

**SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DES
DERIVEES DE L'AMIDON : APPLICATIONS A LA RETENTION
DU CADMIUM CONTENU DANS LES EFFLUENTS D'EAUX
RESIDUAIRES.**

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF
STARCH DERIVATIVES: APPLICATIONS TO CADMIUM
RETENTION FROM WASTE WATER EFFLUENTS.**

I. Aroun, L. B. Chabane, S. Semsari.

*Université de Blida, département de Chimie Industrielle, Laboratoire de
Génie Chimique, Route de Soumaa, BP 270, 09000, Blida.
imarouch02@yahoo.fr*

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est l'utilisation de l'amidon extrait à partir de la pomme de terre en vue de son application dans la dépollution des eaux contenant du cadmium. Pour l'amélioration de ses capacités de rétention, l'amidon subit les modifications chimiques suivantes : une réticulation et une acétylation selon la méthode de Caldwell et celle de Sathe et Salunkhe. L'efficacité d'adsorption de la fixation du cadmium a été étudiée pour une concentration initiale égale à 1 mg.l^{-1} et un temps d'équilibre égal à 120 min.

L'étude zétamétrique a permis de mettre en évidence le caractère anionique de l'amidon en solution aqueuse. Les essais de biodégradabilité ont été considérés afin de procéder aux choix du biomatériau le plus stable vis-à-vis des microorganismes d'une station d'épuration d'eaux résiduaires (STEP).

Mots Clés : Amidon, Adsorption, Cadmium, Modifications Chimiques, Biodégradabilité.

ABSTRACT

This work concerns the use of starch extracted from potato to remove cadmium in wastewater. In order to enhance starch's retention capacity, it was submit to chemical modifications by cross linking and acetylation. A characteristic's study of theses adsorbents was then accomplished. The effectiveness of cadmium adsorption was studied for an initial concentration of 1 mg.l^{-1} and an equilibrium time of 120 min. Zetametric study has

showed the anionic character of starch in aqueous solution. Biodegradability tests were considered to make the choice of the most stable biomaterial towards microorganisms of wastewater treatment plant.

Keywords : Starch, Adsorption, Cadmium, Chemical modifications, Biodegradability.

INTRODUCTION

La pollution des eaux par les métaux lourds est l'un des problèmes actuels dont la gravité augmente avec le développement industriel (Lacin, 2005).

L'amidon de la pomme de terre; composé de 15 a 30 % d'amylose et 70 a 85 % d'amylopectine; est un polymère naturel particulièrement intéressant par sa disponibilité, ses propriétés spécifiques (matière renouvelable, moins coûteuse et absorbante), sa structure simple et son abondance font l'objet de son utilisation comme adsorbant des métaux lourds présents dans l'eau (Shujun, 2006).

Les différentes applications de l'amidon dépendent de ses propriétés fonctionnelles, par conséquent, des techniques ont été développées permettant la synthèse des amidons modifiés dont les propriétés sont adaptées aux besoins de l'industrie.

Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique est la différence du potentiel qui apparaît entre la surface des particules dispersées et la phase dispersante qui les contient.

La détermination du potentiel zêta devrait permettre l'examen de caractère ionique du biopolymère en solution et de conclure sur les interactions de nature électrostatique et donc sur l'état structural de la macromolécule.

D'après Lecomte (1998), la biodégradabilité est définie comme étant un phénomène naturel, c'est ainsi le résultat de la dégradation de molécules organiques carbonées ou minérales par des microorganismes.

Les filières d'épuration des eaux résiduaires urbaines mettent en œuvre des procédés biologiques afin d'éliminer totalement ou partiellement certaines classes de pollution.

Certaines molécules peuvent en effet inhiber les fonctions métaboliques des microorganismes ou être difficiles à dégrader de part leur complexité. De plus, d'autres substances ou composés, tels les métaux lourds, peuvent entraver ces processus biologiques en agissant comme des inhibiteurs de la biodégradabilité.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Extraction de l'amidon

Après épierrage, épluchage, lavage et coupage en petits des de 1 à 2 cm d'épaisseur, la pomme de terre est broyée dans un mixeur 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 celluloseux 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 séché à la température ambiante pendant 48 heures.

L'amidon est finalement broyé modérément puis passe à travers un tamis de 0,25 mm d'épaisseur de mailles. Le rendement massique de l'amidon extrait est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$R(\%) = \frac{m_A}{m_P} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

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

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

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

Modifications chimiques de l'amidon

Réticulation selon la méthode de Simkovic (1996)

Dans un erlenmeyer sont placés 20 ml de NaOH (50 % massique) et 5 g de l'amidon natif, chauffés à 50°C avec une agitation pendant 2 heures. Après refroidissement, on ajoute 10 ml d'épichlorohydrine et 13.5 ml de NH_4OH goutte à goutte, ensuite on ajoute 15 ml d'acétone. Le mélange est chauffé à température égale à 50°C pendant 30 minutes.

Le polymère est purifié à l'aide d'un extracteur de Soxhlet par entraînement à la vapeur (Delval et al, 2001).

Acétylation selon la méthode de Sathe et Salunkhe (1981)

100 g d'amidon sont dispersés dans 500 ml d'eau distillée et laissés sous agitation magnétique pendant 30 min afin d'obtenir une suspension homogène. Le pH de la solution est ajusté à 8.0 en utilisant une solution de NaOH (1 M), puis sont ajoutés 10,2 g d'anhydride acétique. Le pH est maintenu entre 8,0–8,4. Après 5 min de l'addition de l'anhydride acétique, le

pH du mélange est ajusté à 4,5 avec une solution de HCl (0.5 M). Le mélange obtenu est filtré, lave cinq fois avec de l'eau distillée et séché à l'air libre pendant 48 heures (Kayode, 2006).

Acétylation selon la méthode de Caldwell (1949)

10 g d'amidon natif sont dispersés dans 400 ml d'eau distillée, on ajoute 30 ml d'anhydride acétique. La solution obtenue est mise sous agitation magnétique pendant 60 min à une température égale à 25°C afin d'obtenir une suspension homogène. Le pH de la solution est ajusté à 10 en utilisant une solution de NaOH (1 N). Filtrer et laver la solution 03 fois avec 100 ml d'éthanol (50%). Le solide obtenu est redispersé dans 400 ml d'eau distillée, le pH du mélange est ajusté à 6 avec une solution de HCl (1N). Le mélange obtenu est filtré, lavé avec 100 ml d'éthanol (50%) et séché à l'étuve à température égale a 40°C pendant 24 heures.

Caractérisation des différents types d'amidon

Analyse spectral Infrarouge (FTIR)

La spectrophotométrie Infrarouge est une méthode d'analyse qualitative qui permet d'identifier les différentes fonctions dans une molécule ou macromolécule afin d'avoir une vue globale sur sa structure chimique. La préparation des échantillons consiste à obtenir des pastilles de KBr par compression de 1mg de la substance à analyser (amidon, amidon réticulé, amidon acétylé) avec 0,25 g du bromure de potassium pur séché initialement a 105°C. Le mélange est comprimé à une pression de 10 bars. La pastille est placé dans un spectrophotomètre IR à transformée de fourrier de marque PARAGON 1000 PC.

Analyse zétamétrique

Le zétamètre utilisé est de type Malvern (2000). Il est composé d'une unité de mesure, dans laquelle on injecte l'échantillon, et une cellule ou on applique un champ électrique pour déplacer les charges électriques contenues dans l'échantillon. Cette unité est pilotée par un micro-ordinateur utilisant un logiciel de marque « Zétasizer Advanced ». L'appareil effectue l'analyse automatique trois fois et affiche les résultats sous forme de pic.

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

Les échantillons à analyser sont préparés par la manière suivante :

-Expérience I

Dans une série de tubes à essais, sont mises en agitation 0,5 g d'amidon dans 20 ml d'eau distillée en faisant varier le pH de 1 à 10 à l'aide des solutions de NaOH (0,5 N) et HCl (0,1N).

-Expérience II

Une masse de 5 g d'amidon est mélangée avec 200 ml d'une solution de cadmium (0,5 mg.l⁻¹). Après 120 minutes, l'amidon est récupéré et séché pendant 24 h à l'air libre.

Dans une série de tubes à essais, on met 0,5 g d'amidon récupéré dans 20 ml d'eau distillée, en faisant varier le pH de 1 à 10 à l'aide des solutions de NaOH (0,5 N) et HCl (0,1N).

Étude de l'adsorption du Cadmium

Dans une série de béchers de 250ml, est mise sous agitation magnétique une masse de 0,1 g d'adsorbants étudiés, et 100ml d'une solution de cadmium (1mg.l⁻¹) à un pH=6 et une température de 25°C. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués pour chaque échantillon, suivi d'une filtration, et le cadmium résiduel est analysé par spectroscopie UV/Vis à l'aide de la technique de dithizone.

Le rendement d'adsorption du cadmium est calculé à l'aide de la formule 2 :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

C₀ : concentration initiale du cadmium (mg.l⁻¹).

C : concentration finale du cadmium dans la solution (mg.l⁻¹).

R : rendement d'adsorption du cadmium.

Essai de biodégradabilité de l'amidon

Notre essai de biodégradabilité de l'amidon consiste à mesurer la demande chimique en oxygène (DCO) pour les mélanges suivants : eau usée urbaine, eau usée urbaine+amidon, eau usée urbaine + amidon+solution de cadmium (0.5mg.l⁻¹). La DCO est déterminée en utilisant la méthode par le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Calcul du rendement massique de l'amidon extrait

La valeur moyenne calculée est : $R=10.62\%$

Le résultat obtenu indique un très faible rendement d'extraction, ce qui est principalement due à la haute teneur d'eau présente dans la pomme de terre. Cette dernière a été récoltée durant le mois de février et l'extraction de l'amidon a été réalisée directement après la récolte.

Analyse spectrale FTIR

Amidon réticulé

La réticulation chimique est basée sur l'addition de l'amont de l'épichlorohydrine avec la molécule du glucose pour l'obtention d'un polymère plus stable (Fig.1).

Amidon acétylé

La comparaison des deux spectres IR de l'amidon et de l'amidon acétylé préparés selon les deux méthodes confirme l'introduction du groupement acétylé localisé à $1712,7\text{ cm}^{-1}$ dans la structure de l'amidon modifié (Fig.2).

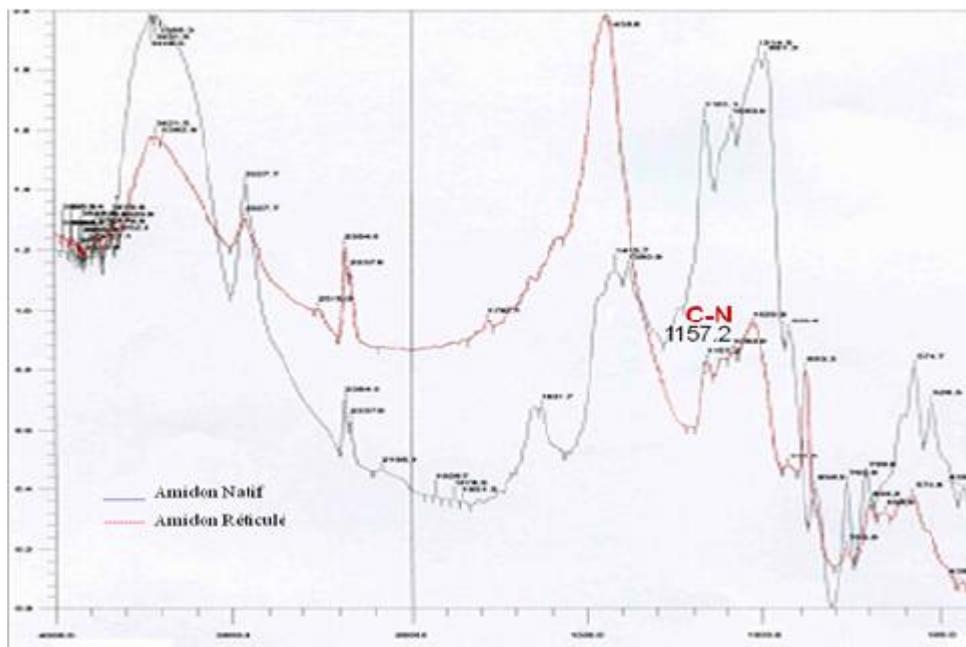


Fig. 1 : Spectres IR de l'amidon natif et après réticulation

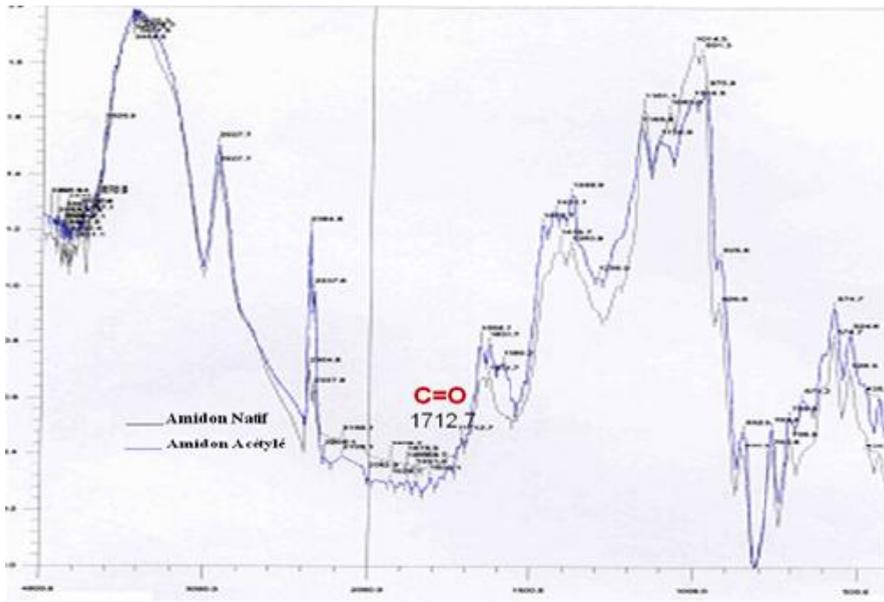


Fig. 2 :

Spectres IR de l'amidon natif et après acétylation

Résultats de la zétamétrie

La variation du potentiel zêta en fonction du pH des deux expériences réalisées de l'amidon est représentée sur la figure (3).

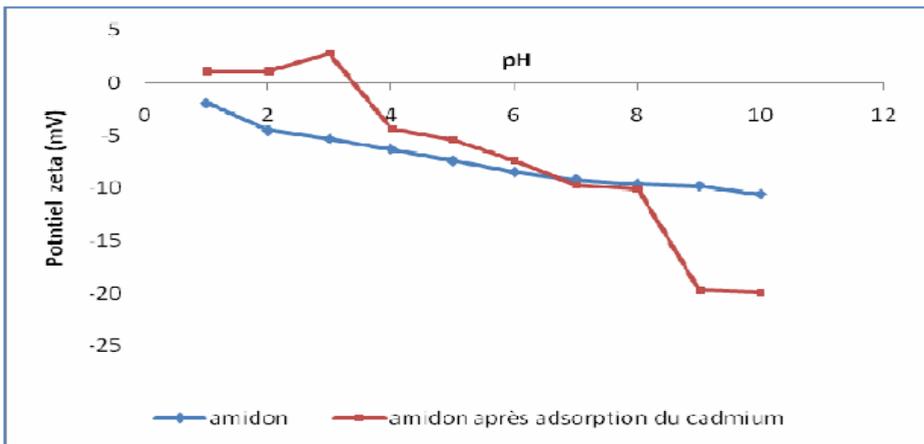


Fig. 3: Étude comparative des variations du potentiel zêta en fonction du pH

Nous observons à partir de la figure 3, que le potentiel zêta s'annule respectivement pour l'amidon et l'amidon après fixation du cadmium aux environs des pH : 0,8 et 3,3 ce qui peut confirmer l'occupation de certains sites par les charges positives de Cd^{++} dans le cas où le point isoélectrique prend la valeur la plus grande c'est-à-dire dans le cas de l'amidon comportant le cadmium.

Concernant la complexation de cadmium sur la surface d'amidon, nous proposons qu'il s'agisse d'une complexation cadmium avec les doublets non liants des groupements éthers (RO-R') qui entrent dans la composition de la macromolécule.

Nous précisons que les groupements éthers se disposent sous forme d'une micelle constituant la molécule d'amidon.

Application à l'adsorption du cadmium

Les résultats obtenus permettent de déterminer les cinétiques d'adsorption du cadmium pour une concentration initiale en cadmium égale à 1 mg.l^{-1} sur les quatre types d'amidon : amidon naturel, amidon réticulé et amidon acétylé par les deux méthodes.

pour les 03 types d'amidon en fonction du temps

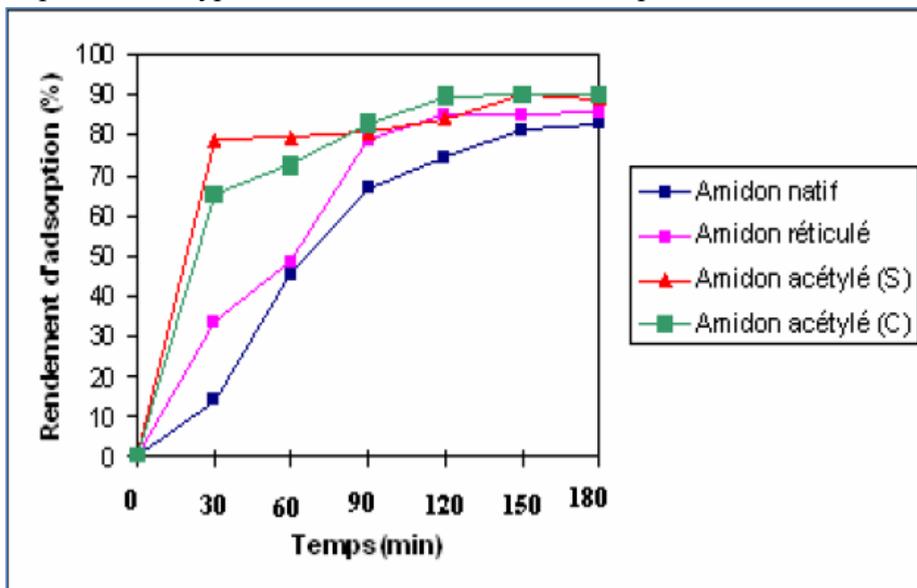


Fig. 4 : Les rendements d'adsorption du cadmium ($C_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg.l}^{-1}$)

La représentation graphique des résultats obtenus illustre remarquablement trois parties : la première est une adsorption rapide ; la deuxième est lente (début de saturation) et la troisième est nulle (équilibre ; saturation de l'adsorbant).

Les rendements d'adsorption au temps d'équilibre pour les différents types d'amidon sont respectivement égaux à : 74.62%, 84.73%, 89.81% (S) et 84.10% (C) pour l'amidon naturel, réticulé et acétylé. Ces résultats nous permettent de conclure que la modification chimique améliore le rendement d'adsorption qui passe de 74.62% (amidon natif) à environ 90% pour l'amidon acétylé.

Essais de la biodégradabilité

Le test de la DCO est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue et en excès de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 . Ces résultats sont également illustrés par les courbes représentées dans les figures : 5, 6 et 7.

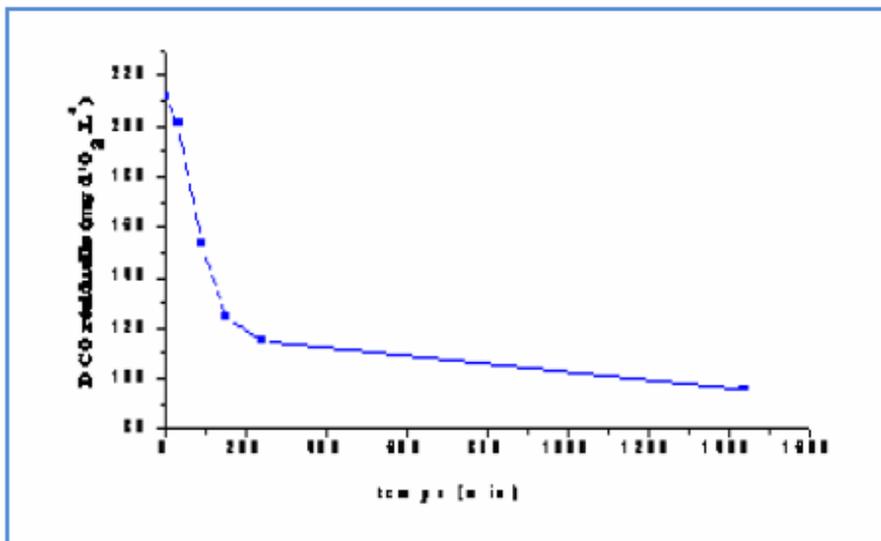


Fig. 5: Variation de la DCO résiduelle en fonction du temps d'une eau usée provenant d'une STEP.

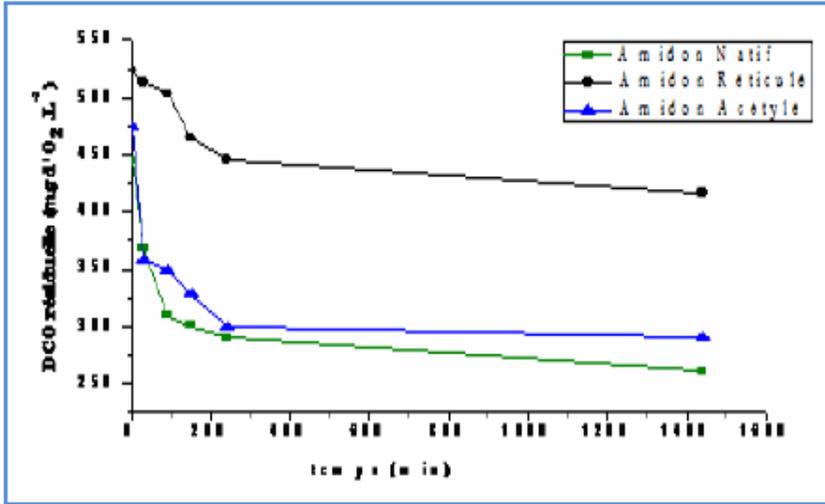


Fig. 6:

Variation de la DCO résiduelle en fonction du temps d'une eau usee provenant d'une STEP + les 3 types d'amidon.

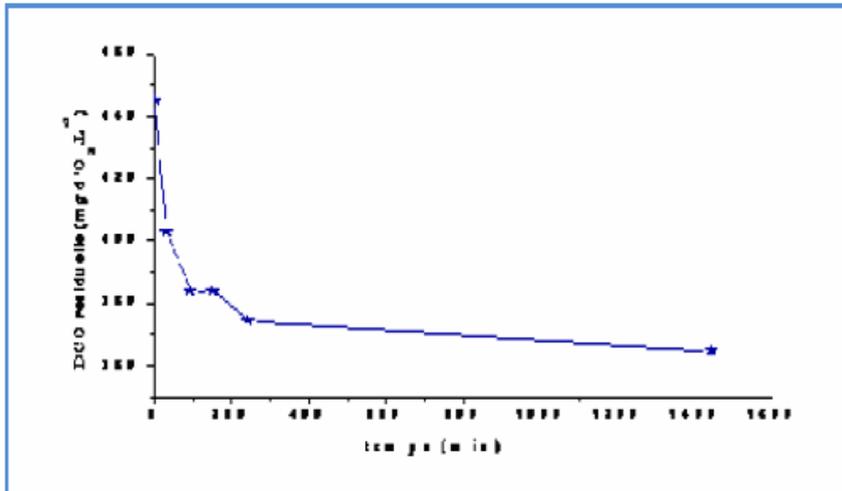


Fig. 7: Variation de la DCO résiduelle en fonction du temps d'une eau usee provenant d'une station d'épuration d'eau urbaine en présence d'amidon natif et de cadmium avec une concentration initiale égale a 0.5 mg.l⁻¹.

La Figure 5 laisse apparaître une bonne biodégradabilité de l'eau usée testée car la DCO résiduelle chute de $210 \text{ mg d'O}_2\text{.l}^{-1}$ à $90 \text{ mg d'O}_2\text{.l}^{-1}$, ce qui représente un rendement d'élimination de la matière organique d'environ 55%.

Le suivi de la DCO des échantillons contenant eaux usées et les 03 types d'amidon nous a permis de conclure que la valeur atteinte de la DCO après 24h est différente pour les trois amidons testés. Les observations permettent de conclure que l'amidon et l'amidon acétylé sont oxydables, par contre l'amidon réticulé n'est que partiellement oxydable, à cause de la présence de la fonction amine dans sa structure. En effet, les fonctions amines ou amides sont très peu oxydées.

La figure (6) montre une biodégradabilité relativement faible de la solution eau usée amidon réticulée avec un rendement d'enlèvement de la DCO égal à 20%. En effet, le rendement d'élimination de la DCO varie de 42% (amidon natif- eau usée) à environ 39% (amidon acétylé- eau usée).

La présence du cadmium figure (7) dans les échantillons à traiter par les microorganismes d'une eau usée démontre une biodégradabilité égale à environ 18%.

Cette observation confirme l'effet toxique de Cd sur l'activité épuratrice d'une eau usée.

CONCLUSION

L'analyse par spectroscopie IR a confirmé les modifications et la fixation des cations sur les différents types de macromolécules par le changement ou le déplacement des pics qui correspond aux principaux groupements fonctionnels (-OH et C-O).

La zétamétrie a montré que l'amidon est chargé négativement. Cette charge est due aux groupements éthers présents dans la macromolécule, ce qui confirme le caractère adsorbant de l'amidon par complexation vis-à-vis des cations tel que le cadmium.

Sur la base de tous les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le biopolymère amidon confirme réellement sa grande affinité envers les métaux lourds en général et le cadmium en particulier. Par ailleurs, les modifications adoptées dans notre étude permettent l'amélioration de la capacité d'adsorption.

Le classement des taux d'élimination du cadmium présent dans l'eau par les différents biopolymères est de 85 % pour l'amidon naturel, 87 % pour l'amidon réticulé, 91 % pour l'amidon acétylé.

L'essai de biodégradabilité a démontré que l'amidon réticulé n'est pas biodégradable dans une eau de station d'épuration d'eaux urbaines et que les taux d'élimination de la DCO sont estimés à : 42 % pour l'amidon naturel, 20 % pour l'amidon réticulé, 39 % pour l'amidon acétylé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Franck Delval, Gregorio Crini, (2001), « Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers », Carbohydrate polymers, V.60, 67-75.
- Kayode Oedbode, T.Adeniyi Afolabi, B.Iromidayo Olu-Owolabi (2006); « functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia glodiata*) acetylated and oxidized starches » ; Carbohydrate polymers; page 1-9.
- Oral Lacin, Bahar Bayrak, Ozlem Korkut, Enes Sayan, (2005); «Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc(II) on local bentonite »; Journal of Colloid and Interface Science; N°= 292; page 330–335.
- Paul Lecomte , (1998) ; « Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines »2^{ème} Eddition; Paris.
- Wang Shujun, Gao Wenyuan, Jia Wei, Xiao Peigen, (2006); « Crystallography, morphology and thermal properties of starches from different medicinal plants of *Fritillaria* species »; Food Chemistry; N°=96; page 591-596 .