

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Technologie des matériaux

Intitulé du mémoire

Contribution à l'étude de l'encapsulation des hydroxydes double lamellaires Co-Al-HDL ; Application à l'adsorption des nitrates en eau synthétique

Présenté par :

BELAZOUGUI Mohamed El Fateh

OUADAH Mohamed Chems eddine

Encadré par :

Dr Z.CHEMAT-DJENNI

Année universitaire 2016/2017

Résumé

Les argiles anioniques font actuellement l'objet d'un intérêt grandissant dans le traitement de la pollution de l'environnement, et l'adsorption reste une méthode largement utilisée pour l'élimination des polluants.

L'objectif principal de ce travail est de mettre en forme un adsorbant anionique : l'HDL (hydroxyde double lamellaire) Co-Al avec un rapport molaire = 2, et les associer à un gel d'alginate pour produire des matériaux composites pouvant être mis en œuvre dans des réacteurs spécialisés pour l'élimination des nitrates.

Les résultats de l'adsorption en réacteur batch sur les HDL ont montré une efficacité relative pour l'élimination des nitrates.

Concernant les résultats issus de l'étude en réacteur ouvert sur des colonnes. Dans le cas des billes encapsulant du HDL, les conditions appliquées ont permis un abatement presque total en nitrates à la sortie de colonne et d'une manière générale, les capacités d'adsorption obtenues dans les systèmes dynamiques avec des billes HDL/alginate sont supérieures à celles obtenues en batch.

Ce travail confirme les performances et la possibilité d'utiliser des matériaux composites d'HDL dans un gel d'alginate pour l'élimination des polluants.

Mots clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires ; (Co-Al) ; Alginate ; HDL ; batch ; encapsulation ; colonne.

ملخص

إن الطين الأيوني حالياً موضوع اهتمام متزايد في معالجة التلوث البيئي، ولا يزال الامتزاز طريقة تستخدم على نطاق واسع للقضاء على الملوثات،

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو تشكيل الممتزات الأيونية: هدل (طبقة مزدوجة هيدروكسيد) المشارك آل مع نسبة المولي = 2 وربطها مع هلام الجينات لإنتاج المواد المركبة والتي يمكن استخدامها في المفاعلات المتخصصة لإزالة النترات

وأظهرت نتائج الامتزاز في المفاعل الدفعي على هدل كفاءة نسبية لإزالة النترات

أما فيما يتعلق بالنتائج التي تم الحصول عليها من دراسة مفاعل العمود المفتوح في حالة حبات التغليف هدل، سمحت الشروط المطبقة باجتثاث الكلي تقريبا من النترات عند مخرج العمود وعموما قدرات الامتصاص التي تم الحصول عليها

في النظم الديناميكية مع هدل / الخرز ألبينات متفوقة على تلك التي تم الحصول عليها في دفعة

هذا العمل يؤكد أداء وإمكانية استخدام المواد المركبة هدل في هلام الجينات للقضاء على الملوثات

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيد مزدوج الطبقات، إمتزاز، التغليف، ألبينات، نظام الدفع، نظام العمود

Abstract

Anionic clays are currently the subject of growing interest in the treatment of environmental pollution, and adsorption remains a widely used method for the elimination of pollutants. The main objective of this work is to form an anionic adsorbent: the HDL (double layer hydroxide) Co-Al with a molar ratio =2, and associating them with an alginate gel to produce composite materials which can be implemented in specialized reactors for the removal of nitrates.

The results of adsorption in the batch reactor on HDL showed a relative efficiency for the removal of nitrates.

Concerning the results obtained from the open-column reactor study In the case of HDL encapsulating beads, the conditions applied permitted an almost total ablation of nitrates at the outlet of the column and in general the adsorption capacities obtained in dynamic systems with HDL / alginate beads are superior to those obtained in batch.

This work confirms the performance and the possibility of using HDL composite materials in an alginate gel for the elimination of pollutants

Key words: layered double hydroxide ; (Co-Al) ; Alginate ; HDL ; batch ; encapsulation ; column.

Remercîment

En premier lieu, on remercie Dieu « الله » le tout puissant qui nous a guidés vers le savoir et qui nous a donné la force de concevoir ce modeste travail.

Le travail qui fait l'objet du présent mémoire a été réalisé au laboratoire 166 de département de génie des procédés, la faculté de technologie à l'université « BLIDA.1. »

*Nos sincères remerciements s'adressent à notre directrice de thèse Madame **Z.CHEMAT-DJENNI** pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer dans la réalisation ce travail de thèse et de proposer ce sujet d'une valeur scientifique, pour la qualité de son encadrement , ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui nous ont permis de mener à bien cette thèse.*

*On remercie aussi du fond du cœur notre co-promotrice M^{elle} **ELHACHEMI Mounira**, qui a été toujours là pour nous, et qu'elle ne nous a pas épargné de rien du tout.*

*On témoigne ici notre reconnaissance aussi Madame **F.ZERMANE**, qui a su nous guider et nous encourager dans toutes nos démarches.*

*On remercie M^{elle} **MAHMOUDI Souhila**, doctorante au même Département, qui nous a aidés pour réaliser ce travail.*

*On remercie aussi Monsieur **OUMERT Mourad**, Technicien du laboratoire qui nous a facilité toutes les démarches en nous donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet.*

On tient à remercier le président et les membres de jury, pour l'honneur qu'ils nous font d'accepter la tâche d'examiner notre travail pour la soutenance de notre mémoire.

*Enfin, Un très grand merci à **nos parents** pour leurs innombrables sacrifices, et qui nous ont toujours entouré et aidé de près ou de loin.*

On ne saura oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail.

Merci 

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A moi-même

A mes chers parents

Pour leurs encouragements durent toutes mes années d'études, Vous êtes l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon frère et ma sœur

A mon binôme Fateh

A mes amis et notre groupe du TM et GC.

A mes amis Ismail Younes Wahid Mouloud ...

A mon groupe de scout « Al Chourouk » de Bouismail du plus petit loupveteau au plus grand doyen, et toute la famille scout de la wilaya.

OUADAH Mohamed Chems eddine .

Dédicace

Je dédie mon petit travail à : Mes chers parents qui m'ont soutenu durant tout mon trajet d'étude et qui étaient toujours là pour me donner des conseils et me guider vers le chemin droit

A moi – même.

*A tous les professeurs qui m'ont encouragée à bien mener mes études en les
Remerciant chaleureusement pour tous les efforts fournis dans leur
enseignement.*

*A la fin, je dédie ce mémoire à tous ceux qui ont été proches de moi aux
moments
cruciaux et qui ont fait preuve de compassion pour une bonne et totale réussite.*

Dédicace d'une chaleur Pour ceux qui sont partis,

Notre espérance est qu'ils soient au paradis.

Mohamed el fateh bellazougui .

INTRODUCTION

Les hommes produisent de plus en plus de composés chimiques qui se retrouvent dans l'eau à cause des activités humaines et il est urgent de trouver de nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût, en particulier pour les pays en voie de développement. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration, l'extraction par solvant, la séparation membranaire, Parmi les méthodes d'élimination de ces contaminants dans les effluents aqueux, l'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus attractives. Dans les études présentes dans la littérature, les matériaux permettant l'élimination des anions sont relativement moins nombreux que ceux pouvant fixer des molécules neutres ou cationiques. Le développement d'adsorbants anioniques, à faible coût de production et avec une efficacité comparable à des supports totalement synthétiques, peut être une réponse pour une mise en œuvre systématique d'unités de traitement de rejets très variés. Ainsi, nous avons concentré notre travail sur l'élimination par transfert sur une phase solide de contaminants anioniques en solution.

Les argiles synthétique ou bien "les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)" et plus précisément les HDL du groupe hydrotalcite sont représentés généralement par la formule $[M^{II} 1-y L^{III} y (OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_y/n \cdot zH_2O$. Ils sont facilement produits en grandes quantités avec des réactifs accessibles. Les HDLs ont une capacité à piéger les anions en raison de la flexibilité de l'espace interfeuillelet par un mécanisme d'échange anionique et cette propriété est vérifiée sur les HDL Mg/Al correspondant aux hydrotalcites naturelles [1,2].

Malgré la bonne performance de ces matériaux dans l'adsorption des anions en système discontinu, leur taille particulière du nanomètre au micromètre constitue une limite à leur utilisation dans les réacteurs continus. De plus, ces matériaux finement divisés engendrent des difficultés de séparation dans un procédé pour le traitement des eaux. Par conséquent, la mise en forme des matériaux adsorbants (HDL) afin d'obtenir des agrégats plus grossiers et de tailles uniformes est un enjeu important et une étape pratiquement indispensable dans leur utilisation industrielle en traitement.

Autres problèmes qui se posent néanmoins lorsque ces matériaux veulent être utilisés comme adsorbant et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée.

L'encapsulation au sein des billes de polymères permet de pallier ce problème. L'alginate sont des polysaccharides très abondants dans la nature, et ils ont été largement utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité [3]. l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés d'élimination des polluants.

Dans ce contexte, nous nous sommes fixés comme principal objectif de thèse est de tester l'efficacité de l'hydroxyde double lamellaire [Co-Al-HDL] dans l'élimination des nitrates avant et après l'encapsulation.

La méthodologie suivante a été utilisée pour réaliser ce travail:

Le chapitre I, est présenté une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés sur les hydroxydes doubles lamellaires et la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

Les principales propriétés des matériaux précurseurs (HDL, alginate) sont ensuite rappelées. Après une description des propriétés de gélification des alginates nous avons abordé les composés à base d'alginate, les méthodes d'encapsulation qui peuvent être envisagées, les matériaux encapsulés ainsi que l'adsorption sur les matériaux composites. La fin de ce chapitre est consacrée à la modélisation des mécanismes d'adsorption. Les différents modèles mathématiques employés pour analyser les résultats obtenus sont présentés.

Le chapitre II, présente les différents matériaux et méthodes précurseurs employés, le protocole de préparation et de caractérisation physique et chimique d'hydroxyde double lamellaire [Co-Al-HDL], le protocole de préparation des billes et leur caractérisation sont ensuite présentés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du nitrates par les adsorbants et Les différents modèles mathématiques employés pour analyser les résultats obtenus.

Dans le chapitre III, l'ensemble des résultats de ce travail sont présentés en trois parties. La première est consacrée à la synthèse de [Co-Al-HDL] et la caractérisation des composants et des matériaux préparés [Co-Al-HDL] . La partie suivante concerne l'adsorption (cinétique, capacité et la modélisation des mécanismes d'adsorption) sur [Co-Al-HDL] en système de batch.

Troisième partie est la gelification des billes [Co-Al-HDL]/alginates avec une approche détaillée des cinétiques et des mécanismes d'adsorption dans ces matériaux composites en système « colonne ».

Une dernière partie, est évaluée par comparaison de l'efficacité d'adsorption de [Co-Al-HDL] avec celles de [Co-Al-HDL] encapsulée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)	4
I.1.1. Généralités	4
I.1.2. Historique	4
I.1.3. Structure	4
I.1.4. Le feuillet: Nature des cations M^{+2} et M^{+3}	6
I.1.5. Valeurs de x	6
I.1.6. Paramètres de maille	7
I.1.7. Propriétés des HDLs	7
I.1.8. Méthodes de synthèse	8
I.1.9. Propriétés des HDLs calcinés	10
I.1.10. Domaines d'applications des hydrotalcite	11
I.2. Encapsulation	14
I.2.1. Introduction	14
I.2.2. Différentes classes des agents enrobant	14
I.2.2.1. Polymères naturels	14
I.2.2.2. Polymères semi-synthétiques	14
I.2.2.3. Polymères synthétiques	14
I.2.3. Alginate de sodium	15
I.2.3.1. Généralités	15
I.2.3.2. Propriétés des gels d'alginate	15
I.2.4. Techniques de préparation de billes d'alginate /HDL	17
I.2.4.1. Préparation par extrusion	17
I.2.4.2. Préparation en microémulsion	18
I.2.4.3. La gélification d'un aérosol	19
I.2.5. Avantages de l'encapsulation	19
I.2.6. Rôle de l'encapsulation	20
I.2.6.1. Protection d'une substance	20
I.2.6.2. Masquage de goût, d'odeur (immobilisation ou isolation de la substance)	20
I.2.6.3. Contrôle de la libération	20
I.2.6.4. Libération ciblée ou déclenchée d'un PA	20
I.2.6.5. Modification de l'aspect	21
I.3. Adsorption	22
I.3.1. Définition générale d'adsorption	22
I.3.1. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?	22
I.3.2. Types d'adsorption	23
I.3.2.1. Physisorption	23
I.3.2.2. Chimisorption	23
I.3.3. Adsorption en mode statique (en Batch)	23
I.3.4. Adsorption en mode dynamique	23
I.3.5. Paramètres influençant sur l'adsorption	24
I.3.6. Modélisation des cinétiques	24
I.3.7. Modélisation des équilibres d'adsorption	25
I.3.8. Modélisation en colonne (Modèle de Thomas)	26

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

II.1. Produit et appareils utilisés	27
II.1. Produits chimiques	27
II.1.3. Appareils utilisés	28
II.2. Méthodes utilisées	29
II.2.1. Introduction	29
II.2.2. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire Co-Al-HDL	29
II.2.2.1. Protocole de synthèse	29
II.2.3. Méthodes et techniques de caractérisations des HDL	33
II.2.3.1. Diffraction des rayons X(DRX)	34
II.2.3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	34
II.2.3.3. Détermination pH_{pzc}	35
II.2.3.4. Etude granulométrique	36
II.2.3.5. Taux d'humidité et densité	36
II.2.4. Choix du polluant	37
II.2.5. Méthode de dosage	38
II.2.5.1. Préparation de la solution synthétique	38
II.2.5.2. Dosage par spectrophotomètre UV visible	38
II.2.6. Adsorption des nitrates par le Co-Al-HDL en batch	39
II.2.6.1. Effet du temps	39
II.2.6.2. Effet du pH	39
II.2.6.3. Effet de masse	40
II.2.7. Préparation des billes de matériaux composite	40
II.2.8. Caractérisation des billes	41
II.2.8.1. Taux de gonflement S (%)	41
II.2.8.2. Taux d'humidité X (%)	42
II.2.8.3. Mesure de la Densité	42
II.2.8.4. Diamètre et nombre des billes	42
II.2.9. Adsorption des nitrates en colonne	43
II.2.9.1. Effet de temps	44
II.2.9.2. Effet de diamètre des billes	44
II.2.9.3. Effet de la hauteur de colonne	44
II.2.9.4. Effet de débit d'alimentation	44
II.2.9.5. Comparaison avec les billes d'alginate	44

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation physico-chimique du Co-Al-HDL	45
III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X «DRX»	45
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46
III.1.3. Point de charge nulle (PZC)	48
III.1.4. Analyse granulométrique	49
III.1.5. Taux d'humidité	50
III.1.6. Mesure de la densité	50
III.2. Etude de l'adsorption en batch des nitrates sur le Co-Al-HDL	51
III.2.1. Effet du temps de contact	51
III.2.2. Effet du pH	52
III.2.3. Effet de masse	53
III.2.4. La cinétique d'adsorption	54
III.2.4.1. Modélisation de la cinétique	55
III.2.5. Isotherme d'adsorption	56
III.2.5.1. Modélisation de l'isothermes d'adsorption	57
III.3. Caractérisation des billes gélifiées	58
III.3.1. Nombre de particules	58
III.3.2. Résultats de la Caractérisation des billes gélifiées	58
III.4. Etude de l'adsorption en colonne	60
III.4.1. Effet de temps de contact	60
III.4.2. Effet de diamètre des billes HDL/alginates sur l'adsorption des nitrates	61
III.4.3. Effet de la hauteur du lit	62
III.4.4. Effet de débit d'alimentation	63
III.4.5. Adsorption des nitrates sur les billes d'alginates	64
III.4.6. Modélisation des courbes de percées	65

CONCLUSION

REFERENCES

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydroxalците d'après Roy et al.....	5
Figure I.2 : Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par Co précipitation	9
Figure I.3 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	10
Figure I.4 : divers domaines d'applications des HDLs.....	11
Figure I.5 : Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides.....	14
Figure I.6 : Schémas montrant certains types d'algues.....	15
Figure I.7 : Formation des gouttes une par une à la ligne dans un système d'extrusion.....	18
Figure I.8 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification.....	18
Figure I.9 : Procédé d'encapsulation par la technique de la gélification d'un aérosol.....	19
Figure I.10 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	21
Figure II.1: Etapes de préparation des HDLs par la méthode de Co précipitation	30
Figure II.2 : Préparation des solutions A et B.....	31
Figure II.3 : mélange des deux solutions.....	32
Figure II.4: Lavage de la solution obtenue.....	32
Figure II.5 : Broyage du solide avec un mortier.....	33
Figure II.6 : détermination de pH_{pzc}	35
Figure II.7 : Courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration de la solution des nitrates.....	38
Figure II.8 : Dispositif de la synthèse des billes composite par extrusion	40
Figure II.9 : Gélification des billes d'alginate/HDL avec une seringue	41
Figure II.10 : Des billes d'alginate gélifié.....	41
Figure II.11 : Montage expérimental de l'adsorption dynamique	43
Figure III.1 : Diffractogrammes DRX de solides Co-Al-HDL	45
Figure III.2 : Spectres infrarouges de [Co-Al-600] avec R=2.....	46
Figure III.3 : Courbe montrant l'évolution de $pH_f - pH_i$ en fonction du pH_i pour Co-Al-HDL.....	47
Figure III.4 : Courbe montrant la distribution des tailles de Co-Al-HDL.....	49

Figure III.5 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction du temps	51
Figure III.6 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction de pH.....	52
Figure III.7 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction de la masse.....	53
Figure III.8 : Cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL.....	54
Figure III.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL selon le modèles pseudo d'ordre 1	55
Figure III.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL selon le modèles pseudo d'ordre 2.....	55
Figure III.11 : Isotherme d'adsorptions des nitrates sur Co-Al-HDL	56
Figure III.12 : Modélisation de l'isothermes d'adsorption par l'emploi de modèle de Langmuir.....	57
Figure III.13 : Modélisation de l'isothermes d'adsorption par l'emploi de modèle de Freundlich.....	58
Figure III.14 : Courbe d'adsorption des nitrates par les billes d'HDL/alginate en fonction du temps en colonne.....	60
Figure III.15 : Effet de diamètre des billes HDL/alginate sur les courbes d'adsorption des nitrates en fonction du temps sur colonne.....	61
Figure III.16 : Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percées des nitrates (en colonne).....	62
Figure III.17 : Effet de débit d'alimentation sur les courbes de percées des nitrates.....	63
Figure III.18 : Courbe d'adsorption des nitrates sur les billes d'alginate en fonction du temps sur colonne.....	64
Figure III.19 : Modélisation des courbes de percé avec le modèle de Thomas sur l'effet de diamètre	65
Figure III.20 : Modélisation des courbes de percé avec le modèle de Thomas sur l'effet de hauteur.....	66
Figure III.21 : Modélisation des courbes de percé avec le modèle de Thomas sur l'effet de débit.....	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Adsorption d'anions par différents matrices d'HDL	13
Tableau I.2 : Application de gel d'alginate pour l'élimination des anions	21
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés	27
Tableau III.1 : Les fréquences de vibration infrarouge des liaisons de Co-Al-HDL.....	46
Tableau III.2 : Résultats de l'analyse granulométrique.....	49
Tableau III.3 : Paramètres des modèles pseudo ordre 1 et 2	56
Tableau III.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich	58
Tableau III.5 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	59
Tableau III.6 : Différents paramètres obtenue lors de la modélisation	67

I.1. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

I.1.1. Généralités

Les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : elles sont utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes, en catalyse, dans le traitement des eaux, en pharmacie [4].

Dans ce chapitre nous rappelons tout d'abord des notions générales relatives aux matériaux lamellaires (minéraux argileux) suivi d'un aperçu bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) leurs caractérisations et leurs applications.

I.1.2. Historique

Leur découverte date du milieu du XIXe siècle, tandis que la présence d'hydroxydes mixtes et leur première description structurale a été établie en 1910 [5, 6].

Mais il fallut attendre l'année 1920 pour mettre en évidence la présence d'anions. Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par TREADWELL et BERNASCONI, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$ [7,8].

Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été réalisées vers l'année 1940 par FEITKNECHT par l'addition d'une solution basique à une solution contenant des cations métalliques $M(II)$ et $M(III)$ [9,10].

La structure fut décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. La structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 [11].

I.1.3. Structure

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4(H_2O)$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles.

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns sur les autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (comme Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette dernière est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine inter lamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble.

Dans ce domaine inter lamellaire se trouve également des molécules d'eau (figure I.1)

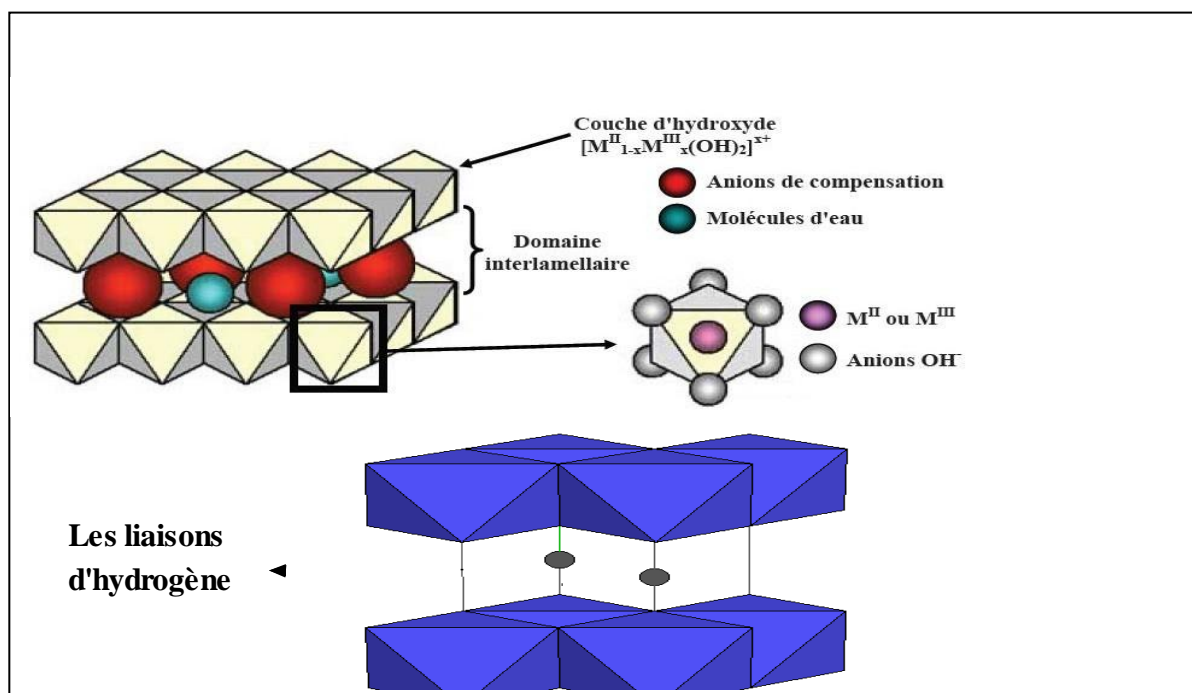
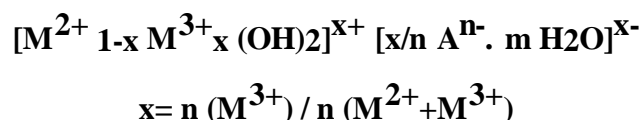


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après Roy et al [12].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent circuler librement dans le domaine inter lamellaire après rupture des liaisons d'hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont directement liés aux anions par l'intermédiaire de l'eau de compensation par des liaisons hydrogène.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



- M^{+2} : est un métal divalent tels Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{+2} , Ni^{2+}
- M^{+3} : est un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{+3}
- A^{n-} : étant l'anion de compensation CO_3^{2-} , Cl , NO_3^- ,.....
- n : charge de la couche; m : nombre de molécules d'eau

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35. En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes. La présence de l'ion trivalent Al^{3+} et l'ion divalent Mg^{3+} , pour des valeurs élevées ou faibles de x, entraîne respectivement la formation de phases $Al(OH)_3$ et $Mg(OH)_2$ [13] .

I.1.4. Le feuillet: Nature des cations M^{+2} et M^{+3}

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (M^{+2}) et d'aluminium (M^{+3}), comme dans l'hydrotalcite naturelle (HT).

$M^{+2} = Mg^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}..etc.$ $^{+3} = Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, Co^{+3}, Ca^{+3}...etc.$

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable pour Al: 0,53 Å.

I.1.5. Valeurs de "x"

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches d'hydroxydes, elle est définie par le rapport suivant:

$$X = n M^{+3} / n (M^{+2} + M^{+3})$$

L'obtention d'une structure hydrotalcite est possible pour des valeurs de x entre 0.2 et 0.35 [14].

I.1.6. Paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètres **a** et **c**.

Où : - « a » correspond à la distance entre les deux cations métalliques voisins.

- « c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

I.1.7. Propriétés des HDLs

Pour définir un HDL de façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles :

- **Capacité d'échange anionique (CEA):**

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (meq/100g) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique » (CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 mmol/g. Elle varie en fonction de la porosité, la surface spécifique ainsi que la valeur du rapport molaire X [15].

- **Porosité et la surface spécifique des (HDLs)**

La porosité et la surface spécifique sont des paramètres très importants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50 – 80 m² / g pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées .donc, en raison de leur surface spécifique élevée et de la flexibilité de l'espace interfeuille, ont la capacité de piéger les anions par adsorption de surface et/ou par échange anionique. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuille et également de la densité de charge des feuillets, c'est-à-dire du rapport molaire M_(II)/M_(III). Cette aptitude à adsorber des anions est utilisable dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur l'adsorption de colorants en solution aqueuse (Extremera et al., 2012; de Sá et al., 2013) [16].

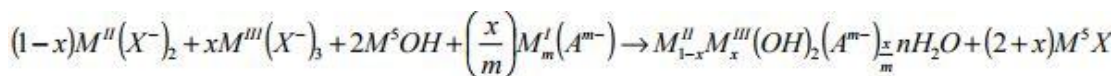
I.1.8. Méthodes de synthèse

Les différentes méthodes qui sont principalement utilisées pour la synthèse des HDLs sont: la Co-précipitation, l'échange anionique et la reconstruction, mais la Co précipitation est la méthode la plus utilisée [16].

a. Co précipitation directe

Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées pour ces matériaux, il y a la Co précipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce.

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents dans un rapport fixe par l'ajout d'une espèce basique contenant l'anion intercalé de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Pour avoir une bonne organisation de la phase préparée, l'addition des réactifs doit être lente suivie par un traitement hydrothermique afin de faciliter la cristallisation du produit obtenu. La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par:



Où:

M^I : est le cation monovalent (Na^+ , K^+).

X : est l'anion interlamellaire (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})

Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport MII/MIII fixé (Figure I.2).

Une solution basique (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la Co précipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDL tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation.

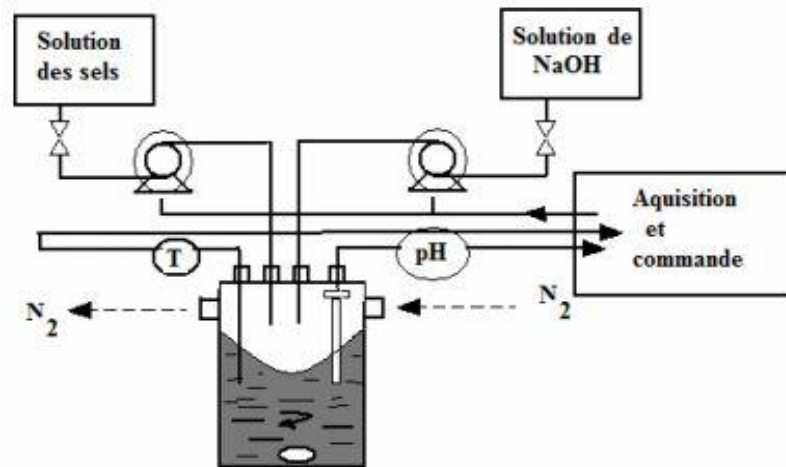
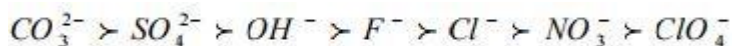


Figure I.2 : Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par Co précipitation.

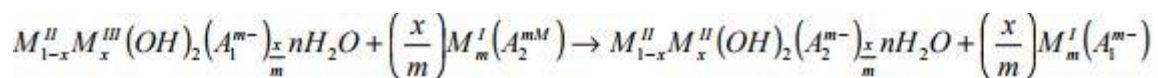
b. Echange anionique

Elle consiste à conserver la structure iono-covalente des feuillettes, alors que les liaisons plus faibles anions / feuillettes sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un (HDL) précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, pour éviter l'intercalation préférentielle des anions carbonate, bien qu'il est impossible de les enlever par l'échange anionique car ils peuvent être enlevés en chauffant les (HDLs) à plus de 400°C [17].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série:



La réaction d'échange anionique est:



c. Reconstruction

Cette dernière méthode est basée sur une calcination des phases (HDL) car elles ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après la calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive de "l'effet mémoire" des (HDLs).

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des (HDLs), remis dans une solution contenant l'anion à intercaler se recombinent pour former une nouvelle phase (HDL) [18].

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par:

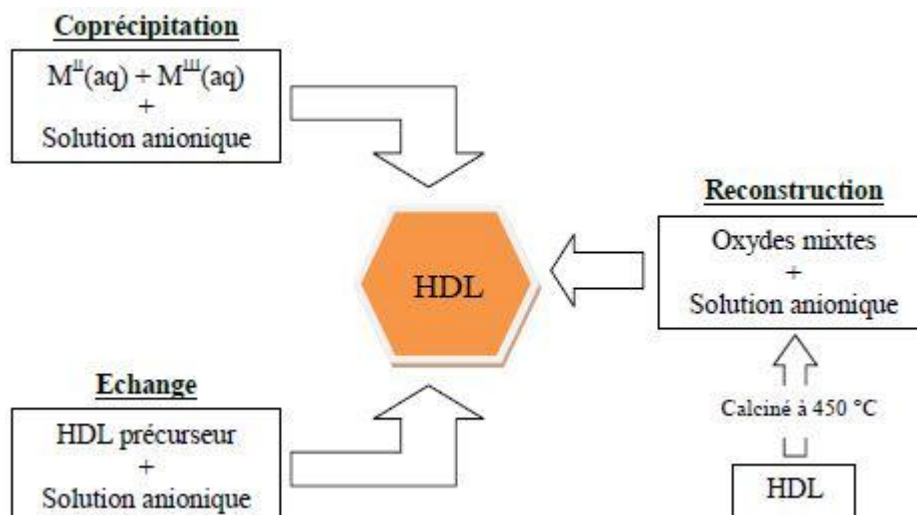
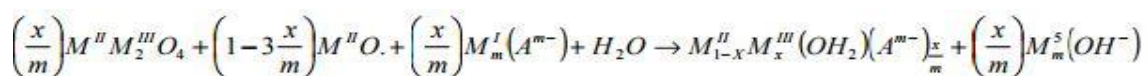


Figure I.3 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.

I.1.9. Propriétés des HDLs calcinés

Les hydroxydes doubles lamellaires calcinés présentent des certaines propriétés:

- Surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-200m²/g) [19].
- Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaissent comme liée à l'électronégativité de ces cations, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.
- Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.

- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule $M^{II}M_2^{III}O_4$) pour une température suffisamment élevée.
- La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau interlamellaire.
- Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle « d'effet mémoire »

L'effet mémoire permet la reconstruction par hydratation de la structure originale d'hydrotalcite après calcination à une température ne dépassant pas 450°C [19, 20].

I.1.10. Domaines d'applications des hydrotalcites

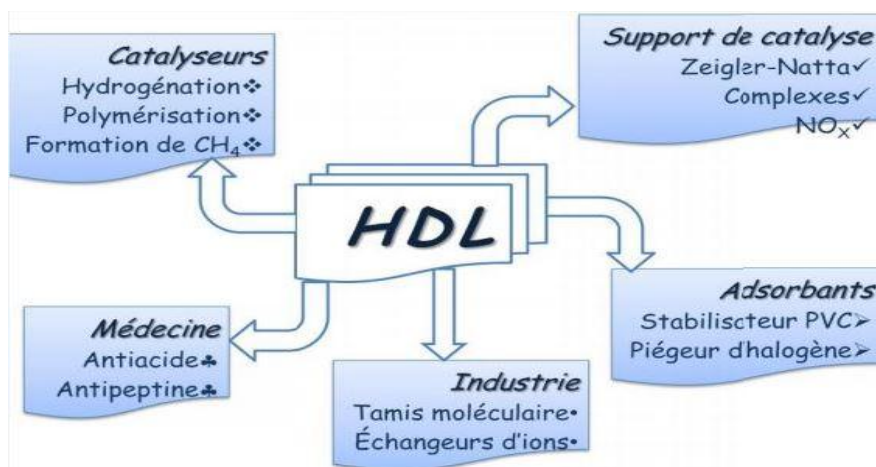


Figure I.4 : divers domaines d'applications des HDLs.

a. Catalyse basique

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des hydrotalcites ont montré une activité intéressante, grâce à l'existence des sites O_2^- très basiques en surface. Ces matériaux interviennent dans des réactions de polymérisation, condensation, alkylation et alcoolisation, déshydrogénation [21].

b. Catalyse redox

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, l'hydrogénation du nitrobenzène, la réaction de méthanation de CO (à partir d'hydrotalcite à base de nickel), la synthèse du méthanol à basse et haute pression ainsi que pour la réaction de Fischer-Tropsch et les réactions d'oxydations [19].

c. Pharmaceutique

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinal de l'aluminium [22]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires. L'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

Les principes actifs des médicaments intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires sont pour la plupart des agents cardiovasculaires et anti-inflammatoires.

d. Electrochimie

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques [23].

e. Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés à des fins environnementales pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange. Les échangeurs anioniques sont parmi les plus forts [24]. L'utilisation des hydrotalcites calcinés pour éliminer les ions bichromates a été étudiée et a donné de bons résultats

Leurs capacités d'élimination des anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) et des anions complexes (ClO_4^- , BF_4^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-}) sont également démontrées dans la littérature [25].

Le tableau I.1 regroupe l'adsorption d'anions par différents matrices d'HDL

Tableau I.1 : Adsorption d'anions par différents matrices d'HDL [26].

Adsorbat	Adsorbant
Fluorure	HDL Mg/Fe/La
	HDL Mg/Al
Phosphate	HDL Mg/Al
	HDL Zn/Al et Mg/Al
Nitrate	HDL Mg/Al
	HDL Ca/Al/Cl
Chromate	HDL-Ni/Fe
	HDL Mg/Al
Arséniate	Hydrotalcite-Fe
	HDL Mg/Al

I.2. Encapsulation

I.2.1. Introduction

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure. Aussi, le fait d'encapsuler une substance peut permettre d'augmenter sa densité, ou encore de la diminuer en incluant de l'air dans la capsule. Un solide dense peut ainsi être converti en un produit flottant dans l'eau.

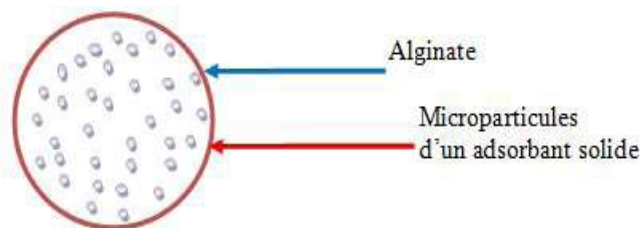


Figure I.5 : Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides [27].

Il existe plusieurs types d'agents enrobant qui sont utilisés pour la formation des capsules. Ces matériaux de type polymères sont de diverses natures et différentes origines qui sont choisis parmi les trois classes suivantes :

I.2.2. Différentes classes des agents enrobant

I.2.2.1. Polymères naturels

Animale ou végétale tel que la gélatine qui est extraite de poisson, chitosane, alginate de sodium, agarose, caraghenane, amidon...etc.

I.2.2.2. Polymères semi-synthétiques

Ils sont généralement les dérivés de polymères cellulosiques : l'éthylcellulosique, l'hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose (CMC), les acétates triacétate de cellulose, triacétate de cellulose comme fibre.

I.2.2.3. Polymères synthétiques

Ils sont obtenue à partir des substances hydrocarbonées « polyoléfines ».

Dans notre mémoire, nous avons travaillé avec des polymères de la première classe « les polymères naturels » et la raison d'un tel choix est pour éviter les effets secondaires qui peuvent surgir d'un polymère synthétique ou semi-synthétique.

I.2.3. Alginate de sodium

I.2.3.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a été découvert par E. C. Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminariadigitata* [28]. Sous la forme d'acide alginique, il est l'un des constituants principaux de la paroi cellulaire et des espèces intracellulaires des algues brunes.

A l'échelle industrielle, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes et couvre plus de 40 % de leur poids sec. Ces microorganismes sont le *Macrocystis pyrifera* (aux Etats-Unis), le *Laminariadigitata*, le *Laminariahyperborea* ou encore l'*Ascophyllumnodosum* (en Europe) comme le montre la Figure 1.6 ci-dessous.

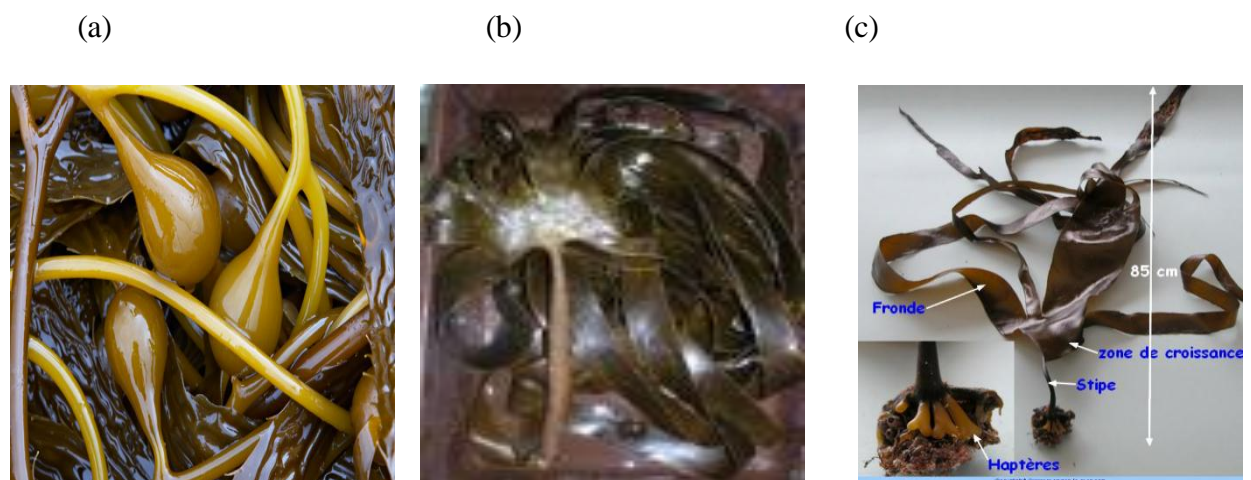


Figure I.6 : Schémas montrant certains types d'algues :

De gauche à droite : *Macrocystis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff) [28].

I.2.3.2. Propriétés des gels d'alginate

- Solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé malgré qu'il est insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques [29]. Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique.

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

- Viscosité

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution. Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises [30]. La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît.

La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [31].

- Stabilité des alginates

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière. Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation. De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

- **Influence de la température**

Les gels d'alginate sont thermo irréversibles [29]. La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

- **Influence du pH**

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5.

I.2.4. Techniques de préparation de billes d'HDL/alginate

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

1. L'extrusion
2. L'émulsification
3. La gélification d'un aérosol

I.2.4.1. Préparation par extrusion

C'est une méthode simple qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de sel d'alginate dans un bain de coulage (généralement du chlorure de calcium CaCl_2) dans laquelle s'opère la réticulation. Cette technique est souvent décrite comme la méthode la plus (douce) d'encapsulation. Elle offre la possibilité de contrôler le diamètre des billes formées à la fois par le diamètre interne de l'aiguille d'extrusion et le débit de la pompe d'alimentant de circuit de production. Par simple extrusion, les billes formées sont sphériques et de diamètre homogène [27].

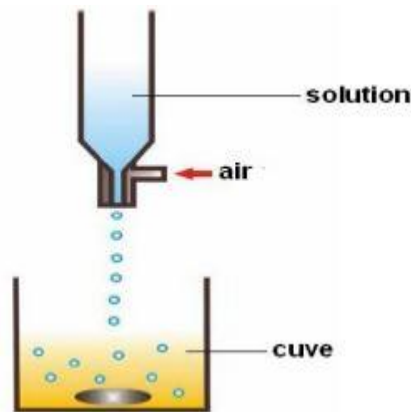


Figure I.7 : Formation des gouttes une par une à la ligne dans un système d'extrusion.

I.2.4.2. Préparation en microémulsion

La dispersion par émulsification consiste à disperser une solution d'alginate de sodium dans une phase hydrophobe par agitation, généralement en présence de tensioactif, ce qui conduit à une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes aqueuses dispersées contenant l'alginate de sodium sont ensuite gélifiées par l'ajout de chlorure de calcium et la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles. Cette technique permet d'obtenir des billes de diamètre plus petit que par extrusion (50 à 100 μm) et est plus adaptée à la production industrielle à grande échelle [27].

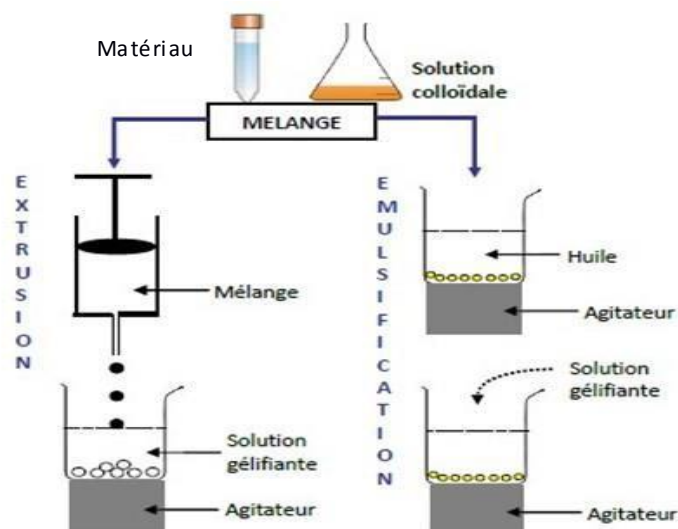


Figure I.8 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification [32].

I.2.4.3. 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 [27].

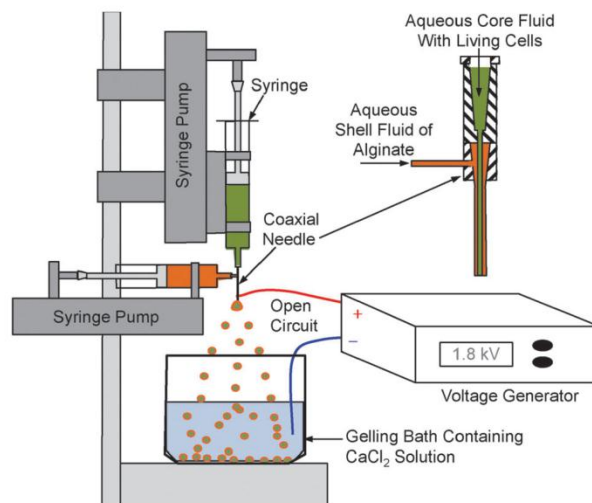


Figure I.9 : Procédé d'encapsulation par la technique de la gélification d'un aérosol.

I.2.5. Avantages de l'encapsulation

Processus d'encapsulation innovant, l'enrobage présente des multiples avantages :

- Haute teneur en principes actifs >75%.
- Choix du point de fusion de la matrice d'enrobage entre 28° et 70°C.
- Protection maximale du principe actif vis-à-vis de l'oxydation, de l'hygroscopicité, de l'interaction avec d'autres composants, de la lumière, de l'acidité et l'alcalinité, de l'évaporation et bien d'autres.
 - Masquage du goût et de l'odeur.
 - Libération prolongée et contrôlée.
 - Augmentation de la stabilité.
 - Coloration et aromatisation de la tunique d'enrobage.
 - Possibilité de transformation des liquides en solides.
 - Choix du mode de libération (température, enzymatique, mécanique).
 - Facilité et commodité d'utilisation.
 - Granulométries 50µm et 3mm.

I.2.6. Rôle de l'encapsulation

L'utilisation des milli, micro ou nano particules va s'éclaircir mieux après la réponse d'une question très importante la quelle « Pourquoi encapsuler ou pourquoi on a besoin des capsules » : en regardant la question on constate vite que si on répond bien à la question, on comprendra les utilisations des capsules.

Alors on encapsule une substance pour l'un de ces 5 buts suivants:

I.2.6.1. Protection d'une substance

Certains composés sont très fragiles et sont rapidement dégradés au contact du milieu environnant ; la micro encapsulation leur permet donc d'être protégés de cet environnement néfaste [33].

I.2.6.2. Masquage de goût, d'odeur (immobilisation ou isolation de la substance)

Le but est de limiter le contact entre certaines parties d'un système. Cet objectif est notamment retrouvé dans les médicaments où il est souhaitable que les deux réactifs n'entrent en contact qu'au moment de la rupture de la capsule [33].

I.2.6.3. Contrôle de la libération

Dans de nombreux cas un profil de libération particulier est recherché. En effet certains médicaments doivent suivre une cinétique bien définie pour leur libération. [33]

I.2.6.4. Libération ciblée ou déclenchée d'un PA

Grace aux capsules on peut finalement libérer le principe actif directement dans la cible et on peut même déclencher la libération du principe actif, ces deux propriétés sont largement utilisées dans le domaine pharmaceutique.

I.2.6.5. Modification de l'aspect

Parfois nous avons besoin de modifier la structure d'une substance pour une raison ou une autre et cela à fin d'obtenir de nouvelles fonctions ou de modifier un peu la fonction d'origine de la substance. Par exemple l'activité d'un biocatalyseur peut être régulée en modifiant la perméabilité de la membrane qui l'entoure.

Et finalement comme nous avons choisi le domaine cosmétologique pour les capsules nous allons résumer tous les rôles d'une manière qui montre mieux leurs utilités dans la cosmétologie :

Alors dans les applications cosmétiques, l'encapsulation de substances actives permet d'atteindre éventuellement cinq objectifs :

- Un meilleur aspect visuel du produit fini;
- Une protection de l'ingrédient encapsulé;
- Une amélioration de sa biodisponibilité;
- Un pouvoir de pénétration accru;

Une amélioration de la substantivité vis-à-vis de la peau [34].

Tableau I.2 : Application de gel d'alginate pour l'élimination des anions [26].

Anion adsorbé	Composites
Nitrate	HDL-alginate/PVA (8% HDL)
	Alginate/nanoparticule de fer
Fluorure	Alginate/Oxyde de fer
	Alginate/hydrocalcite Zn/Al et Mg/Al
	Particule d'alginate/Al (III)
Phosphate	Alginate/HDL Mg/Al
	Alginate/cerium (III)
	Alginate/HDL Mg/Al
Chromate	Nanofibre d'Alginate/polyaniline

I.3. Adsorption

I.3.1. Définition générale d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface. L'adsorption par un solide peut être définie, comme le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface solide. Il s'agit donc d'un transfert de matière de la phase gazeuse ou liquide vers la surface solide.

Le siège de cette adsorption est le support solide, appelé adsorbant et le composé fixé est appelé adsorbat [35].

I.3.1. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure I.10):

Etape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Etape 3: Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

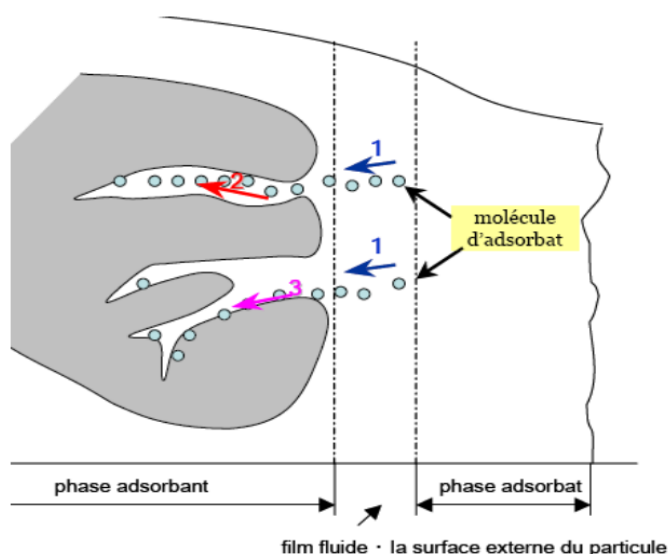


Figure I.10 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [36].

I.3.2. Types d'adsorption

I.3.2.1. Physisorption

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée).

I.3.2.2. Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrovalences, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, du même type que celles qui lient entre les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées.

I.3.3. Adsorption en mode statique (en batch)

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être dans un premier temps approché par des essais discontinus (batch test). Ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis au contact de l'adsorbant.

Ces essais permettent de juger l'efficacité de différents adsorbants, de déterminer leur temps d'équilibre et d'estimer les concentrations que l'on pourra atteindre en polluant.

Le tracé des isothermes d'adsorption est utile pour juger de l'efficacité d'un traitement; les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques.

I.3.4. Adsorption en mode dynamique (en colonne)

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

I.3.5. Paramètres influençants sur l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...)

I.3.6. Modélisation des cinétiques

- **Modèle de pseudo premier ordre**

Développé par Y.S. Ho et G. MCKAY en 1998 pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 1 suit l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq I.1})$$

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t .

K (L/mg.temps) : constante de vitesse.

- **Modèle de pseudo second ordre**

Développé par Y.S. Ho et G. MCKAY en 1998 pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (\text{Eq I.2})$$

La forme linéaire : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$ (Eq I.3)

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t .

K_2 (L/ mg.temps) : constante de vitesse [35].

I.3.7. Modélisation des équilibres d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Eq I.4})$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Au nombre des modèles rapportés dans la littérature, figurent les équations de Freundlich, Langmuir.

- **Modèle de Langmuir**

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant.

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- ✓ Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- ✓ Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- ✓ Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- ✓ Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq I.5})$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

Q_m (mg/g) : représente la capacité maximale d'adsorption.

C_e : La concentration à l'équilibre de la phase liquide.

K_L : Constante d'équilibre pour le couple : soluté / adsorbant.

- **Modèle de Freundlich**

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- ✓ Adsorption de nature physique en sites localisés,
- ✓ Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- ✓ Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq I.6})$$

Le coefficient K_f donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que $1/n$ est relié à , l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

n : exposante de Freundlich.

I.3.8. Modélisation en colonne (Modèle de Thomas)

La courbe de percée est utilisée pour décrire la performance du lit fixe dans une colonne. Le temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques importantes pour l'identification du fonctionnement et interpréter la réponse hydrodynamique et réactionnelle d'une colonne d'adsorption. Les paramètres qui permettent d'influer sur l'adsorption en colonne sont la hauteur du lit fixe, la concentration initiale du polluant à éliminer et le débit d'alimentation [37].

La courbe de percée représente une évolution du rapport entre la concentration résiduelle et la concentration initiale en fonction du temps (t) ou du volume d'effluent. Le courbe de percée sera modélisé par le modèle de Thomas qui exprimé par l'équation I.7 [38].

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}.q_0.m}{Q} - K_{th}.C_0.t\right)} \quad (\text{Eq I.7})$$

La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - 1\right) = \frac{K_{th}.q_0.m}{Q} - K_{th}.C_0.t \quad (\text{Eq I.8})$$

Dans cette partie d'étude, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode opératoire de préparation d'HDL, l'encapsulation, le protocole des expériences d'adsorption et les méthodes d'analyses et de caractérisation.

II.1. Produit et appareils utilisés

II.1. Produits chimiques

Pour élaborer les matrices et préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs propriétés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

Nom usuel	Formule chimique	Propriétés physiques	Fournisseur
Chlorures de cobalt	Co Cl ₂	M : 237.93 g/mol Pureté : 99 %	Biochem
Chlorures d'aluminium	Al Cl ₃	M : 241.33 g/mol Pureté : 98 %	Fluka
Nitrate de potassium	KNO ₃	M : 101,10 g/mol Pureté : 99.5 %	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH	M : 40 g/mol Pureté : 98 %	Biochem
Chlorure de calcium	CaCl ₂	M _w : 219,08 g/mol Pureté : 98%	Biochem
Carbonate de Sodium	Na ₂ CO ₃	M _w : 105.99 g/mol densité:2,93 g/ml	Cheminova
Nitrates d'argent	AgNO ₃	M _w : 63,01 g/mol Pureté : 70%	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH	M _w : 40 g/mol Pureté : 98%	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	M _w :36.46g/mol Pureté : 37%	Biochem

II.1.2. Appareils utilisés

Nous avons utilisé plusieurs appareils pour la préparation des HDLs et l'encapsulation à savoir:

Une balance.

Un agitateur.

Une plaque chauffante.

Une pompe à air.

Une étuve.

Un four.

Un mortier.

Un thermocouple.

Pour l'adsorption, nous avons utilisé aussi :

Une table oscillante.

Une pompe péristaltique.

Concernant la caractérisation, nous avons utilisé de plus :

Une tamiseuse électrique avec des tamis.

Un appareil IRFT de type « Perkin Elmer ».

Un appareil de DRX.

Et à la fin pour le dosage, nous avons travaillé avec un Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible (SHIMADZU-1700).

II.2. Méthodes utilisées

II.2.1. Introduction

Dans cette partie nous présentons les techniques de préparation et caractérisation de notre HDL Co-Al-HDL choisis et son application dans l'adsorption des nitrates en mode batch , puis on va l'encapsuler et voir son application dans l'adsorption des nitrates en mode colonne.

II.2.2. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire Co-Al-HDL

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments métalliques au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent MII et le second un élément trivalent MIII, il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final [38].

II.2.2.1. Protocole de synthèse

La synthèse des HDL a été réalisée en respectant un rapport molaire de $R = \frac{M^{+2}}{M^{+3}} = 2$ en utilisant la méthode coprécipitation pour la synthèse [38].

Le solide Co-Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH ≈ 10), qui consiste à mélanger deux solutions, le protocole de préparation est illustré sur la figure (II.1).

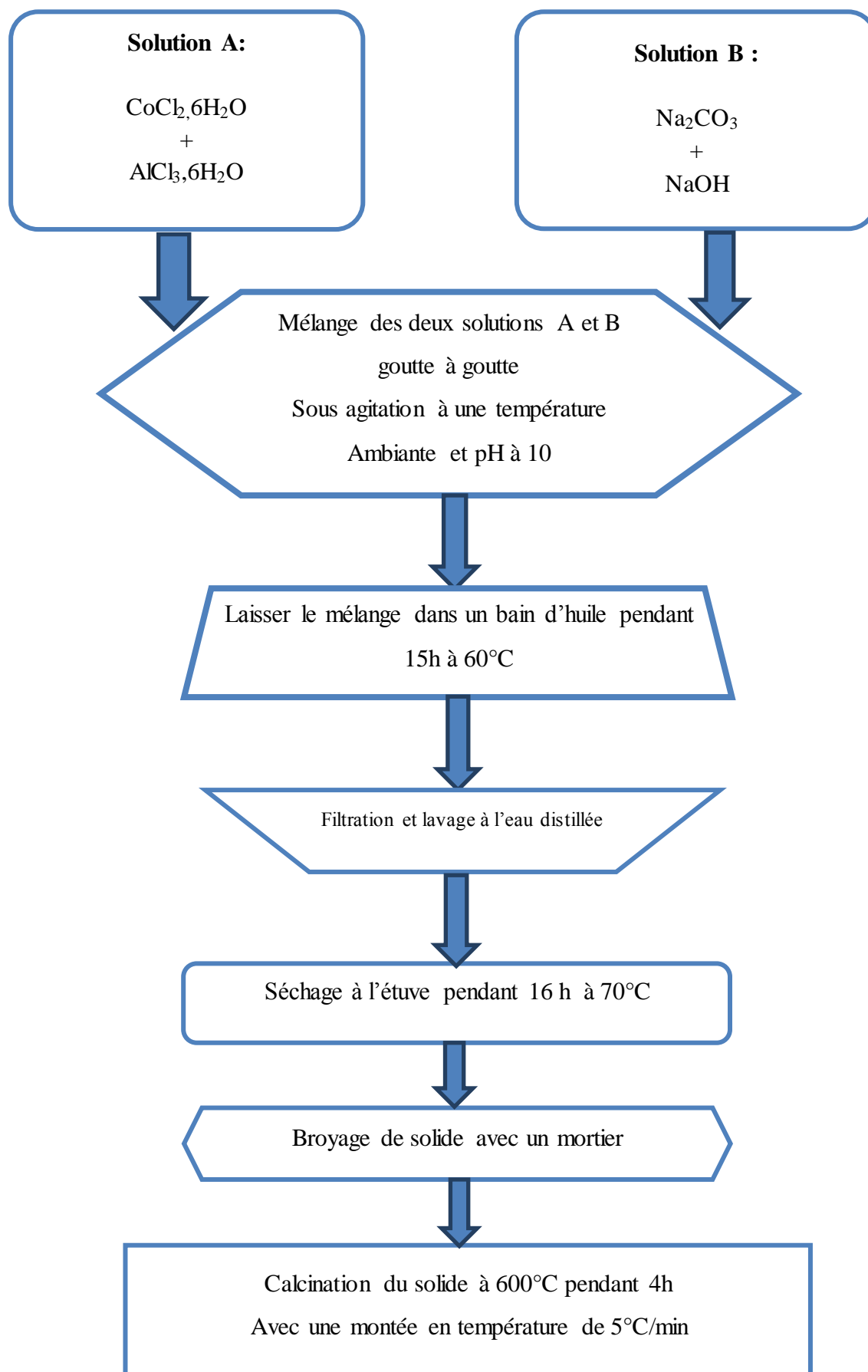


Figure II.1: Etapes de préparation des HDLs par la méthode de Co précipitation.

Etape 1 :**Une solution (A)**

contient un mélange de sels de chlorure d'un métal bivalent M(II) $(Cl_3).6H_2O$ (M=Co) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent :

M(III) $(Cl_3).6H_2O$ (M= Al), définie par un rapport molaire égal à 2.

$$[Co^{2+}] + [Al^{3+}] = 1$$

$$\frac{[Co^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 2$$

$$[Co^{2+}] = 0,66M$$

$$[Al^{3+}] = 0,33M$$

$$m_{(CoCl_2)} = [Co^{2+}] * V * M_{(CoCl_2)} = 0,66 * 0,2 * 237,93 = 31,40 \text{ g (Eq II.1)}$$

$$m_{(AlCl_3)} = [Al^{3+}] * V * M_{(AlCl_3)} = 0,33 * 0,2 * 241,33 = 31,85 \text{ g (Eq II.2)}$$

Une solution (B)

contenant 1M de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et 2M d'hydroxydes de sodium $(NaOH)$.

$$m_{(Na_2CO_3)} = [Na_2CO_3] * V * M_{(Na_2CO_3)} = 1 * 0,2 * 106 = 21,2 \text{ g (Eq II.3)}$$

$$m_{(NaOH)} = [NaOH] * V * M_{(NaOH)} = 2 * 0,2 * 40 = 16 \text{ g (Eq II.4)}$$



Figure II.2 : Préparation des solutions A et B

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 200 ml d'une solution (A) par 200 ml d'une solution (B) à l'aide de deux ampoules à température ambiante sous une forte agitation.



Figure II.3 : mélange des deux solutions

Etape 2 :

Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis dans un bain d'huile à 60°C pendant 18 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Etape 3 :

La solution obtenue est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec l'eau distillée pour éventuellement éliminer les chlorures où le contrôle de degré de propreté du gel se fait par l'ajout des gouttes de solution de AgNO_3 (0.1M).



Figure II.4: Lavage de la solution obtenue

Etape 4 :

Le produit est séché à l'étuve à 70°C durant 16 h.

Etape 5 :

Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé en suite à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine rose.



Figure II.5 : Broyage du solide avec un mortier.

Etape 6 :

Par la suite, le solide est calciné dans un four à la température 600°C avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de 5°C/min. La figure (II.4) représente les HDLs préparés et calciné à 600°C.

II.2.3. Méthodes et techniques de caractérisations des HDLs

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur de solides ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des adsorbants.

Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques de caractérisation notre HDL Co-Al-HDL telles que : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) , diffraction des rayons X (DRX), détermination de pH_{pzc} , l'analyse granulométrique , taux d'humidité.

II.2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée ($\lambda=200\text{nm}$) et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Eq II.5)}$$

Où:

- + d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs.
- + λ : Longueur d'onde des rayons X.
- + θ : L'angle de diffraction.

II.2.3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface de HDL, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Les échantillons poudres peuvent être placés entre deux plaques d'un sel, comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soient aussi utilisés. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ sur un appareil de type « Perkin Elmer ».

II.2.3.3. Détermination pH_{pzc}

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de nitrate de calcium KNO_3 de concentration de 0.1 N est ajusté de 3 à 11 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N). Nous ajoutons à chaque 50 ml de KNO_3 dans des flacons, une masse de 0,1 g de la matrice Co-Al-HDL. Les solutions obtenues sont ensuite soumises en suite à une agitation pendant 30 min. Le pH_i de chaque solution obtenu est ajusté à la valeur soit: 3, 4, 5, 6, 7, 8, et 10. Le pH final est mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et la valeur de pH correspondant au point où $pH_f - pH_i = 0$ est prise comme étant le pH_{pzc} [39].



Figure II.6 : détermination de pH_{pzc}

II.2.3.4. Etude granulométrique

L'étude granulométrique a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide.

La distribution granulométrique des particules de Co-Al-HDL a été déterminée en utilisant une tamiseuse électrique. Ce dernier est composé d'une série de tamis d'un granulat et emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. La technique de la granulométrie tamiseur est basée sur le principe de vibration. En générale, cette technique permet d'étudier la granulométrie des particules dont la taille est comprise entre 32 et 100 μm plus le fond des tamis.

Le principe consiste à versé une masse ($m=5\text{g}$) de Co-Al-HDL en haut de la colonne de tamis en les classant de haut en bas dans l'ordre de mailles décroissantes celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant 10 minutes. Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit m_1 la masse de ce refus. Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Soit m_2 la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes. Ainsi le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé. Sans oublier de broser le tamis avec un pinceau pour amasser les grains bloqués dans les ouvertures des tamis. Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe fraction cumulée (%) en fonction de la taille des particules (μm).

II.2.3.5. Taux d'humidité et densité

- Un échantillon de Co-Al-HDL de masse (m) est pesé et mis dans l'étuve à 105 °C jusqu'à l'obtention de masse constante. La teneur en humidité est calculée par la formule

suivante :

$$T \% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad (\text{Eq II.6})$$

Où,

m_0 : masse initiale de Co-Al-HDL en poudre (g).

m_f : masse finale de Co-Al-HDL en (g).

- Un échantillon de Co-Al-HDL de masse (m) est pesé et mis dans une burette remplie d'un volume (V_i) et on calcule la densité : $\rho = m / (V_f - V_i)$

II.2.4. Choix du polluant

Le polluant a pour définition la plus souvent retenue: un altéragène biologique, physique ou chimique, et parfois dans certaines conditions, développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'environnement. En général, le polluant comme un contaminant d'un ou plusieurs compartiments des écosystèmes et/ou d'un organisme ou ayant une incidence sur l'écosystème, au-delà d'un seuil énorme.

Les nitrates sont en train de s'accumuler dans notre environnement et qu'ils constituent le premier maillon d'une chaîne de transformations biologiques et chimiques qui aboutit à la formation de composés toxiques dans notre organisme.

Notre alimentation quotidienne contient effectivement des quantités croissantes de nitrates et des micro-organismes présents dans notre salive les transforment en nitrites, composés toxiques et même mortels à haute dose pour le sang. On pense que ces mêmes nitrites peuvent ensuite réagir avec divers composés présents dans notre organisme ou dans notre alimentation et former des nitrosamines dont le pouvoir cancérigène. Alors il est d'autant important de circonscrire rapidement le phénomène de la pollution par les nitrates qu'ils apparaissent sous diverses formes dans notre alimentation.

Donc notre travail était fait pour étudier l'adsorption des nitrates dans une solution synthétique.

- **Généralités sur les nitrates**

Les nitrates sont, d'un point de vue chimique, des sels de l'acide nitrique. Ces sels sont caractérisés par la présence de l'ion de nitrates NO^{-3} , composé d'un atome d'azote et de trois atomes d'oxygène. Ils existent naturellement dans les sols et les eaux. Les ions nitrates se forment naturellement au cours du cycle de l'azote, notamment lorsque des matières organiques se décomposent, par l'action des bactéries du sol. L'azote organique se transforme par oxydation en composés ammoniacaux puis en nitrates. Les nitrates sont également fabriqués de manière industrielle, à partir de l'azote de l'air et de gaz naturel, car ce sont des engrais, très solubles dans l'eau, ils ne sont pas retenus par le sol et migrent vers les eaux superficielles et souterraines.

II.2.5. Méthode de dosage des nitrates

II.2.5.1. Préparation de la solution synthétique de nitrates

Toutes les solutions de nitrates sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 50mg.l^{-1} , à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

II.2.5.2. Dosage des nitrates par spectrophotomètre UV visible

Le nitrate est dosé par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriée λ_{max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du nitrate (220 nm) [40].

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution des nitrates.

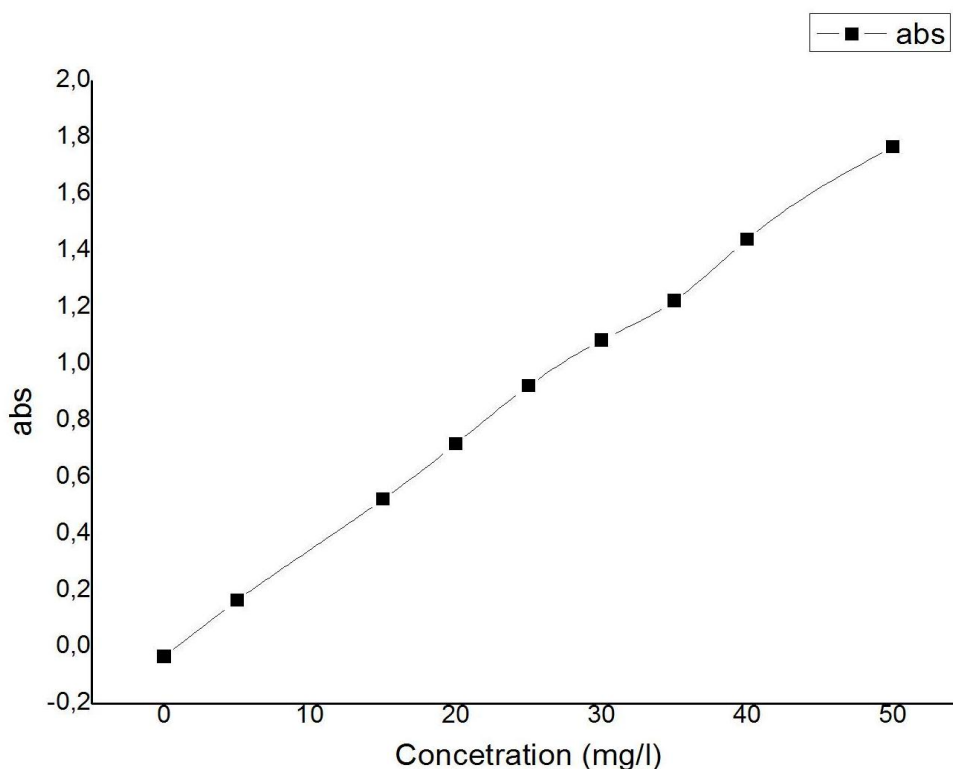


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration de la solution des nitrates.

II.2.6. Adsorption des nitrates par le Co-Al-HDL en batch

Dans ce qui suit, nous avons étudié l'adsorption de nitrate contenue dans la solution synthétique sur l'HDL Co-Al-HDL.

II.2.6.1. Effet du temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 ml fermés à bouchant, contenant tous les mêmes masses (m) de Co-Al-HDL aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes $V=100\text{ml}$ de solution à la même concentration initiale. L'ensemble est placé sous agitation, sur une table oscillante et à température ambiante.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalle de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée (220 nm).

La cinétique d'adsorption considérée est obtenue en calculant cette relation :

$$R(\%) = \frac{ABS_i - ABS_f}{ABS_i} * 100 \quad (\text{Eq II.7})$$

Avec:

ABS_i : absorbance initial

ABS_f : absorbance finale

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, le rendement d'élimination en fonction du temps.

II.2.6.2. Effet du pH

L'influence de pH de la solution sur l'adsorption est réalisée en faisant varier le pH de gamme (3.5.6.7.9.10). L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0.1N) ou d'hydroxyde de sodium(0.1N).

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, le rendement d'élimination en fonction du pH.

II.2.6.3. Effet de masse

Différents masses d'hydroxyde double lamellaire aux quelles sont mélangés les mêmes volumes $V=100\text{ml}$ de la solution avec pH fixe dans des flacons de 250 ml fermés à bouchant et couverts de papiers d'aluminium. L'ensemble est placé sous agitation. Les filtrats des différentes solutions sont analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 220 nm.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, rendement d'élimination en fonction de la masse.

II.2.7. Préparation des billes de matériaux composite

1 g du précurseur (HDL) est ajoutée à 100 ml d'eau distillé, cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène ; on a essayer 1,5 g et 3 g d'alginate de sodium puis on avais plus de sphérisationa 3 g alors on a pris 3 g d'alginate de sodium est ensuite ajouté progressivement dans cette suspension sous une agitation magnétique. Le mélange est ensuite introduit dans la solution de CaCl_2 (0,1 M) avec la méthode décrite précédemment afin de produire les billes composites. La Figure II.3 présente un exemple sur la synthèse des billes alginate/ferridyrite. Trois diamètres différents de billes HDL réticulées par Ca^{2+} ont été préparés en faisant varier le diamètre avec une ampoule puis une pipette (ou tueau) et le troisième a l'aide d'une seringue

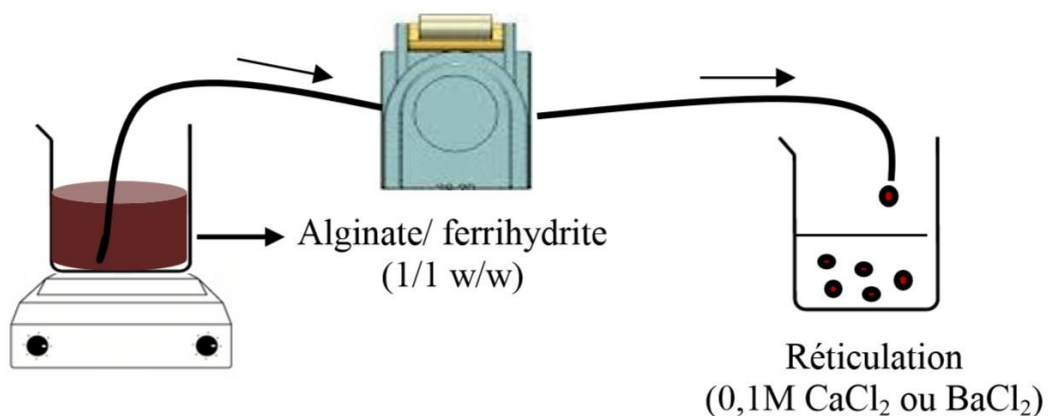


Figure II.8 : Dispositif de la synthèse des billes composite par extrusion [26].

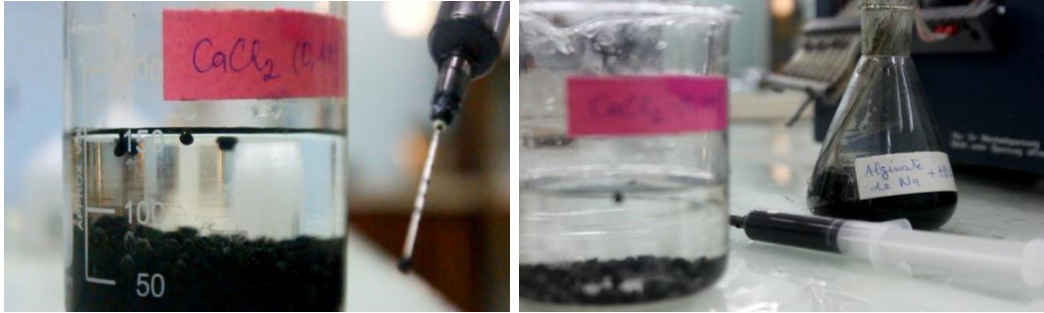


Figure II.9 : Gélification des billes d'alginate/HDL avec une seringue.

Après, on a refait la même expérience mais sans rajouter une masse d'HDL, on a fabriqué des billes d'alginate seules.



Figure II.10 : Des billes d'alginate gélifiées.

II.2.8. Caractérisation des billes

II.2.8.1. Taux de gonflement S (%)

Des échantillons de billes sont pesés et plongés dans l'eau distillée afin d'atteindre l'équilibre du gonflement de la bille pendant 48h. Le taux de gonflement est calculé par la formule suivante :

$$S(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (\text{Eq II.10})$$

m_0 = masse des billes à $t=0$ en g.

m_t = masse des billes à chaque t en g.

II.2.8.2. Taux d'humidité X (%)

Des échantillons de billes sont pesés et mis dans l'étuve sous vide à 100°C jusqu'à l'obtention de masses constantes. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$X(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100 \quad (\text{Eq II.11})$$

m_0 = masse initiale des billes humides en g.

m_f = masse finale des billes séchée en g.

II.2.8.3. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle (D) des billes gélifiées a été réalisée à l'aide d'une méthode de déplacement volumétrique.

La méthode déplacement volumétrique consiste à pesé une quantité (m) des billes gélifiées humides et placés dans un éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. l'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée, et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume. la densité moyenne a été déterminée à partir de trois expériences.

II.2.8.4. Diamètre et nombre des billes

- **Diamètre des capsules**

Par le procédé de gélification de gouttes nous avons obtenu des particules à l'échelle de millimètre (millicapsules ou millisphères), ces particules ont des tailles homogènes, on a produit 3 types de diamètres, le 1^{er} a l'aide d'une ampoule, le 2^{eme} c'était avec une pipette, et le dernier avec une seringue.

- Nombre de particules

Après les résultats du procédé de gélification de gouttes, nous avons compté le nombre de particules obtenues une par une, et nous avons fait deux essais pour chaque diamètre.

II.2.9. Adsorption des nitrates en colonne

L'adsorption des nitrates en dynamique est réalisée dans une colonne filtrante. la colonne utilisée est de forme cylindrique avec un diamètre interne de 2 cm. La solution est introduite en flux ascendant. la colonne est préalablement remplie de billes sur une hauteur (H), Les parties restantes sont complétées par des billes en verre. Le débit d'alimentation est réglé a l'aide d'une pompe péristaltique. les solutions sont récupérées périodiquement à la sortie de la colonne à l'aide d'un collecteur à des intervalles de temps constants. les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 220$ nm. La porosité du lit a été estimée par ajout d'eau dans la colonne contenant les billes, et le volume de l'eau ajouté est considéré comme le volume de pores (V_p). La porosité (V_p/V_T) est ensuite déterminée ($V_T =$ volume total du réacteur). Le montage expérimental utilisé est présenté sur la Figure (II.11) [26].

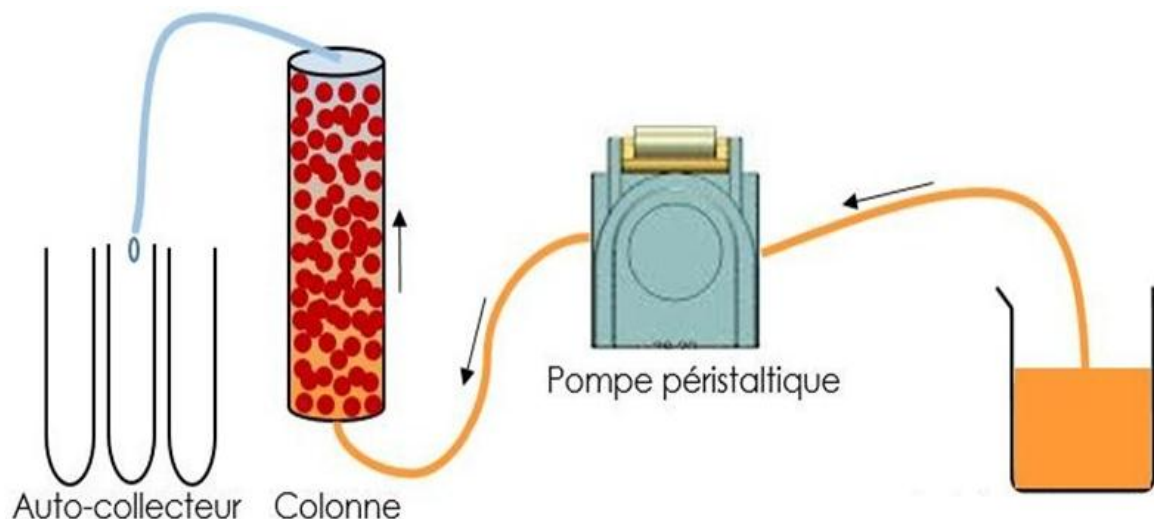


Figure II.11 : Montage expérimental de l'adsorption dynamique.

II.2.9.1. Effet de temps

Tout d'abord on va chercher l'intervalle de temps qu'on doit travailler sur lui, on a fixé tous les paramètres (la hauteur, le débit d'alimentation et le diamètre des billes), et on a collecté les solutions à la sortie de la colonne avec des grands intervalles de temps pour savoir à quel moment se trouve l'état d'équilibre.

II.2.9.2. Effet de diamètre des billes

Pour commencer on a gardé tous constants sauf le diamètre des billes, on a fabriqué 3 types de diamètres, pour chaque expérience on a changé de diamètre.

II.2.9.3. Effet de la hauteur de colonne

Pour varier la hauteur de la colonne, on l'a remplie d'une hauteur de 20 puis 30 et après 40 cm, et on a complété les parties restantes avec des billes en verre. On a maintenu le débit d'alimentation et le diamètre de billes constants pendant toute la durée de l'expérience, et on a récupéré périodiquement les solutions à la sortie.

II.2.9.4. Effet de débit d'alimentation

Cette fois on gardé l'hauteur de la colonne et le diamètre fixe et on a varié les débits d'alimentation avec la pompe péristaltique. Les débits d'alimentation (Q) choisis sont 0,015 ; 0,025 et 0,05 L.h⁻¹, soit une vitesse (v) de 0,03 ; 0,05 et 0,1 m.h⁻¹, soit une vitesse (v) de 0,03 ; 0,05 et 0,1 m.h⁻¹. Et à l'aide d'un collecteur on a récupéré les solutions à la sortie pour des intervalles de temps constants.

II.2.9.5. Comparaison avec les billes d'alginate

À la fin, on a utilisé les billes d'alginate pour faire la comparaison avec les billes d'alginate/HDL qu'on a étudié.

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie concernant l'étude des HDL préparés : la caractérisation ainsi que le rendement d'HDL sur l'adsorption du nitrates. et la deuxième partie concernant l'étude des billes HDL/alginates préparé : les caractérisations telles que le diamètre, la densité et l'humidité sont considérées comme des paramètres significatifs de la structure et le rendement sur l'adsorption des nitrates.

III.1. Caractérisation physico-chimique du Co-Al-HDL

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X «DRX»

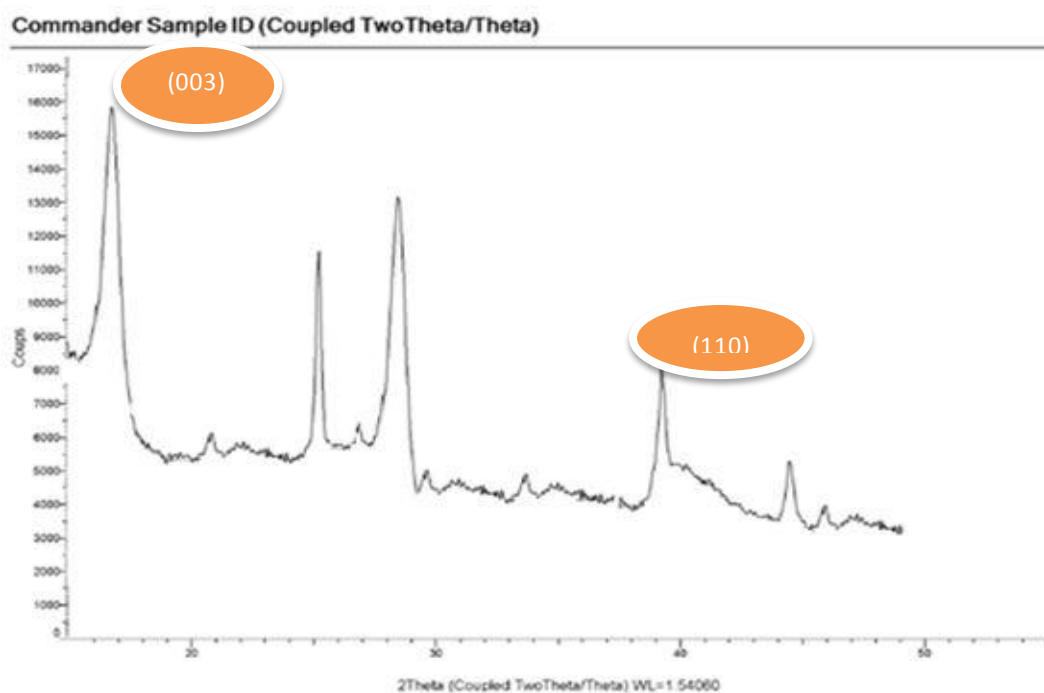


Figure III.1 : Diffractogrammes DRX de solides Co-Al-HDL

Le diffractogramme de RX de l'hydrotalcite synthétisée est représenté par la figure (III.1) et montre que l'allure est tout à fait caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans ces composés à structure lamellaire [41].

La distance inter réticulaire $d(003)$ correspond à la distance inter feuillet, alors que la distance inter réticulaire $d(110)$ représente la moitié de la distance métal-métal dans les feuillets. Les paramètres de la maille hexagonale peuvent être aisément calculés :

$a=2d(110)=3.06 \text{ \AA}$ et $c= 3d(003)=22.51 \text{ \AA}$ et sont en bon accord avec ceux retrouvés dans la littérature [42].

Ce diffractogramme de [Co-Al-600] montre que le traitement thermique de la phase carbonatée entraîne la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, en raison probablement d'une déshydroxylation du système et le dégagement des vapeurs des molécules H₂O ainsi que des anions CO₃ [41].

III.1.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

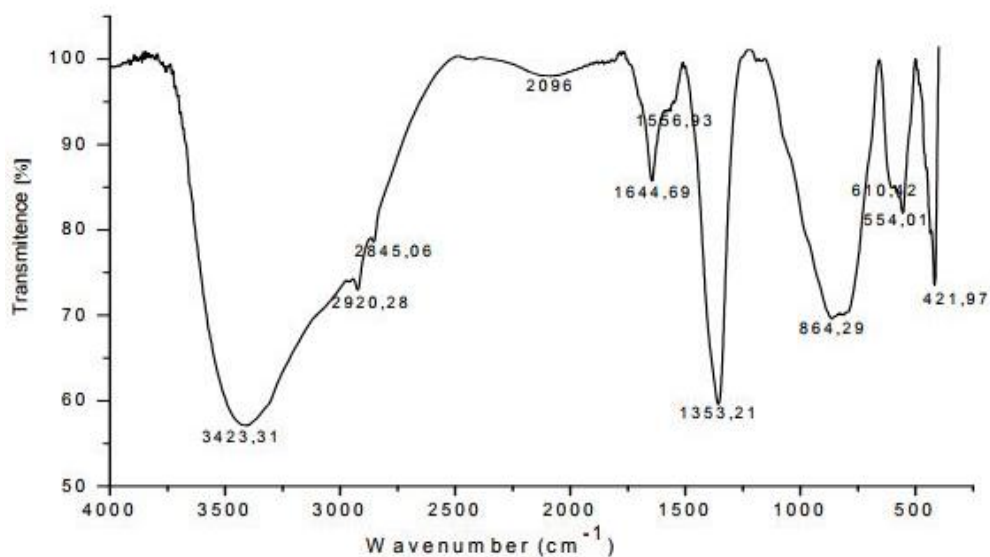


Figure III.2 : Spectres infrarouges de [Co-Al-600] avec R=2

Tableau III.1 : Les fréquences de vibration infrarouge des liaisons de Co-Al-HDL.

Co-Al-HDL	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)
calciné	OH	CO ₃ ⁻²	M-O	O-M-O
	3423.31	1353.21	610.42	421.97
	1644.96	864	554.01	

Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- Une bande apparaît vers, 3423cm⁻¹, pour les phases [Co-Al-600], une bande large et intense correspondant à l'eau interlamellaire et adsorbée ou à la vibration des groupements OH participant à des liaisons hydrogène. En effet, plus cette bande est large et plus le nombre de liaisons hydrogène est grand et ceci est le résultat de liens entre les carbonates interlamellaires, les molécules d'eau et les OH structuraux, un comportement similaire a été mis en évidence par Hernandez-Moreno et autres [43].

- Une autre bande apparaît aux environs de, 1644 cm^{-1} pour la phase [Co-Al-600]. Il s'agit d'une bande d'absorption associée à la vibration de déformation des molécules d'eau de couche intercalaire.
- Une bande plutôt fine à, 1353 cm^{-1} pour [Co-Al-600] due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonates des couches intercalaires, on peut citer d'autres bandes d'intensité plus faible et localisées à 2359 cm^{-1} avec un épaulement à 848 cm^{-1} pour la phase [Co-Al-600], d'autre bande plus intense due également au mode de vibration des ions carbonates apparue à 864 cm^{-1} [44].
- On remarque aussi une multitude de bandes apparaissant entre 450 cm^{-1} à 700 cm^{-1} pour la phase correspondante à des fréquences d'élongation des liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire comme : Co-OH, Al-OH et Al-OH et OH-Al-Co-OH.
- Le spectre IR de la phase carbonatée, puis calcinée à 500 °C [Co-Al-600], montre que la bande de vibration des molécules (H_2O) a pratiquement disparu et l'intensité de la bande de vibration des groupements OH semble décroître.
- Cependant la bande d'adsorption située à 1353 cm^{-1} correspondant aux anions CO_3 est toujours présente.
suggère que des ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains des matériaux calcinés, la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique lors de l'étape de séchage à l'air libre [44, 45].

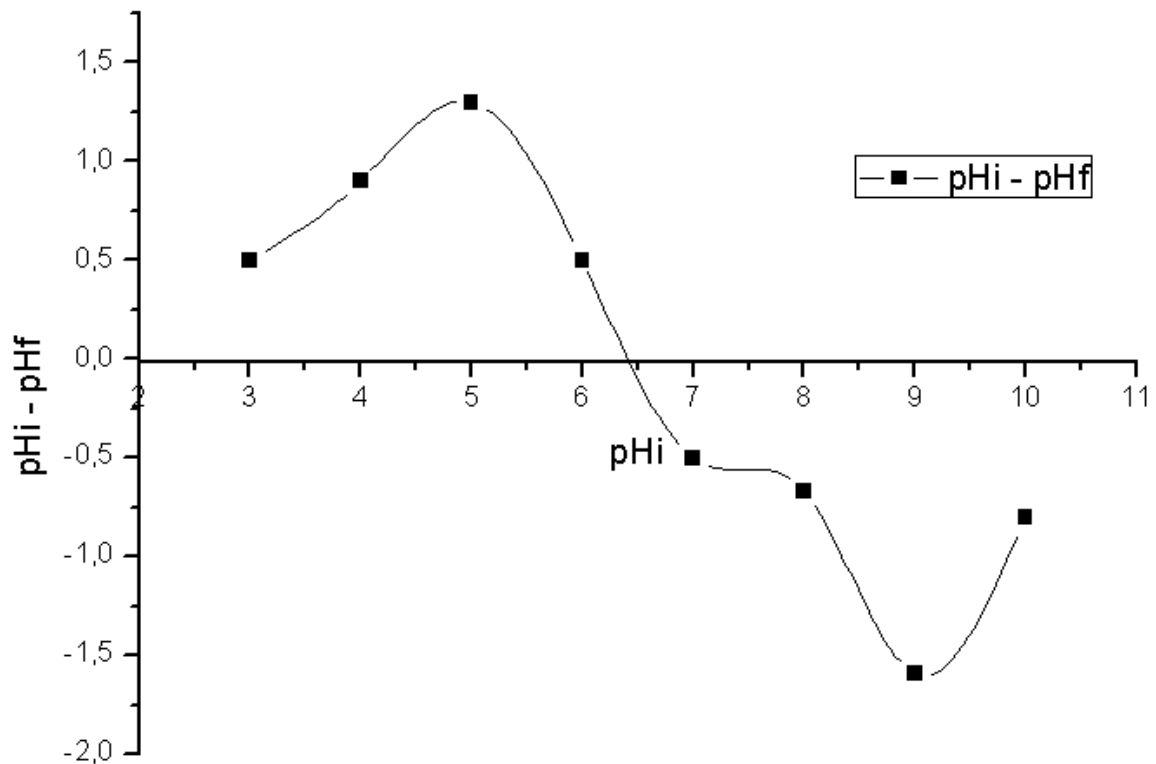
III.1.3. Point de charge nulle (PZC)

Figure III.3 : Courbe montrant l'évolution de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction du pH_i pour Co-Al-HDL.

La figure III.3 montre l'évolution de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction du pH_i de solution correspondante aux HDL préparé. Elle est été obtenue comme décrit dans la partie matérielle et méthodes. Le principe de calcul de la méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où pH_i est nulle. Le point où $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ est pris comme étant que le pH_{PZC} .

$$\text{pH}(\text{PZC}) = 6,5$$

Nous constatons alors que l'HDL présente une surface non chargée. Par contre, pour des valeurs de pH supérieure à celle de PZC, la surface du matériau est chargée négativement, alors qu'elle est positive aux pH inférieurs à PZC.

III.1.4. Analyse granulométrique

Tableau III.2 : Résultats de l'analyse granulométrique.

Ouverture du tamis	Classe $d_{\min} < d < d_{\max}$	diamètre moyen (μm)	masse (g) retenu	Fréquence cumulé (%)	Fréquence retenu (%)
1 mm	$1000 < d$	0	0.1265	1.265	1.265
800 μm	$800 < d < 1000$	900	0.2029	3.294	2.029
630 μm	$630 < d < 800$	715	0.2196	5.49	2.196
500 μm	$500 < d < 630$	565	1.1528	17.018	11.528
400 μm	$400 < d < 500$	450	1.6510	33.528	16.510
200 μm	$200 < d < 400$	300	2.0926	54.454	20.926
100 μm	$100 < d < 200$	150	2.1932	76.386	21.932
Fond	$d < 100$	0	2.2010	98.396	22.01

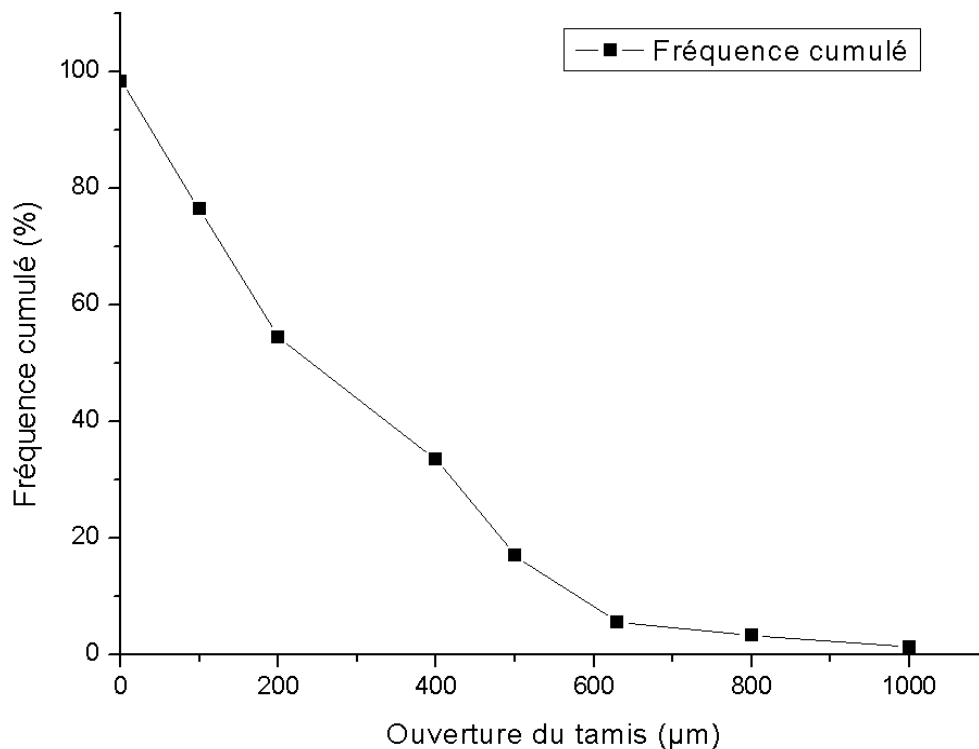


Figure III.4 : Courbe montrant la distribution des tailles de Co-Al-HDL.

La distribution des tailles de Co-Al-HDL est déterminée par l'utilisation d'un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes. Les résultats obtenus indiqués sur la Figure III.4 montrent bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille des particules comprise entre 50 et 900 μm . Le diamètre moyen des particules de Co-Al-HDL est 250 μm .

III.1.5. Taux d'humidité

- La quantité d'eau présentée dans notre HDL Al-Co a été déterminée.

$$m_0 = 1 \text{ g}$$

$$m_f = 0.89 \text{ g}$$

$$H = (m_0 - m_f) / 100$$

$$H = 11 \%$$

Le taux d'humidité est de 11%

III.1.6. Mesure de la densité

- Dans notre cas la masse volumique de Co-Al-HDL a été calculée à partir de la masse et le volume.

$$m = 1 \text{ g}$$

$$V_f - V_i = 0.75 \text{ cm}^3$$

$$\rho = m / (V_f - V_i)$$

$$\rho = 1.33 \text{ g/cm}^3$$

La densité de notre HDL est de 1.33 g/cm^3

III.2. Etude de l'adsorption en batch des nitrates sur le Co-Al-HDL

III.2.1. Effet du temps de contact

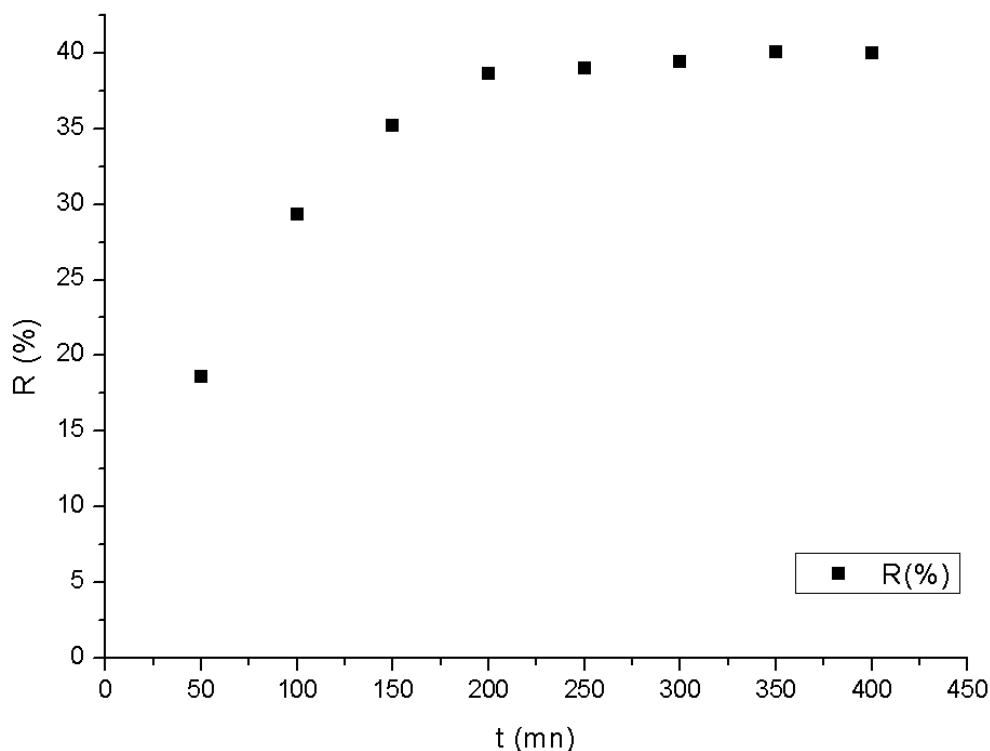


Figure III.5 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction du temps.

La figure III.5 représente les rendements d'élimination des nitrates par Co-Al-HDL en fonction du temps. L'analyse des nitrates est effectuée par UV-Visible à 220nm (voir Annexe III).

Nous remarquons, d'après les résultats obtenus, que la cinétique d'adsorption des nitrates sur l'adsorbant Co-Al-HDL est assez rapide. L'équilibre est atteint au bout de 200 min environ. Les rendements d'élimination le plus élevé est de 38%.

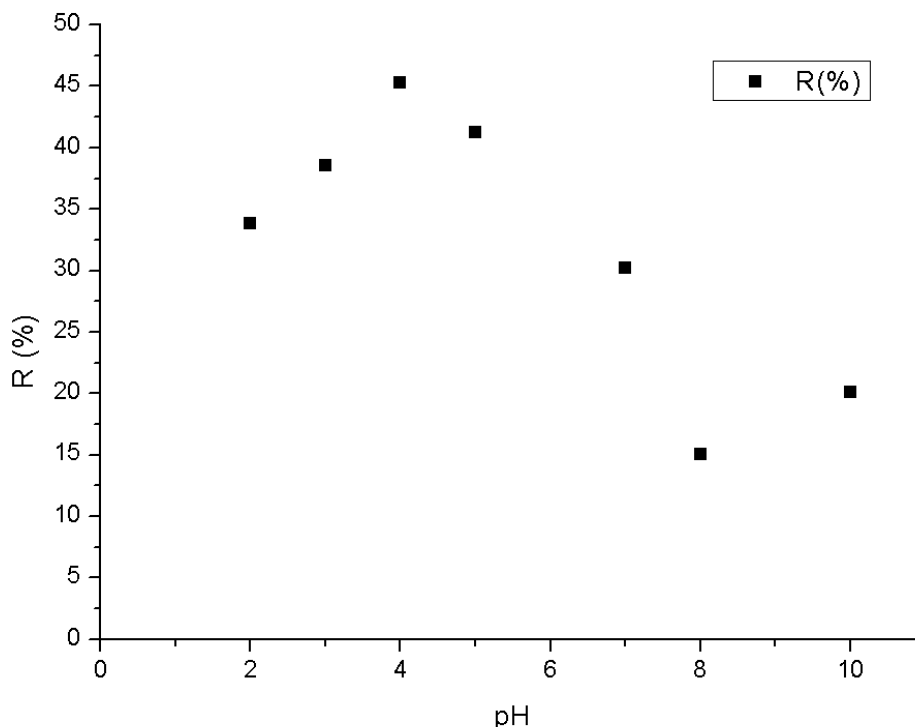
III.2.2. Effet du pH

Figure III.6 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction de pH.

Nous remarquons que le pH influe d'une manière significative sur la quantité adsorbée. Le rendement augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un maximum au pH=4 qui représente le même pH de la solution synthétique des nitrates.

Donc le même pH de la solution a été pris en considération comme pH optimal.

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la rétention du nitrates aux pH acides, par l'ajout des ions H^+ , pour baisser le pH, qui entraîne la neutralisation des ions OH^- libérés par la structure des HDLs, ceci favorise l'adsorption de nitrates en milieu acide.

Une diminution de rendement d'élimination est remarquée aux pH plus élevés puisque il y a une diminution des ions H^+ et apparition des ions OH^- libérés par la structure de l'adsorbant ce qui défavorise l'adsorption en milieu basique.

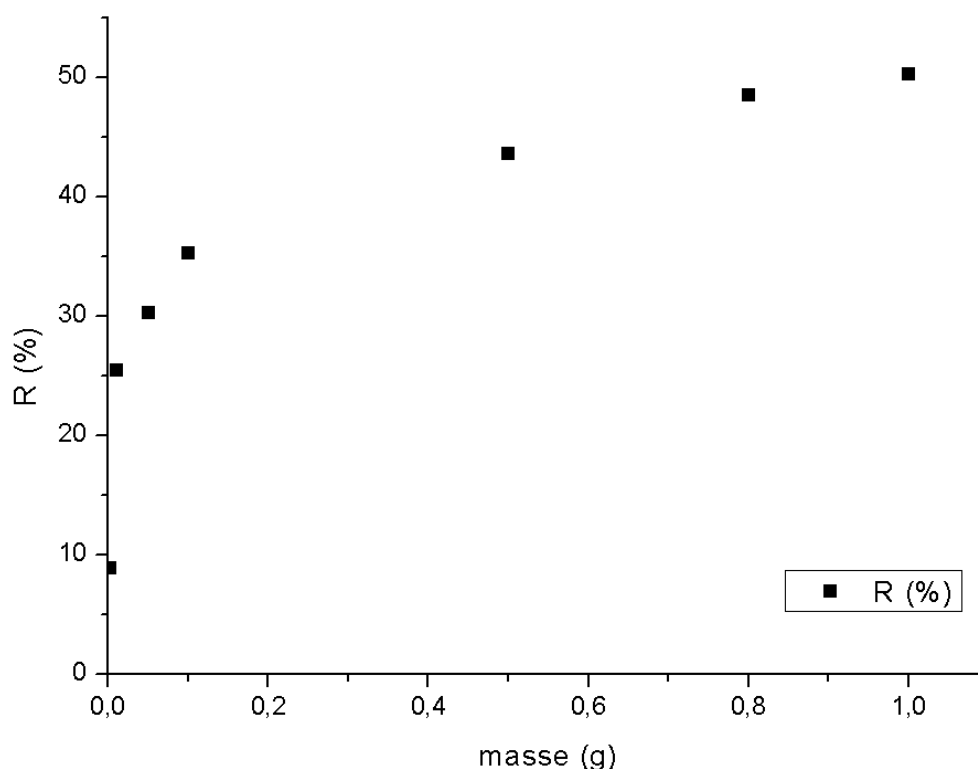
III.2.3. Effet de masse

Figure III.7 : Rendement d'élimination des nitrates par le Co-Al-HDL en fonction de la masse.

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la masse.

En effet, le rendement d'élimination atteint 25,45 % et 48,56 % par notre HDL Co-Al-HDL, lorsque la masse varie de 0,01 jusqu'à 0,8 g. Une augmentation jusqu'à 1 g n'a aucun effet sur l'augmentation de la rétention des nitrates et un palier est observé.

Et enfin, une masse de 0,8 g est considérée comme suffisante pour atteindre la meilleure rétention des nitrates par notre HDL synthétisés qui présente pratiquement le même efficacité d'adsorption vis-à-vis les nitrates.

III.2.4. La cinétique d'adsorption

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption des nitrates à une concentration initiale de 50 mg.l^{-1} et avec une masse de $0,8 \text{ g}$ de Co-Al-HDL au $\text{pH}=4$. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure (III.8).

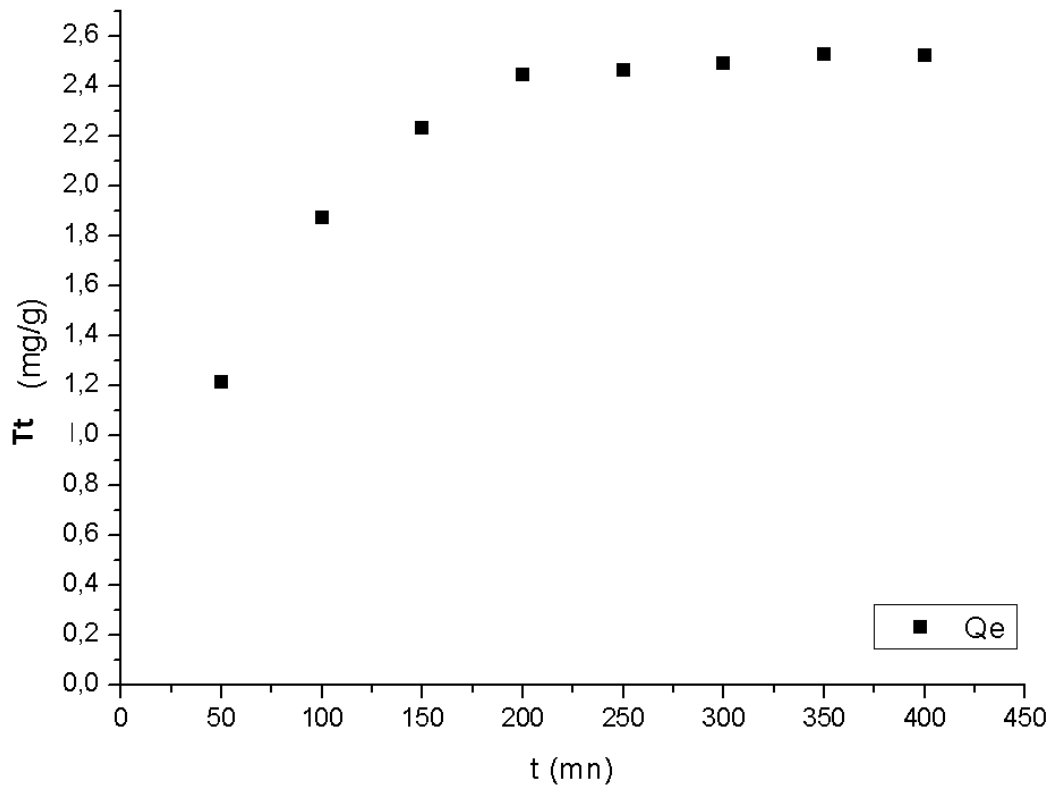


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL.

L'examen de cette courbe montre que la quantité adsorbée augmente au début jusqu'à 200 mn , où elle se stabilise.

Un temps de 200 minutes a été jugé suffisant pour que l'adsorption des nitrates dans la solution synthétique sur Co-Al-HDL atteigne un état de pseudo-équilibre avec un rendement d'élimination correspondant de 38% .

III.2.4.1. Modélisation de la cinétique

Nous avons modélisé par l'emploi de l'équation de pseudo ordre 1 et 2 les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des nitrates en solution synthétique sur Co-Al-HDL, les résultats sont respectivement sur les figures III.9 et III.10.

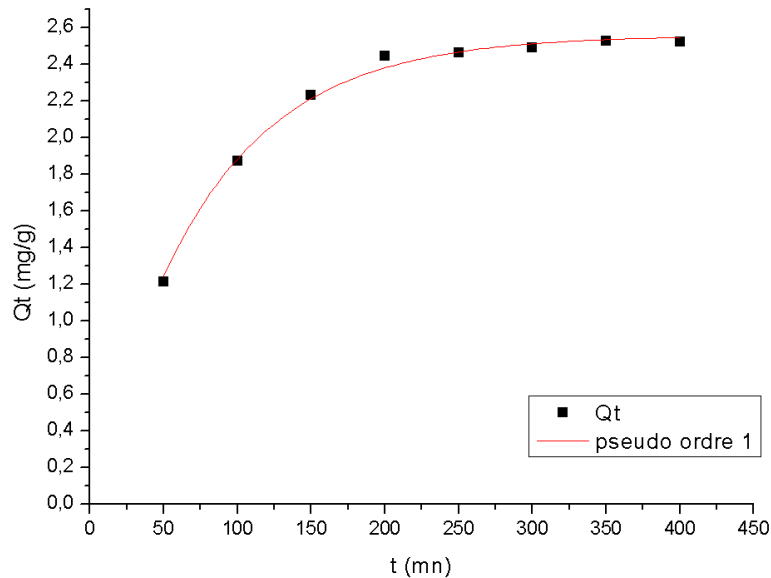


Figure III.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL selon le modèle pseudo d'ordre 1.

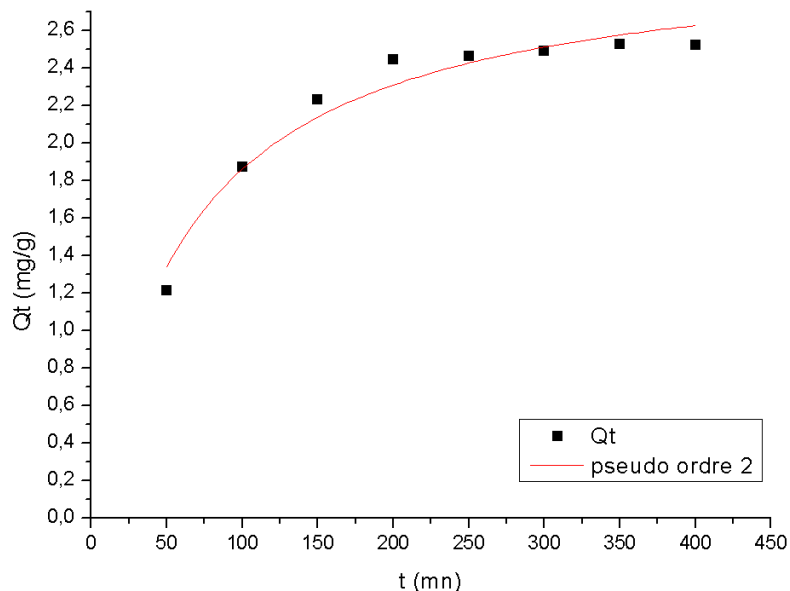


Figure III.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL selon le modèle pseudo d'ordre 2.

Tableau III.3 : Paramètres des modèles pseudo ordre 1 et 2.

	Q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
pseudo-ordre1	2.558	0,013	0,994
pseudo-ordre2	3	0,002	0,955

D'après le tableau III.3, nous avons remarqué que les constantes de vitesse sont faibles (0,013 et 0,002 min⁻¹), et les quantités adsorbées à l'équilibre sont respectivement de 2.558 et 3 mg.g⁻¹ selon le modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre, alors que les coefficients de corrélation du modèle de pseudo-premier ordre est plus élevé que celui du modèle de pseudo-deuxième ordre (0.994 > 0.955). Pour cette raison, nous avons choisi le modèle du pseudo-premier ordre pour décrire mieux la cinétique d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL.

III.2.5. Isotherme d'adsorption

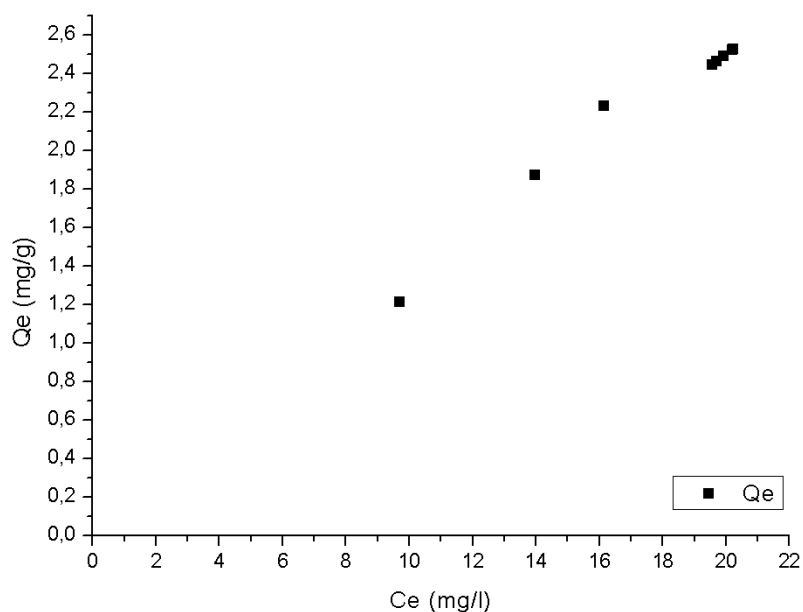


Figure III.11 : Isotherme d'adsorptions des nitrates sur Co-Al-HDL

L'isotherme d'adsorption des nitrates sur Co-Al-HDL montre qu'au fur et à mesure la concentration augmente, les quantités adsorbées augmentent jusqu'à atteindre une capacité maximale d'absorption égale à 17.59 mg.g⁻¹.

En se référant à la classification de Giles et al [46], ces isothermes correspondent à celles de type L.

III.2.5.1. Modélisation de l'isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé par l'emploi des équations de Langmuir et Freundlich les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption des nitrates en solution synthétique sur Co-Al-HDL, les résultats sont respectivement sur les figures III.12 et III.13.

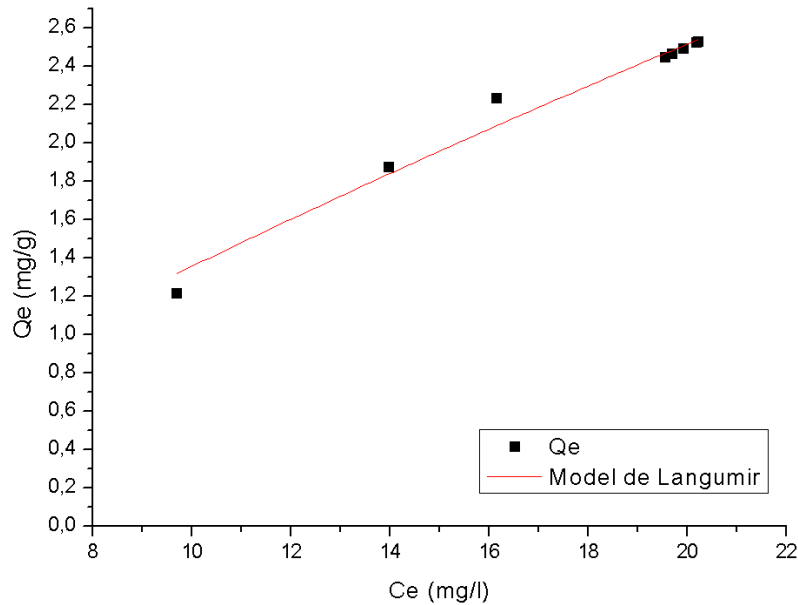


Figure III.12 : Modélisation de l'isothermes d'adsorption par l'emploi de modèle de Langmuir.

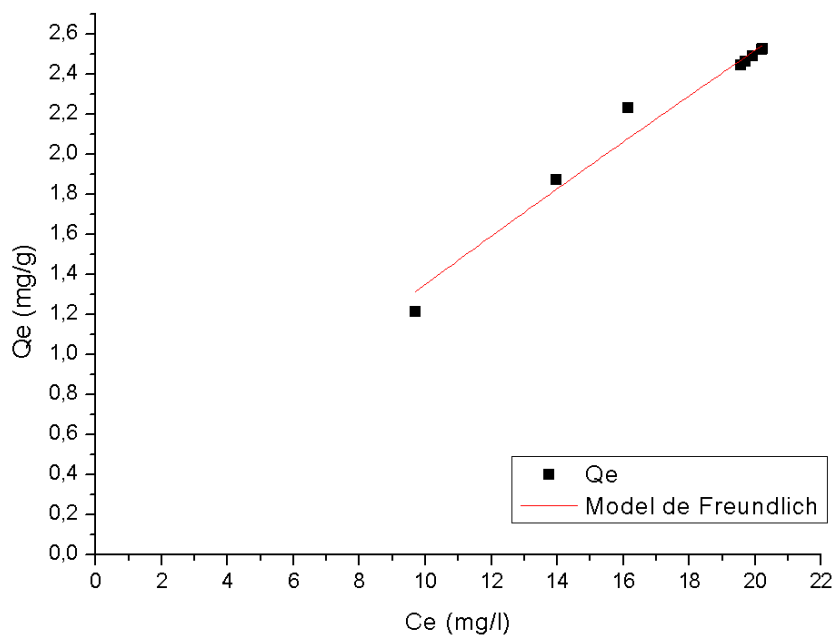


Figure III.13 : Modélisation de l'isothermes d'adsorption par l'emploi de modèle de Freundlich.

Tableau III.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Freundlich	$K(\text{mg}^{1/n}\text{L}^n\text{g}^{-1})$	1/n	R^2
	0,16991	0,90027	0,906
Modèle de Langmuir	$Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$	$K(\text{L.g}^{-1})$	R^2
	17,59791	0,00834	0,97367

Les deux modèles nous ont amené à sélectionner le plus représentatif et qui se caractérise par les meilleurs coefficients de corrélation (R^2). Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

D'après de Tableau III.4, il est clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 des deux modèles Langmuir et Freundlich sont différentes $0,906 \neq 0,97367$. Visiblement, c'est le modèle de Langmuir qui semble s'approcher des résultats expérimentaux puisqu'il a le plus grand coefficient de corrélation R^2 , et c'est celui le proche de 1.

III.3. Caractérisation des billes gélifiées

III.3.1. Nombre de particules

Le nombre de particules était dans les environs de 200 particules pour le « d=1mm », alors que pour les autres diamètres (3 et 4 mm) ne dépassent pas les 100 particules

III.3.2. Résultats de la Caractérisation des billes gélifiées

Le tableau III.5 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité, taux d'humidité et taux de gonflement.

Tableau III.5 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.

Billes	Diamètre (mm)	X % (taux d'humidité)	S% (taux de gonflement)	d (g/cm ³)
AS (d1)	3±0,5	95,5%	96,7%	1,017
AS(d2)	2.5±0,2	94,1%	92,9%	1,022
AS(d3)	1±0,3	93,4%	91,19%	1,024
AS(d'1)/HDL	4±0,5	92,1%	92,79%	1,028
AS(d'2)/HDL	3±0,2	91,3%	91,23%	1,034
AS(d'3)/HDL	1±0,1	90,2	90,8%	1.057

On remarque d'après les résultats illustrés dans le tableau III.5 que la densité de toutes les billes est supérieure à celle de l'eau (0.998 g/cm³), ce qui permet de dire que les billes ne flottent pas mais décantent [46].

On remarque aussi que le taux de gonflement des billes reste plus au moins constant. Le taux d'humidité des billes d'alginate varie de 90 à 95% et les faibles taux sont obtenus pour les billes AS (d3)/HDL et AS (d2)/HDL.

La présence de macroporosités et la présence de l'Hydroxyde Double Lamellaire augmente le diamètre des billes. Cela peut être expliqué par une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate avant réticulation. La solution étant plus visqueuse en présence d'HDL, la goutte met alors une durée plus longue pour se décrocher du tube et est donc plus grosse [26].

L'augmentation du diamètre avec la macroporosité peut s'expliquer par le même principe, la présence du CaCO₃ augmente la viscosité de la solution d'alginate. De plus, la réaction du carbonate en milieu acide forme du CO₂ gazeux dans les billes, ce qui doit participer également à l'augmentation du diamètre. Cette variation du diamètre des billes a également été observée par Ely (2010) [46].

Les résultats montrent que le taux d'humidité des billes diminue avec la présence de l'Hydroxyde Double Lamellaire. En effet, étant présent à une même concentration que l'alginate, l'HDL constitue environ la moitié de la masse sèche des billes composites. Cela entraîne une augmentation de la densité des billes et par conséquent une diminution de la quantité d'eau contenue dans les billes. Ces mêmes observations ont été rapportées par Ely (2010) [46]. Par contre, la macroporosité augmente légèrement le taux d'humidité des billes, probablement par le fait que la quantité d'eau présente dans la bille augmente avec la présence de pores. Le diamètre des billes a aussi un effet sur le taux d'humidité, l'augmentation du diamètre des billes augmente le taux d'humidité.

III.4. Etude de l'adsorption en colonne

Dans les chapitres précédents, l'ensemble du travail a été mené en réacteur batch et il apparaissait important d'évaluer les possibilités de mise en œuvre en réacteur continu dans le cadre d'un usage plus généralisé.

Différents facteurs sont susceptibles de modifier les réactions dans un système ouvert et notamment la vitesse de percolation et diamètre des billes. La hauteur de garnissage peut également entraîner un changement de comportement hydrodynamique du filtre.

III.4.1. Effet de temps de contact

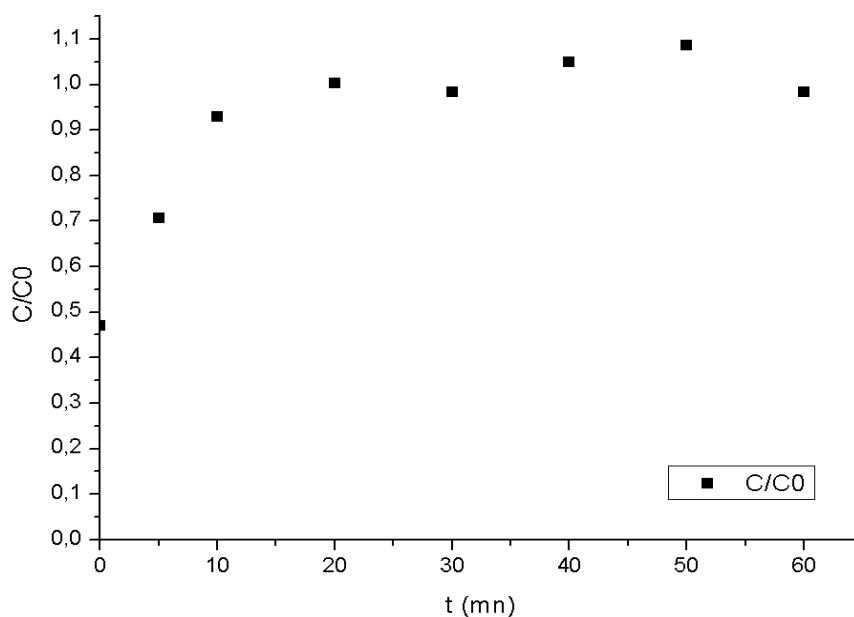


Figure III.14 : Courbe d'adsorption des nitrates par les billes d'HDL/alginate en fonction du temps en colonne.

Pour le temps de saturation de l'adsorption des nitrates sur les billes d'alginate, nous avons fait ce premier essai sur notre solution synthétique de $C_0=50\text{mg/l}$ en fixant les 3 paramètres (la hauteur à 30 cm , le débit $0,2\text{ l.h}^{-1}$ et le diamètre 3mm) et nous avons fait l'expérience sur un grand intervalle de temps et nous avons choisi de varier le temps comme suit : 0 , 5 , 10 , 20 , 30 , 40 , 50 , 60mm.

Nous avons obtenu une courbe qui atteint l'équilibre entre 10 et 30mn, Donc nous allons étudier l'influence des 3 paramètres (hauteur, débit, diamètre) sur cet intervalle [0 - 30mn].

III.4.2. Effet de diamètre des billes HDL/alginate sur l'adsorption des nitrates

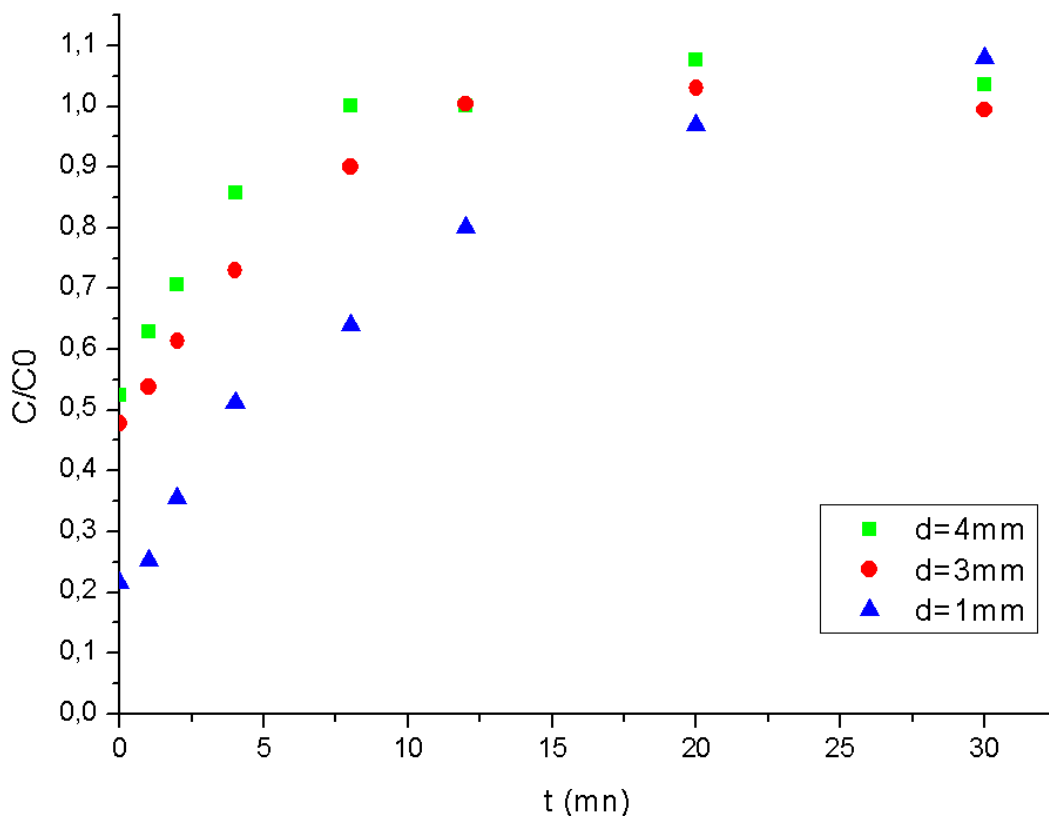


Figure III.15 : Effet de diamètre des billes HDL/alginate sur les courbes d'adsorption des nitrates en fonction du temps sur colonne.

Les courbes de percées obtenues à des diamètres de 4, 3 et 1 mm sont illustrées dans la figure avec les conditions suivantes :

- Hauteur du lit de 30 cm.
- Débit d'alimentation $0,2\text{ l.h}^{-1}$.

On observe de les courbes de percées une augmentation de l'adsorption des nitrates avec la diminution du diamètre des billes d'HDL/alginate, le temps de percé (t_p) n'apparaît pas sur les courbes et le temps d'épuisement varie de 8 à 20 mn, alors on peut dire que plus le diamètre est petit plus nous avons une bonne adsorption.

III.4.3. Effet de la hauteur du lit

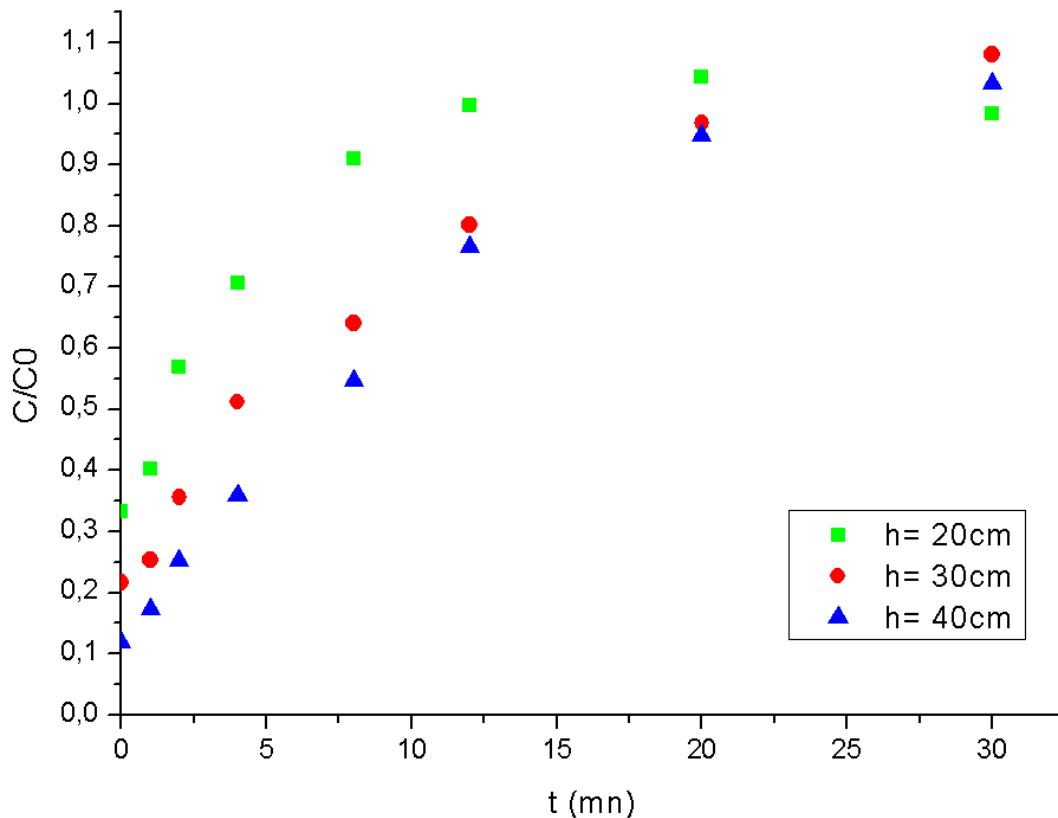


Figure III.16: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percées des nitrates(en colonne).

L'adsorption a été réalisée avec les conditions suivantes :

- Débit d'alimentation constant de $0,2 \text{ l.h}^{-1}$.
- Diamètre de billes d'HDL/alginate de 1mm.

L'évolution de la concentration en sortie du réacteur en fonction du temps pour chaque hauteur (20 ; 30 et 40cm) est illustrée dans la Figure III.16. En comparant les courbes de percée obtenues, nous observons d'une manière logique une augmentation de la durée de fonctionnement du réacteur avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour chaque hauteur de lit, la colonne perce dès le début de l'expérience car la cinétique d'adsorption très lente ne permet pas d'épuiser le fluide. Le temps d'épuisement augmente avec la hauteur du lit, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne.

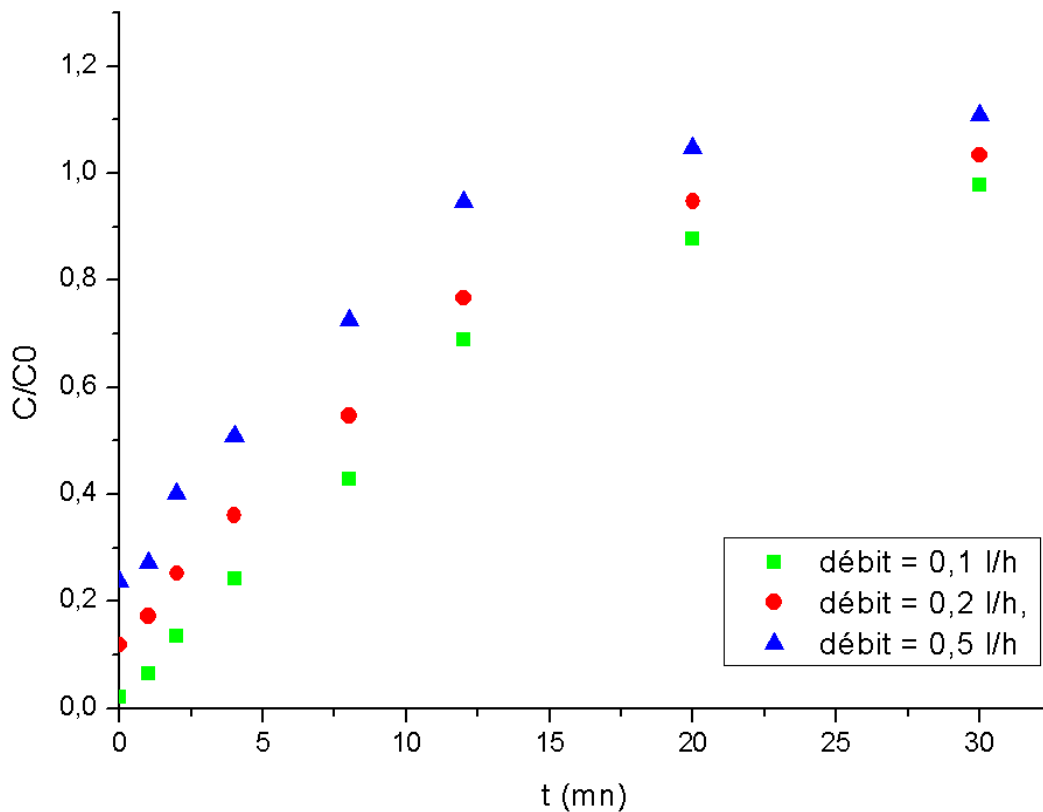
III.4.4. Effet de débit d'alimentation

Figure III.17 : Effet de débit d'alimentation sur les courbes de percées des nitrates.

Le débit d'alimentation est un paramètre important qui modifie les performances du lit. Dans cette expérimentation, l'effet du débit d'alimentation a été examiné dans les conditions suivantes :

- Débit d'alimentation : $0,1 \text{ l.h}^{-1}$, $0,2 \text{ l.h}^{-1}$ et $0,5 \text{ l.h}^{-1}$
- Hauteur du lit : 40 cm

Les courbes de percée sont représentées graphiquement sur la figure III.17. Afin de mieux observer l'influence du débit d'alimentation. Comme précédemment, les colonnes percent dès le début de l'alimentation et pour un faible débit ($0,1 \text{ l.h}^{-1}$) on peut observer le temps de percé a une minute et une saturation jusqu'a 30 mn, alors que pour les autres débits, le temps de percé ne peut pas être indiqué et le temps d'épuisement est plus rapide (15 et 25 mn respectivement pour un débit de $0,5$ et $0,2 \text{ l.h}^{-1}$). Les résultats montrent clairement que pour un débit d'alimentation important, la pente des fronts d'adsorption est importante avec une saturation rapide des colonnes.

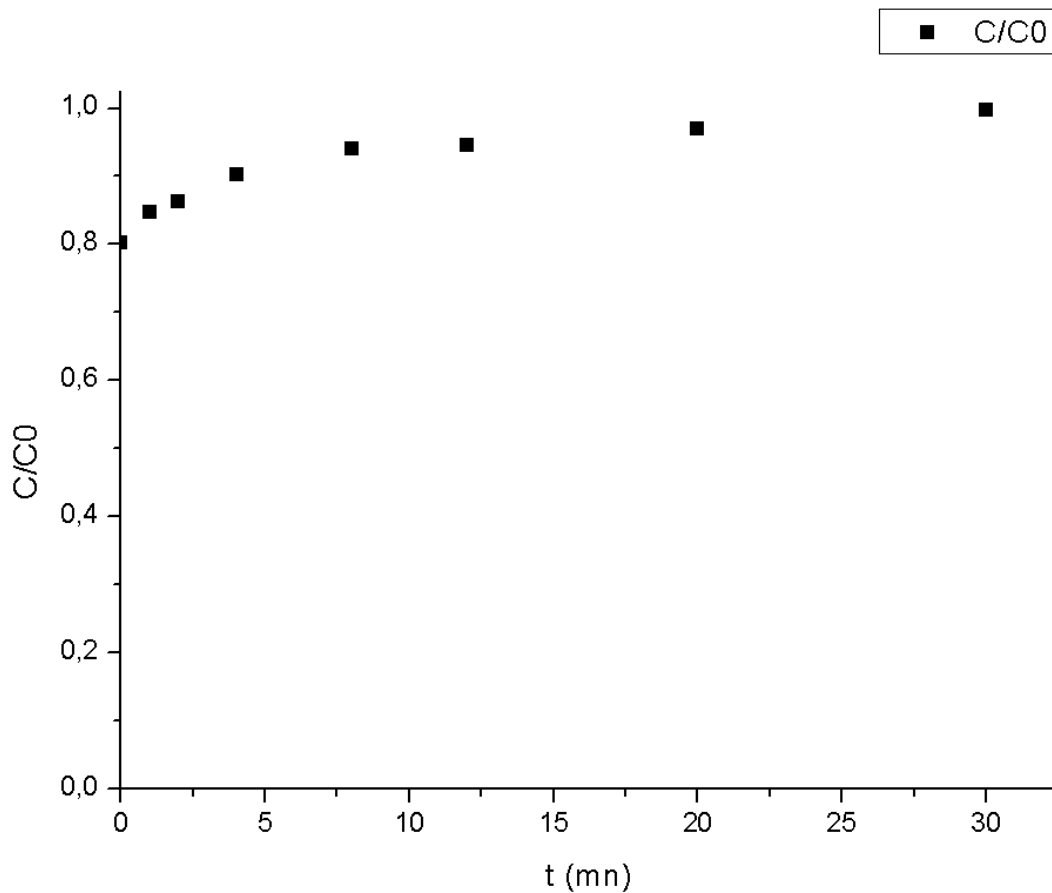
III.4.5. Adsorption des nitrates sur les billes d'alginate

Figure III.18 : Courbe d'adsorption des nitrates sur les billes d'alginate en fonction du temps sur colonne.

La courbe d'adsorption des nitrates sur les billes d'alginate montre une saturation progressive de l'adsorbat jusqu'à la formation du palier, mais il y a une différence entre cette courbe et celle d'adsorption des nitrates sur les billes d'HDL/alginate, cette différence c'est bien la pente, pour les billes HDL/alginate elles sont très importante par rapport à celle des bille d'alginate, ce qui signifie une capacité d'adsorption plus grande pour les billes HDL/alginate.

III.4.6. Modélisation des courbes de percées

Le choix des modèles mathématiques est souvent basé sur l'équation cinétique et l'isotherme d'adsorption en batch. Le modèle de Thomas utilisé dans cette modélisation suppose une cinétique du second ordre et un modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption [47].

Les figures (III.19-21) montrent la modélisation des courbes de percées avec le modèle de Thomas.

L'application de ce modèle nous permet d'accéder à la constante de Thomas K_{th} et à la capacité d'adsorption (q_0). Les différents paramètres obtenus lors de la modélisation des courbes précédentes sont rassemblés dans le Tableau III.6.

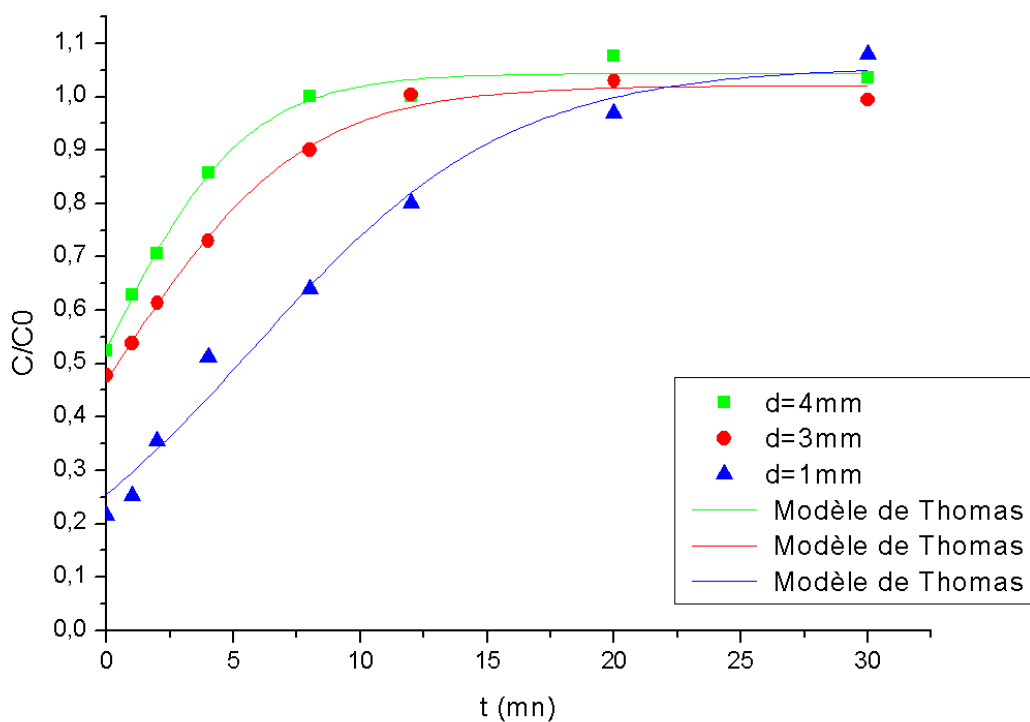


Figure III.19 : Modélisation des courbes de percée avec le modèle de Thomas sur l'effet de diamètre

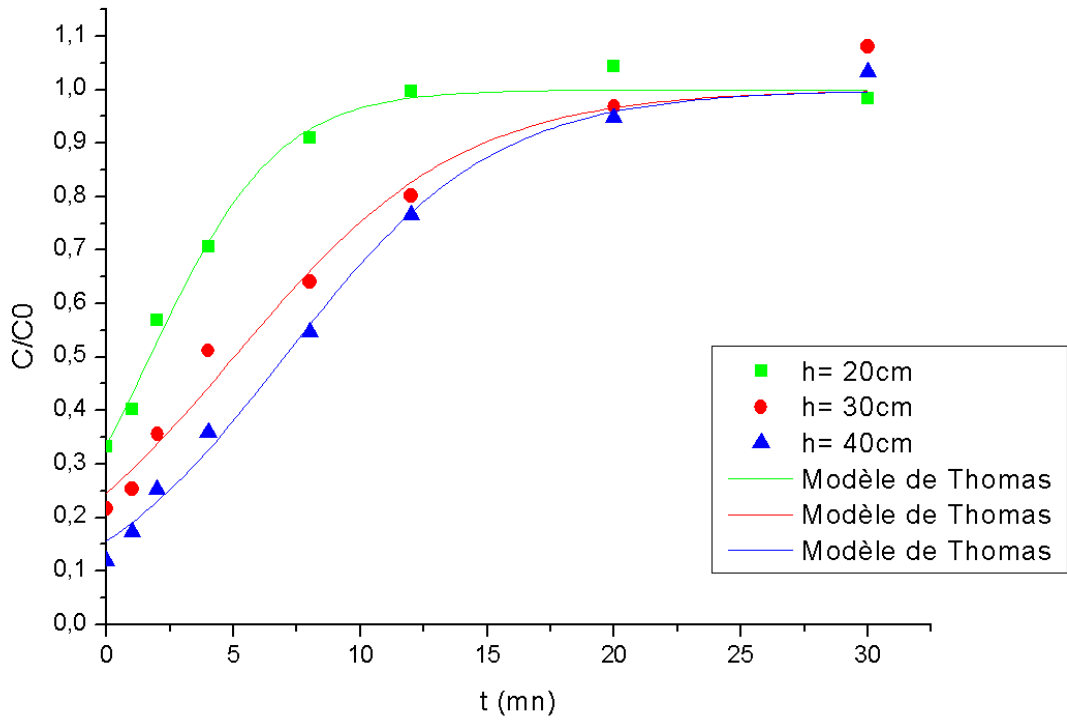


Figure III.20 : Modélisation des courbes de percé avec le modèle de Thomas sur l'effet de hauteur

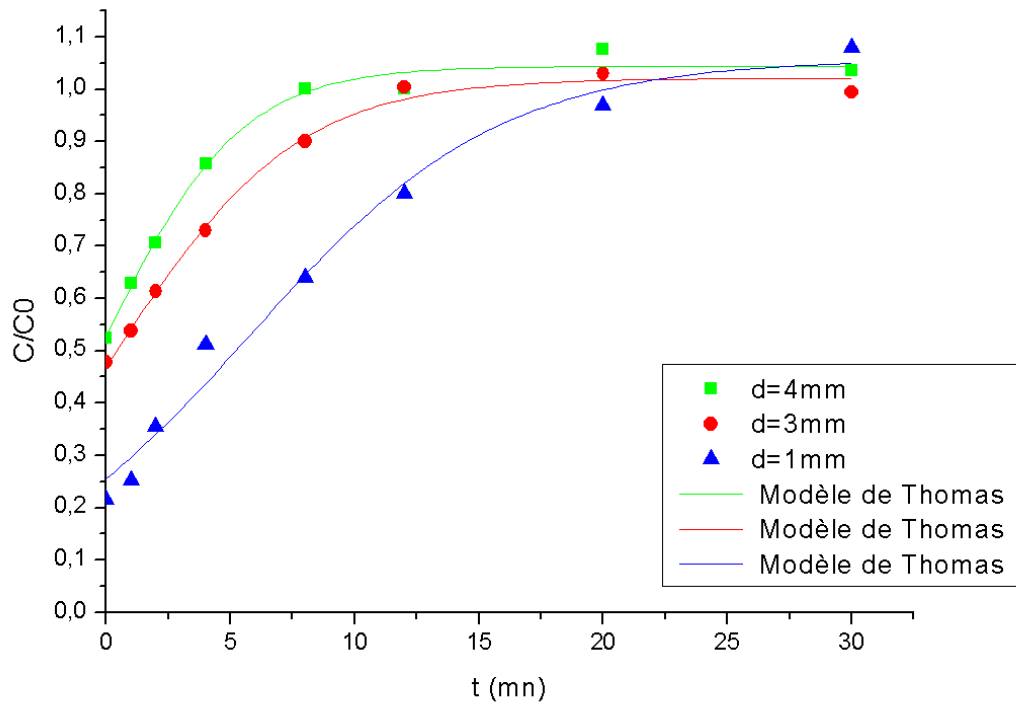


Figure III.21 : Modélisation des courbes de percé avec le modèle de Thomas sur l'effet de débit

Les Figure III.19-21 montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales obtenues en utilisant le modèle de Thomas. En comparant les courbes de modélisation et les courbes expérimentales, nous pouvons conclure que le modèle de Thomas donne une bonne corrélation des valeurs d'expérimentales

Tableau III.6 : Différents paramètres obtenue lors de la modélisation.

Diamètre (mm)	Hauteur (cm)	Débit d'alimentation (l/h)	tp (mn)	te (mn)	$K_{th} * 10^3$ (l/mg.h)	m_{HDL} (g)	q_0 (mg/g d'HDL)	R^2
4	30	0,2	n.d	8	7,40	0,75	0,666	0,989
3	30	0,2	n.d	12	5,40	0,75	7,704	0,993
1	30	0,2	n.d	20	3,9	0,75	76	0,978
1	20	0,2	n.d	12	8	0,5	74	0,989
1	30	0,2	n.d	20	3,96	0,75	76,8	0,978
1	40	0,2	n.d	22	4,8	1	78,468	0,993
1	40	0,5	n.d	30	5,86	1	98,35	0,972
1	40	0,2	n.d	25	4,83	1	80,03	0,993
1	40	0,1	1	15	5,2	1	46,691	0,986

Comme les colonnes percent dès le début de l'expérience, le temps expérimental de percée ne peut pas être indiqué sauf pour la colonne alimentée au plus faible débit ($0,1 \text{ l.h}^{-1}$). Le temps d'épuisement est déterminé sur toutes les courbes.

Généralement les paramètres de Thomas (K_{th} ; q_0) sont influencés par le débit d'alimentation et le diamètre de billes HDL/alginate (Tableau III.6). une diminution du diamètre de billes entraîne une augmentation de la quantité des nitrates adsorbé, comme dans le cas du diamètre de 4 mm, $q_0 = 0,66 \text{ mg/g d'HDL}$, et pour un diamètre de 1 mm, $q_0 = 76 \text{ mg/g d'HDL}$. par contre une augmentation de débit entraîne une augmentation de la capacité maximal d'adsorption q_0 , nous avons eu pour un débit de $0,1 \text{ l.h}^{-1}$ $q_0 = 46,691 \text{ mg/g d'HDL}$, et pour $0,5 \text{ l.h}^{-1}$ $q_0 = 98,35 \text{ mg/g d'HDL}$. Cette évolution est on accord avec les études de (Demarchi et al., 2015) [48].

En théorie, la quantité adsorbée par unité de masse ne devrait pas varier en fonction de la hauteur du lit. Cependant, les q_0 dans nos études sont légèrement augmenté (pas grande chose) avec la hauteur du lit. Cette observation peut être expliquée par une densité de matériaux variable avec la hauteur de lit donc à une compression des billes lorsque la hauteur augmente, et c'est la même chose avec les expérience (Baudu , Basly et al. , 2016) [49].

CONCLUSION

Cette contribution a été réalisée dans le domaine de synthèse et des caractérisations des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Co-Al et HDL Co-Al encapsulé.

Les HDLs ont été préparés par la méthode de coprécipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé, avec un rapport molaire de 02. L'objectif fixé est d'appliquer l'adsorption des nitrates contenus dans une solution synthétique, en utilisant deux adsorbant différentes Co-Al-HDL et Co-Al-HDL/alginate (encapsulé).

A travers les résultats expérimentaux obtenus de Co-Al-HDL, nous avons conclus que:

- Le point de zéro charge pH_{pzc} est de 6,5.
- Le temps de contact de l'adsorption pour atteindre l'équilibre (adsorbant/adsorbat) sur l'HDL est égal à 200 min.
- La capacité d'adsorption du nitrates augment avec l'augmentation du pH pour qu'elle devienne optimale à un pH égale à 4.
- Le rendement d'élimination atteint 48,56 % pour une masse de **0,8** g d'HDL au pH du milieu égale à 4.
- Les données des cinétiques expérimentales de l'adsorption des nitrates sur les HDL considérés sont bien décrites par le modèle de pseudo ordre 1.
- Le modèle de Langmuir s'adapte bien pour décrire l'adsorption de des nitrates sur Co-Al-HDL puisque la valeur du coefficient de corrélation R^2 est proche de 1. Ce modèle nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir les ions NO_3^- en monocouche, sans interaction entre les espèces chimiques adsorbées.

Les résultats issus de cette étude en réacteur ouvert sur des colonnes garnies montrent un comportement classique par rapport aux paramètres étudiés, hauteur, vitesse, débit et le temps de contact ;

La quantité adsorbée a augmenté de 0,66 à 98,35 mg par g d'HDL avec l'augmentation de débit de 0,1 à 0,5 l.h⁻¹ et la diminution de diamètre de 4 à 1 mm. la hauteur du lit n'a presque pas influencé sur cette quantité.

Dans le cas des billes encapsulant du HDL, les conditions appliquées permis un abatement presque total en nitrates à la sortie de colonne, puis la concentration réaugmente pour revenir à la concentration initiale (saturation de l'adsorbant).

La modélisation mathématique par le modèle de Thomas montre globalement une bonne description des valeurs expérimentales.

D'une manière générale, les capacités d'adsorptions obtenue dans les systèmes dynamique avec des billes HDL/alginates sont supérieure à celles obtenues en batch.

D'après les résultats obtenus dans cette partie d'étude, nous remarquons à titre comparative, que La technique de l'encapsulation avec l'alginate a augmenté la capacité d'adsorption maximale.

Référence bibliographique

- [1] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire , université de lorraine, Docteur de l'Université de Lorraine , (2012) .
- [2] Z. Hassi ,S. Lechelah , Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux , Master , Université d'El Oued , (2014)
- [3] Touati, S. (2013). Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate (Clermont-Ferrand 2).
- [4] ABDELLAH BAKHT.all «étude des facteurs contrôlant la sorption de Cr(VI) sur une hydrotalcite de synthèse » Revue des sciences de l'eau 2007
- [5] BENDOU SAMIRA, « utilisations des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de magistère, université M'HAMAD BOUGRA BOUMERDES (2009)
- [6] R.M.TAYLOR «the rapid formation of crystalline double hydroxide salts and other compounds by controlled hydrolysis » clay minerals pp591-603 (1984)
- [7] CARLOS J.SERMA, JOSE L.RENDON, JUAN E.IGLESIAS «Crystal-chemical study of layered $[Al_2Li(OH)] + X \cdot nH_2O$ » Clays and clays minerals, vol 30.pp180-184 (1982)
- [8] D.R.C KEMPE «the cell parameters of the arfredsonite-eckermannite series, with observations on the MgO and total iron content of amphiboles »Mineralogical magazine, vol 37 pp 319-334 September 1969
- [9] H.F.W TAYLOR «ségrégation and cation-ordering in sj grenite and pyroaurite »Mineralogical magazine, vol 37 pp 338-342 September 1969
- [10] E.DOMANSKA, J.NEDOMA, W.ZABINSKI «X ray powder data for idocrase » Mineralogical magazine, vol 37, pp344-349September 1969
- [11] P.R.HOOPER, L.ATAKINS «the preparation of fused samples in X-ray fluorescence analysis » Mineralogical magazine, vol 37,pp 410-415 September 1969
- [12]. A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Ocelli, H. E. Robson. Ed. Clays and Micropor. Solids, 2 (1992) 108.
- [13].F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. Clays and Clay Miner, 37 (1989) 396.
- [14]. R. Roto, G. Villemure. J. elec. Anal. chem., 588 (2006) 140.

- [15] C. TIAR, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles, Magister, Université Ferhat Abbas- Sétif (2010).
- [16] Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M.R., and Barriga, C. (2012). Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.* 213, 392–400.
- [17] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He; Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio; *State Chemistry* 179 (2006) 708-715.
- [18] M.S. Yarger, E.M. Steinmiller, K.S. Choi, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 5859-5865.
- [19] A. Vaccari. *Catal. Today.* 41 (1998) 53.
- [20] D. Wan, H.Liu, X. Zhao, J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, *J. Colloid. Sci.* 332 (2009) 151.
- [21] V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalia, S. Sivasankar, V.T. Sathe, *Tetra.*, 55 (1999) 9325.
- [22] S.P. Newman, W. Jones. *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 26.
- [23] A. Bakheti, M.S. Ouali. *Can. Water Qual. Res. J.*, 40 (2005) 177.
- [24] B. Hepburn and B. Goldlust. *Brevet Wo Patent*, 2004-US 5170 (2004).
- [25] Z. Ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H. Yu, C.P. Fang, D.Li. *J. Chem. Phys.* 19 (2006)
- [26] Lulu ZHAO, " Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Thèse de doctorat (2016), Université de Limoges
- [27] Lezehari M. " Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginate". Thèse de doctorat, (2011), Université Saad Dahlab de Blida.
- [28] Stanford ECC. «A new substance obtained from some of the commoner species of marine algae ". *Chem. News.* 47, (1883), 267- 269.
- [29] Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. " Les hydrocolloïdes autres que l'amidon ". Septembre 2002.
- [30] Annadurai G, Juang R.-S and Lee D.-J. "Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate". *Adv. Environ. Res.* V.6, (2002), 191-198
- [31] Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. *Biotechnology of marine polysaccharides. Proceedings of the third annual MIT Sea Grant College program lecture and seminar*, (1984).
- [32] Krasaekoopt, W., Bhandari, B., and Deeth, H. (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *Int. Dairy J.* 13, 3–13.

- [33] Thèse de Doctorat (Les Alginates et leurs Applications en pharmacie et en ingénierie 'APPLICATION A LA CONSTRUCTION D'UN BIOMATERIAU') par « Emilie VINCENT ». UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY 1. France «19»
- [34] Nicola C. Hunt, Richard M. Shelton, Liam M. Grover : Reversible mitotic and metabolic inhibition following the encapsulation of fibroblasts in alginate hydrogels
- [35] Defontaine, G. (2004). « Synthèse et hydratation des Hydroxydes Lamellaires Doubles; Etude des Takovites » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France.
- [36] G. Rodier, L'analyse de l'eau: eaux Naturelle, eaux résiduaires'mer'' sixième édition.1978.
- [37] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse. (2010).
- [38] S. CARLINO. Solid State Ionics, 98 (1997)
- [39]-Harrlekas, F., « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou Biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de Textile.», Thèse de Doctorat, Université de Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut National Polytechnique de Lorraine, (2008)
- [40] Horn A. Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York., (1998)
- [41] De Roy. A, Forano. C, El Malki. K, Besse. J.P, " Trends in pillaring chemistry ". In: M.L. Ocelli, H.E. Robson, (Eds.), Expanded Clays and other Microporous Solids. Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 108–169.
- [42] Sampieri. A, Fetter. G, Pfeiffer. H, Bosch. P, " Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds ", Sol. State Sci., 9 (2007) 394-403.
- [43] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, J. L. Serna, Phys Chem. Miner., 12 (1985) 34
- [44] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashimia, Clays Clay Miner., 43 (1995) 427.
- [33] J. M. Fernandez, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, "The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites", Mat.Chem., 8 (1998) 2507-2514.
- [45]] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kaguna, W. Jones, "Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material", Mat. Chem., 2 (1992) 1069- 1073.

- [46] Abdellahi ELY, these de doctorat, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, Université de Limoges, 2010
- [47] Thomas, H.C. (1944). Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666.
- [48] Demarchi, C.A., Debrassi, A., Magro, J.D., Nedelko, N., Ślawska-Waniewska, A., Dłużewski, P., Greneche, J.-M., and Rodrigues, C.A. (2015). Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems. *J. Water Process Eng.* 7, 141–152.
- [49] Lulu Zhao, Jean-philippe Basly, Michel Baudu (2016), Macroporous alginate/ferrihydrate hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (JTICE-D-16-01386), accepted with revision.

Tableau III.1. Effet du temps de contact en batch

Temps (min)	ABS	R(%)HDL
50	1.4388681	18.57
100	1.2483855	29.35
150	1.1448393	35.21
200	1.0837011	38.67
250	1.0782234	38.98
300	1.0702719	39.43
350	1.0594932	40.04
400	1.0607301	39.97

Tableau III.2. Effet du pH en batch

pH	ABS	R(%)
2	1.1695773	33.81
3	1.0861749	38.53
4	0.9663723	45.31
5	1.0388193	41.21
7	1.2330126	30.22
8	1.5015966	15.02
10	1.4114796	20.12

Tableau III.3. Effet de masse en batch

Masse (g)	ABS	R(%)
0.003	1.6099137	8.89
0.01	1.3172985	25.45
0.05	1.2321291	30.27
0.1	1.1434257	35.29
0.5	0.9969414	43.58
0.8	0.9089448	48.56
1	0.8778456	50.32

Tableau III.4. Cinétique d'adsorption

Temps (min)	Qe (mg/g)
50	1,25777274
100	1,91843658
150	2,27757296
200	2,48962276
250	2,50862145
300	2,53620018
350	2,57358468
400	2,56929466

Tableau III.5. Isotherme d'adsorption

Ce	Qe (mg/g)
10,0621819	1,25777274
15,3474927	1,91843658
18,2205837	2,27757296
19,9169821	2,48962276
20,0689716	2,50862145
20,2896014	2,53620018
20,5886774	2,57358468
20,5543572	2,56929466

Tableau III.6. Effet de temps de contact

T (mn)	(h=30cm ; débit 2 ; diamètre 2)	
	C (mg/l)	C/C ₀
0	23,523	0,47046
5	35,355	0,7071
10	46,488	0,92976
20	50,153	1,00306
30	49,165	0,9833
40	52,475	1,0495
50	54,349	1,08698
60	49,208	0,98416

Tableau III.6. Effet de diamètre des billes HDL/alginate sur l'adsorption des nitrates

T(mn)	(diamètre 4mm ; h=30cm ; débit 0,2 l/h)		(diamètre 3mm; h=30cm ; débit 0,2 l/h)		(diamètre 1mm ; h=30cm ; débit 0,2 l/h)	
	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀
0	26,183	0,52366	23,894	0,47788	10,809	0,21618
1	31,439	0,62878	26,876	0,53752	12,662	0,25324
2	35,359	0,70718	30,69	0,6138	17,765	0,3553
4	42,86	0,8572	36,495	0,7299	25,595	0,5119
8	50,017	1,00034	45,04	0,9008	32,005	0,6401
12	50,008	1,00016	50,205	1,0041	40,078	0,80156
20	53,803	1,07606	51,494	1,02988	48,433	0,96866
30	51,762	1,03524	49,7	0,994	54,019	1,08038

Tableau III.7. Effet de la hauteur du lit

T (mn)	(h=20cm ; débit 0,2 l/h; diamètre 1mm)		(h=30cm; débit 0,2 l/h ; diamètre 1mm)		(h=40cm; débit 0,2 l/h ; diamètre 1mm)	
	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀
0	16,683	0,33366	10,809	0,21618	5,924	0,11848
1	20,163	0,40326	12,662	0,25324	8,637	0,17274
2	28,422	0,56844	17,765	0,3553	12,625	0,2525
4	35,317	0,70634	25,595	0,5119	18,007	0,36014
8	45,507	0,91014	32,005	0,6401	27,375	0,5475
12	49,816	0,99632	40,078	0,80156	38,346	0,76692
20	52,183	1,04366	48,433	0,96866	47,404	0,94808
30	49,208	0,98416	54,019	1,08038	51,691	1,03382

Tableau III.8. Effet de débit d'alimentation

T (mn)	(débit 0,1 l/h ; h=40cm ; diamètre 1mm)		(débit 0,2 l/h ; h=40cm ; diamètre 1mm)		(débit 0,5 l/h ; h=40cm ; diamètre 1mm)	
	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀	C (mg/l)	C/C ₀
0	1,034	0,02068	5,924	0,11848	11,842	0,23684
1	3,241	0,06482	8,637	0,17274	13,628	0,27256
2	6,731	0,13462	12,625	0,2525	20,077	0,40154
4	12,073	0,24146	18,007	0,36014	25,438	0,50876
8	21,38	0,4276	27,375	0,5475	36,331	0,72662
12	34,45	0,689	38,346	0,76692	47,316	0,94632
20	43,909	0,87818	47,404	0,94808	52,374	1,04748
30	48,869	0,97738	51,691	1,03382	55,407	1,10814

Tableau III.9. Adsorption des nitrates sur les billes d'alginate

T (mn)	(débit 0,1 l/h ; h=40cm ; diamètre 1mm)	
	C (mg/l)	C/C ₀
0	40,151	0,80302
1	42,354	0,84708
2	43,165	0,8633
4	45,109	0,90218
8	46,984	0,93968
12	47,252	0,94504
20	48,483	0,96966
30	49,891	0,99782

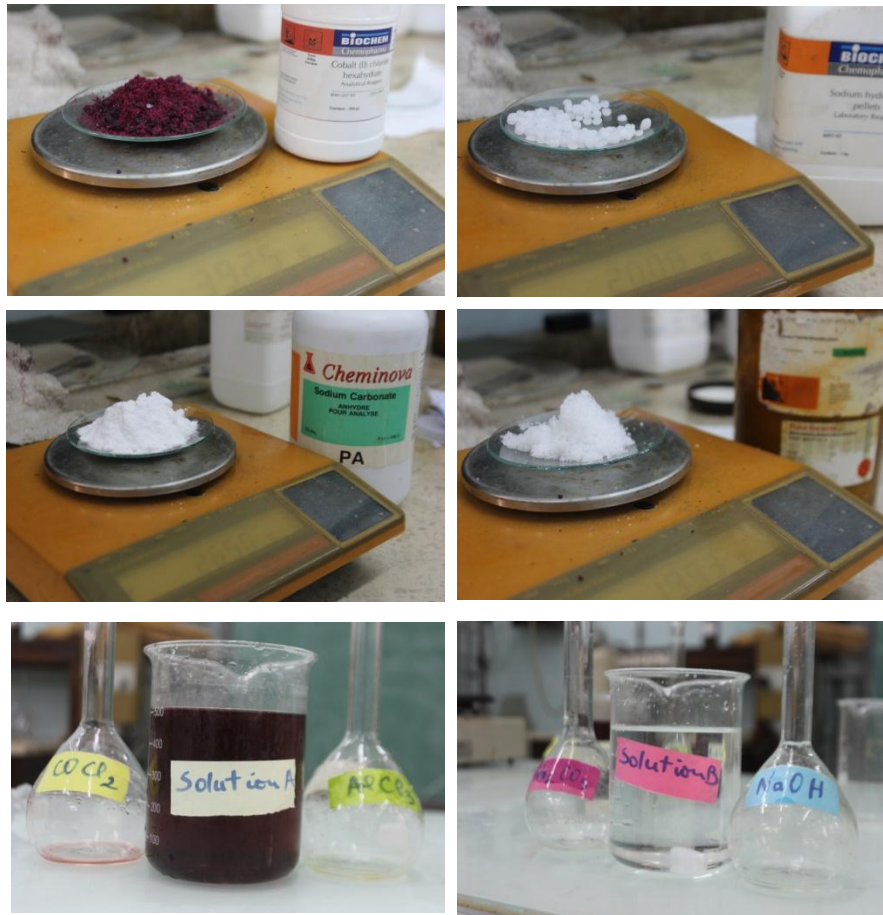


Figure III.1 : Préparation de la solution pour la méthode de Co-précipitation



Figure III.2 : Méthode de co-précipitation



Figure III.3 : Préparation des solutions pour l'adsorption en batch



Figure III.4 : Préparation des billes d'HDL/alginate

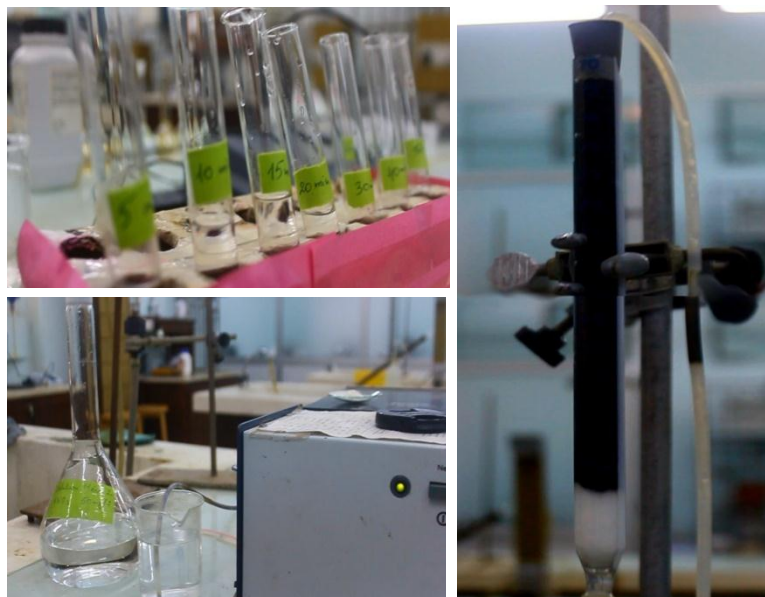


Figure III.5 : Montage d'adsorption par colonne

ANNEXES