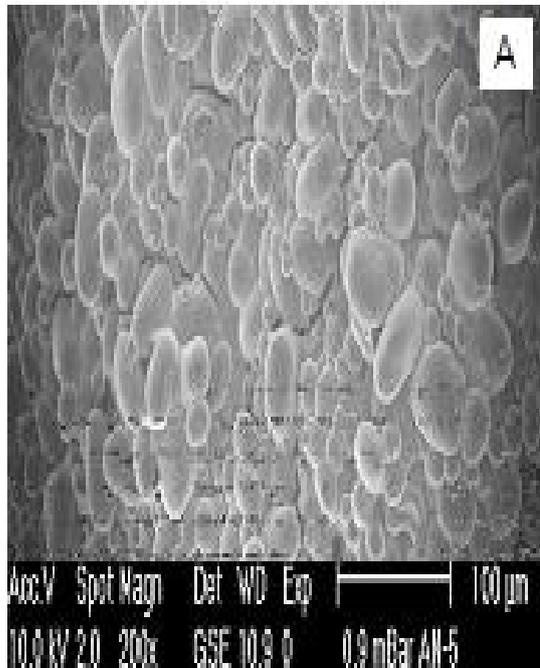
$R=4$ et $\tau_{\text{uyau}}=2.5\text{mm}$, débit 1.8ml/min

APPENDICE D OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

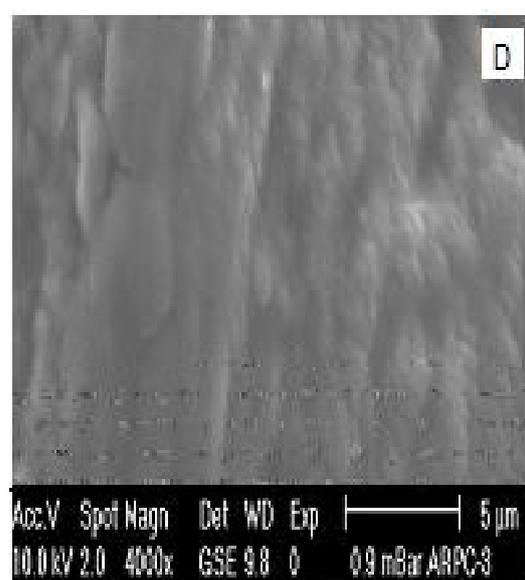
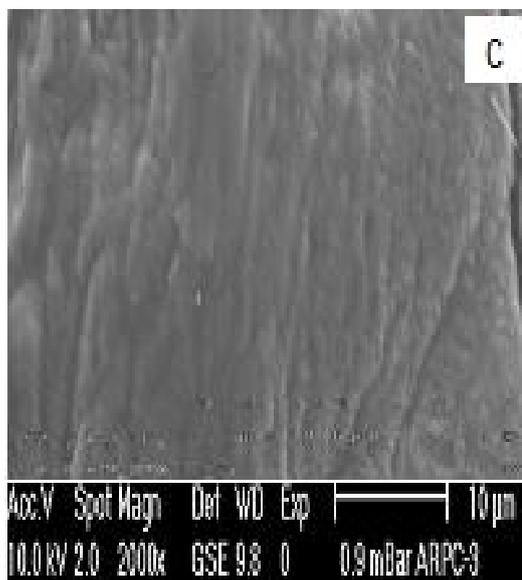
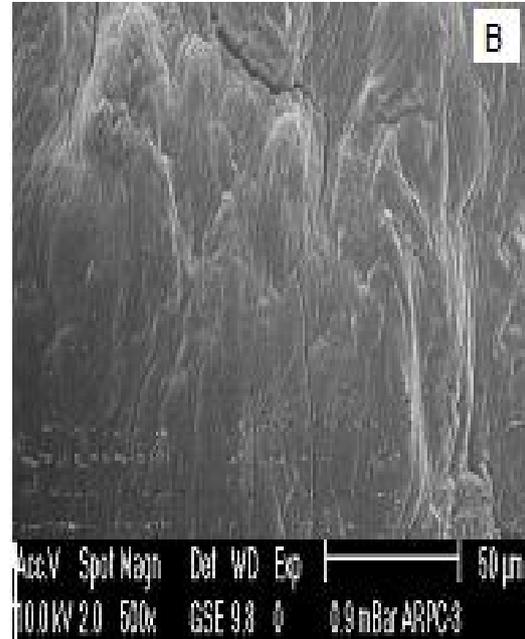
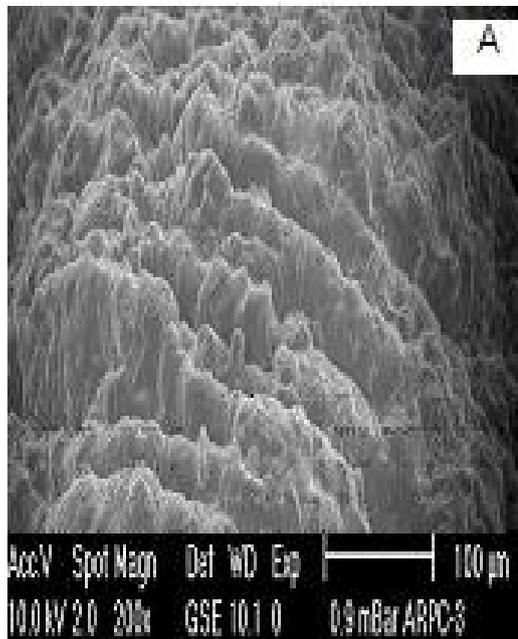
D.1 : Alginate de sodium seul à différents agrandissements



D.2. Billes obtenues à base d'amidon natif et d'alginate de sodium à différents agrandissements



D.3.: Billes obtenues à base d'ARPC₄ et d'alginate de sodium à différents agrandissements



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

01. Grégorio Crini, « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment », *Progress in polymer science*, V.30, (2005), 38–70.
02. Y.Koriche, « extraction et caractérisation du biopolymère amidon : application à l'élimination du cuivre », mémoire de magister, USDB, (septembre 2006).
03. Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot , « Application of chitosan, a natural amino-polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature », *Progress in Polymer Science*, V. 33, (2008), 399–447.
04. Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot, «Valorisation d'un coproduit agroalimentaire en bioadsorbant pour traiter des solutions contaminées issues de la filière papetière », *Techniques de l'ingénieur*, Dossier IN95, (2008).
05. Francis Meunier, Lian-Ming Sun, « Adsorption, Aspects théoriques », *Techniques de l'ingénieur*, Dossier J2730, (2003).
06. C.Biney, A.T.Amuzu, D.Calamari, N.Kaba, I.L.Mbome, H.Naeve, P.B.O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radeconde et M.A.H. Saad, « étude des métaux lourds », *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africaine*, 136 p.
07. Kozlowski,C.A et Wladyslaw Walkowiak, « Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes », *water research*, V.36, n°19, (2002), 4870-4876.
08. Giancarlo Barassi, Andrea Valdés, Claudio Araneda, Carlos Basualto, Jaime Sapag, Cristián Tapia, Fernando Valenzuela, « Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: Kinetics and thermodynamics analysis », *Journal of Hazardous Materials*, V.172, (2009), 262–268.
09. Sébastien Rio, Arnaud Delebarre; « Removal of mercury in aqueous solution by fluidized bed plant fly ash », *Fuel*, V.82, n°02, (2003), 153-159.
10. Ammour, F., « Objectif du traitement et normes de qualité » ; école nationale supérieure de l'hydraulique ; (2001).
11. Gupta G.C., « Air, soil pollution », V.03, n°15, (1981), 323-327.
12. Chiron N. R. Guillet et E. Deydier, « *Water Research* », V.13, n°37, (2003), 3079-3086.

13. Inglezakis V.J. et Pouloupoulos S.G., « Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. Design of operations and environmental applications », Elsevier, (2007), 602.
14. M. Gérard Miquel, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé : Rapport », Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, SÉNAT N°=261, Assemblée Nationale, n°2979, (2001), 366 p.
15. Diana L. Vullo, Helena M. Ceretti, María Alejandra Daniel, Silvana A.M. Ramírez, Anita Zalts, « Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E », *Bioresource Technology*, V.99, (2008), 5574–5581.
16. Mohammad A. Al-Ghouti, Juiki Li, Yousef Salamh, Nasir Al-Laqtah, Gavin Walker, Mohammad N.M. Ahmad, « Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent », *Journal of Hazardous Materials*, V.176, (2010), 510–520.
17. Jiacheng Shen, Zdravko Duvnjak, « Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles », *Process Biochemistry*, V.40, (2005), 3446–3454.
18. Tassin B. et Thevenot D., « Rejets urbains par temps de pluie : pollution et nuisances », Paris, (1993).
19. Grégorio Crini, « Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review », *Bioresource Technology*, V.97, (2006), 1061–1085.
20. Pierre Le Cloirec, « Adsorption », École des mines de Nantes, (1996).
21. S. Hamidouche, « Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argile pontée et d'alginate de sodium : application à l'adsorption du pentachlorophénol », mémoire de magister, USDB, (2008) .
22. Vincent Rocher, « Synthèse et caractérisation des billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (2008).
23. Gong-Yuig Wang et Yan-Xiao Chen, « Adsorption properties of oxidized carboxymethyl starch and cross-linked carboxymethyl starch for calcium ion », *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.289, (2006), 75–83.
24. Arh-Hwang Chen, Sheng-Chang Liu, Chia-Yuan Chen, « Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin », *Journal of Hazardous Materials*, V.154, (2008) ,184–191.

25. Shi-Mei Xu, Shun Feng, Gui Peng, Ji-De Wang, Alayiding Yushan, « Removal of Pb(II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group », *Carbohydrate polymers*, V.60, (2005), 301-305.
26. Guo-xiu Xing, Shu-fen Zhang, Ben-zhi Ju, Jin-zong Yang, « Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium(VI) », *Carbohydrate Polymers*, V. 66, (2006), 246–251.
27. Lei Guo, Chang-mei Sun, Gui-ying Li, Chun-ping Liu, Chun-nuan Ji, « Thermodynamics and kinetics of Zn(II) adsorption on crosslinked starch phosphates », *Journal of Hazardous Materials*, V.161, (2009), 510–515.
28. Jin Hui Peng, « kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto the low cost adsorbent-Eupatorium adenophorum spreng », *Process Safety and Environmental Protection*, V.87, I 5, 343-351.
29. Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa, « mécanismes de rétention des métaux lourds En phase solide : cas de la stabilisation des Sols contaminés et des déchets industriels », *La revue en sciences de l'environnement*, V.7, n°2, septembre 2006.
30. Bohumil Volesky, « Biosorption and me », *Water Research*, V.41, (2007), 4017 – 4029.
31. Xin Hou, Xiukui Wang, Bo Gao, Jing Yang, « Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres », *Carbohydrate Polymers*, V.72, (2008), 248–254.
32. Thaned Pongjanyakul, Srisagul Sungthongjeen, Satit Puttipipatkachorn, « Modulation of drug release from glyceryl palmitostearate–alginate beads via heat treatment », *International Journal of Pharmaceutics*, V.319, (2006), 20–28.
33. Thaned Pongjanyakul et Satit Puttipipatkachorn , « Xanthan–alginate composite gel beads: Molecular interaction and in vitro characterization », *International Journal of Pharmaceutics*, V.331, (2007), 61–71.
34. Ramazan Co kun, Cengiz Soykan, Mehmet Saçak, « Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber », *Separation and Purification Technology* , V.49, I 2, (2006), 107–114.
35. Nuri Unlu et Mustafa Ersoz, « Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions », *Journal of Hazardous Materials*, V136, I2, (2006), pages 272–280.

36. Qiang-Feng Yin, Ben-Zhi Ju, Shu-Fen Zhang , Xin-Bo Wang, Jin-Zong Yang, « 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.
37. Bohumil Volesky, « Biosorption, metals », *Wiley encyclopedia of industrial biotechnology* », 2t-S-1Ed-D-P.
38. Shengling Sun et Ai Qin Wang, « Adsorption kinetics of Cu(II) ions using *N,O*-carboxymethyl-chitosan », *Journal of Hazardous Materials*, V.131, I 1-3, (2006), 103–111.
39. Kim B.S., Lim S.T, « Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch », *Carbohydrate Polymers*, V.39, (1999), 217–223
40. Duprat F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C., Robin J.P., « *L'amidon : Les Biopolymères Végétaux* », *Édition Bernard Monties*, (1980), 176-231.
41. David Lafargue, « étude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques », Thèse de doctorat, université de Nantes, (2007).
42. Hélène Angellier, « Nanocristaux d'amidon De Maïs Cireux Pour Applications Composites », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, (2005).
43. Jaques-Paul Borel et Michel Sternberg , « Biochimie et biologie moléculaire illustrées », Edition Frison-Roche, Paris, (2000).
44. Marriane Grunberg-Manago et Hélène Costinesco, « Biosynthèse des macromolécules », ediscience, Paris, (1970).
45. Qiang Liu, « characterization of physico-chemical properties of starch from various potatoes and oteier sources », Thèse de doctorat, Université de Laval, Québec, (1997).
46. Delpeuch, F., Favier, J.C., Chrbonniere, R., « étude de quelques propriétés physico-chimiques de l'amidon de diverses plantes alimentaires du Cameroun », *Cahier de l'ONAREST*, V02, n°03, (Aout 1979).
47. Dupart, F., Gallant D., « l'amidon dans les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés », édition Bernard Monties Guauthiers Williams, (1980).
48. Sun Lian-Ming, Meunier Francis, Baron Gino, « Adsorption : procédés et applications », *Techniques de l'ingénieur*, J 2731, 20 p, (2005).

49. Luis A. Bello-Pérez, « Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*) », *Carbohydrate Polymers*, V.76, (2009), 117–122.
50. Lei Guo, Shu-Fen Zhang, Ben-Zhi Ju, Jin-Zong Yang, « Study on adsorption of Cu(II) by water-insoluble starch phosphate carbamate », *Carbohydrate Polymers*, V.63, (2006), 487–492.
51. M.I. Khalil, S Farag, A.A Aly, A Hebeish, « Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism », *Carbohydrate Polymers*, V.48, (2002), 255–261.
52. G Fundueanu, C Nastruzzi, A Carpov, J Desbrieres, M Rinaudo, « Physico-chemical characterization of Ca- alginate microparticles produced with different methods », *Biomaterials*, V.20, (1999), 1427-1435.
53. Gurusamy Annadurai, Ruey-Shin Juang, Duu-Jong Lee, « Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate », *Advances in Environmental Research*, V.6, (2002), pages 191-198.
54. Kayode O. Adebawale, Bamidele I. Olu-Owolabi, Olufunmi O. Olayinka, and Olayide S. Lawal, « Effect of heat moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch », *African Journal of Biotechnology*, V.4, n°9, (2005), 928- 933.
55. Olufunmi O. Olayinka, Kayode O, Adebawale, Bamidele I. Olu-Owolabi, « Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch », *Food Hydrocolloids*, V.22, (2008), 225-230.
56. Charles R. COX, « Techniques et contrôle du traitement des eaux », *Organisation mondiale de la santé*, n°49, Genève, 1967
57. Amel Mameche, « Notions de toxicologie », *Agroscopie*, V.3, 2009
58. I.Aroun, A.Bezzaz ; « Modifications chimiques du biopolymère amidon et son application dans l'adsorption du Cadmium », mémoire PFE, USDB, (2006)
59. Sindhu Mathew, T. Emilia Abraham; « physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution » ; *Food Chemistry* ; V 105 ; 2007 ; pages 579-589
60. Wang Shujun, Gao Wenyuan, Jia Wei, Xiao Peigen, « Crystallography, morphology and thermal properties of starches from four different medicinal plants of *Fritillaria* species », *Food Chemistry*, V.96, 2006, 591–596

61. Chi H, Xu K, Wu XL, Chen Q, Xue DH, Song C, Zhang W, Wang PX, « Effect of acetylation on the properties of corn starch », *Food Chemistry*, V.106, (2008) ; 923-928.
62. Fang J.M, Fowler P.A, Tomkinson, J., « The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches », *Carbohydrate polymers*, V.47, (2002), 245-252.
63. U. Heinze, D. Klemm, E. Unger, F. Pieschel, « New starch phosphate carbamides of high 5-swelling ability : synthesis and characterization », *starch*, V.55, (2003), 55-60.
64. Baljit Singh, D.K. Sharma, Atul Gupta, « A study towards release dynamics of thiram fungicide from starch–alginate beads to control environmental and health hazards », *Journal of Hazardous Materials*, V.161, (2009), 208–216.
65. Zhenga S., Yanga Z, Jo Do Hyun, Park H.Y, « Removal of chlorophenol from ground water by chitosan sorption », *Water Research*, V.38, (2004), 2315-2322.
66. Guo Lei, Zhang Shu-Fen Ju Ben-Zhi, Yang Jin-Zong, Quan Xue, « Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Cross-linked Starch Phosphate Carbamate », *Journal of Polymer Research*, V.13, (2006), 213–217.
67. Jacques GOUPY, « les plans d'expériences », *Revue MODULAD*, n°34, (2006), 74-116.
68. Fleury.J, « Introduction à l'usage des méthodes statistiques en pharmacie », Edition médecine et hygiène, Genève, (1987)
69. Regnier.L, « Comment poser et résoudre un problème par les méthodes statistiques », RI 1120, IRSID, St Germain, (1987).
70. Jaques GOUPY, « Modélisation par les plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur ; Traité mesures et contrôle* », R275, (1998).
71. Schimmerling.P, Sisson.J.C, Zaidi.A, « Pratique des plans d'expériences », Tec & Doc, Lavoisier, Paris, (1998).
72. Jacques GOUPY ; « Les plans d'expériences pour surfaces de réponse », technique et ingénierie série génie industrielle, édition DUNOD, Paris, (1999), 409 p.
73. Tarek Mohamed Mohamed Moustafa, « Microencapsulation de cellules chromaffines bovines dans le traitement des douleurs chroniques rebelles : Étude de faisabilité *in vitro et in vivo* », Thèse de doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier, (2007).

74. Stein A et Rhee S.K., « Polysaccharides and polyamides in the food industry, properties, production and patents », Weinheim, (2005).
75. G. Bayranoglu, I. Tuzu .G. Celik, M.Yinlmiz.M.yakup, « Biosorption of mercury (II), Cadmium (II) and Lead(II) ions from aqueous system by micro algae *Chlamydomonas reinhardtii* imobilized in alginate beads », International Journal of Miner process, V.81, (2006), 35-43.
76. Brunet. J, « Les polysaccharides des algues: éléments de photochimie et de pharmacologie », Technique et Documentation, Lavoisier, (1987), 23-30
77. Bonnemay, « Les colloïdes », Paris, P.U.F, (1957)
78. Hirst et Rees, Haugset Coll, « La structure de l'acide alginique », part 5, Journal of Chemical Society, (1962), 1182-1187
79. Cook M ; « Alginate dentaire et matériels d'impression: chimiquement, structure et Propriétés », J. Biomed. Master. Res, V.20, (1986), 1-24.
80. G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo, « Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods », journal of Biomaterials, V.20, (1999), 1427-1435
81. F.Mijangos et Y.Jodra, « Phenol adsorption in immobilized activated carbon with alginate gels », separation science and technology, V.38, n°8, (2003), 1851-1867.
82. Thaned Pongjanyakul, Satit Puttipipatkachorn, « Xanthan–alginate composite gel beads: Molecular interaction and in vitro characterization », International Journal of Pharmaceutics, V.331, (2007), 61–71.
83. Joël Richard et Jean-pierre Benoit, « Microencapsulation », Techniques de l'ingénieur, J 2210, 20p.
84. Wei Wang , Xiudong Liu , Yubing Xie , Hua'an Zhang , Weiting Yu , Ying Xiong , Weiyang Xie and Xiaojun Ma, « Microencapsulation using natural polysaccharides for drug delivery and cell Implantation », Journal of Materials Chemistry, V.16, (2006), 3252–3267.
85. Maria Hassou, « Modélisation et simulation de la formation des nanocapsules polymériques par la méthode d'émulsion-diffusion », thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2007).
86. Yong-Bo Lin, Bunshi Fugetsu, Norifumi Terui, Shunitz Tanaka, « Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon », Journal of Hazardous Materials, B.120, (2005), 237–241.

87. Gurusamy Annadurai, Ruey-Shin Juang, Duu-Jong Lee, « Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate », *Advances in Environmental Research*, V.06, (2002), 191-198.
88. W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan, « Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads », *Chemical Engineering Journal*, V.143, (2008), 62–72.
89. Takeshi Gotoh , Keiei Matsushima, Ken-Ichi Kikuchi, « preparation of alginate-chitosan hybrid gel and adsorption of divalent metal ions », *Chemosphere*, V.55, (2004), 135-140.
90. Sergios K. Papageorgiou, Fotios K. Katsaros, Evangelos P. Kouvelos, John W. Nolan, Herve Le Deit, Nick K. Kanellopoulos, « Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* », *Journal of Hazardous Materials*, B.137, (2006), 1765–1772.
91. ELY Abdellahi, BAUDU Michel, BASLY Jean-Philippe, MOHAMED OULD SID'AHMED OULD KANKOU, « Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate Microcapsules », *Journal of Hazardous Materials*, V.171, (2009), 405–409.
92. Wan Ngah W.S., Fatinathan, S., « Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads », *Chemical Engineering Journal*, V.143, (2008), 62–72.
93. Veglio F, « Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models », *Hydrometallurgy*, V.65, (2002), 43–57.
94. Takeshi Gotoh, Keiei Matsushima, Ken-Ichi Kikuchi, « Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads », *Chemosphere*, V.55, (2004), 57–64.
95. Lagoa, R., Rodrigues, J.R., « Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles », *Biochemical Engineering Journal*, V.46, (2009), 320–326.
96. Nuria F, Jodra P et Isabel V, « Chromium(VI) uptake by grape skins wastes encapsulated in calcium alginate beads ; equilibrium and kinetics studies », *Chemical speciation and bioavailability*, (2004), 16(1/2).
97. Jodra Y, Migangos F, « Ion exchange selectivities of calcium alginate gels for heavy metals », *Water Science and Technology*, V.43, (2001), 237-244.
98. Mahreen Matto, Qayyum Husain, « Decolorization of textile effluent by bitter melon peroxidase immobilized on concanavalin A layered calcium alginate–starch beads », *Journal of Hazardous Materials*, V.164, (2009), 1540–1546.

99. Vincent Rocher, Agnès Bee, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, « Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin », *Journal of Hazardous Materials*, V.178, (2010), 434–439.
100. Audrey-Flore Ngomsik, Agnès Bee, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, Gérard Cote, « Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant », *Water Research*, V.40, (2006), 1848 – 1856.
101. Cyril Désévaux, « Développement d'un implant solide biodégradable à base d'amidon réticulé à teneur élevée en amylose, pour la libération contrôlée d'un principe actif », Thèse de doctorat, Université de Montréal, (2002)
102. Bernard Boursier, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », *Techniques de l'ingénieur*, F 4 690, 22p.
103. Zhang, L.M., Chen, D.Q., « An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers », *Colloids and Surf A Phys Eng Aspects*, (2002); V.205, 231–236.
104. Chaabane, L., « Elaboration et caractérisation structurale de certains dérivés de l'amidon et leur application dans le traitement des effluents aqueux contenant des cations métalliques », mémoire de magister, USDB, 2010
105. Langmuir I. « The constitution and fundamental properties of solids and liquids », *JACS*, (1916), V.38, 2221–95.
106. Freundlich HMF, « über die adsorption in lösungen », *Z Phys Chem*, (1906); V.57, 385–471.
107. Journal officiel de la république algérienne, N°51 du 20 Août 2000.