



Faculté de Chimie
Département de Génie De Matériaux.
Spécialité : Chimie *Option : Génie de Matériaux*

THESE
Présenté par

M^{me} SETTI née DRICI NAWAL

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie

Thème

**HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES, SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION, ET PROPRIÉTÉS**

Soutenue ledevant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	M ^f KAMECHE Mostefa	Professeur	USTO
Rapporteur	M ^f DERRICHE Zoubir	Professeur	USTO
Co-Rapporteur	M ^f JOUINI Nouredine	Professeur	Université PARIS 13
Examineur	M ^{me} BELKHADEM Fatiha	Professeur	USTO
Examineur	M ^f CHHOR Khay	Professeur	Université paris 13
Examineur	M ^f ZAGHRIoui Mustapha	HDR	Université Tours

Année universitaire : 2013/2014

DEDICACE

JE DEDIE CE TRAVAIL

A MES CHÈRES PARENTS

A MON MARI ET MES CHÈRES ENFANTS

A MES SŒURS ET MES FRÈRES

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHÈRES

*A CEUX QUI M'ONT TOUT DONNÉ SANS RIEN
EN RETOUR*

NAWEL

REMERCIEMENTS

Dans le cadre d'une bourse Algéro-Française, ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de physico-chimie des matériaux, catalyse et environnement à l'université des Sciences et de Technologie « Mohamed Boudiaf » d'Oran (USTO) LPCMCE et le laboratoire LSPM de l'institut Galilée à l'université Paris13 en France.

Mes premiers remerciements s'adressent conjointement aux directeurs de ces laboratoires, M^r Zoubir Derriche, professeur à l'université USTO et à M^r Patrick Franciosi, directeur de recherche CNRS. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour leurs disponibilités et leurs qualités humaines qui m'ont permises de travailler dans les meilleures conditions.

Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur Zoubir Derriche Professeur à l'Université USTO d'Oran et Monsieur Noureddine Jouini, Professeur à l'Université Paris 13. Je tiens à leur exprimer mes grands remerciements et ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires, pour l'intérêt qu'ils ont apporté à mon travail et pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier un tel procédé. Bien au-delà de mes remerciements, je leur témoigne toute ma gratitude pour la qualité de leur encadrement, leurs conseils judicieux, leur manière d'appréhender le travail de recherche, ainsi que pour leur aide et leur soutien scientifique qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Mostéfa Kamèche de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma thèse et en étant examinateur de cette thèse.

Je remercie profondément Madame Fatiha Belkhadem pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude.

Je suis particulièrement, reconnaissante à Monsieur Mustapha Zaghrioui Directeur de recherche à l'Université François Rabelais, Tours, et Monsieur Khay Chhor, Professeur à l'université Paris 13 pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail, et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse. Je les remercie beaucoup.

Mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce travail. Très particulièrement, M^{me} Patricia Madec, technicienne au laboratoire LSPM pour l'aide précieuse qu'elle m'a apporté pour les analyses DRX et MEB, sans oublier son mari M^r Stéphane Madec Chef de département à l'institut

universitaire de technologie à Saint-Denis (IUT) en 2010, pour la confiance qu'il m'a confié en m'accueillant au sein de son laboratoire pédagogique afin d'effectuer la 2^{ème} partie expérimentale de ma thèse. Qu'il trouve ici toutes mes reconnaissances et mes gratitude.

Je voudrais également remercier M^f Paolo Lelli, Enseignant à l'institut universitaire de technologie (IUT) à Saint-Denis pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apporté lors de la réalisation de mes expériences au laboratoire pédagogique de chimie à l'IUT afin de mener à bien l'étude d'adsorption, sans oublier de remercier Julie, Technicienne à L'IUT, qui m'a facilité mon intégration au sein du laboratoire pédagogique par sa disponibilité et ses aides précieuses.

Mes remerciements vont aussi à M^f Jean-Marc. Grénèche, Professeur à l'Université du Maine à Le Mans et M^f Pierre. Rabu, Professeur à l'Université de Nantes pour les mesures de Mössbauer.

Je remercie également M^f Jean-Yves Piquemal, du laboratoire Interface, Traitement, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) de l'Université Paris 7 pour les analyses UV-Visible réalisés sur les matériaux solides synthétisés.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du laboratoire LSPM, pour leur aide et leur sympathie. Un grand merci à Guez Dirras, professeur à l'Université Paris 13 pour son soutien moral, à Thiery. Chauveau, pour sa présence précieuse, sa disponibilité et sa patience envers les pannes répétées de l'appareil DRX, à Ludovic, Caroline, Naoual. Qu'ils trouvent tous mes sincères gratitude.

Un grand merci à tous mes collègues des deux laboratoires qui m'ont accompagné au long de ces années de thèse dans une joie et une bonne humeur de tous les jours.

SOMMAIRE

Introduction générale	01
------------------------------------	-----------

PARTIE I

GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I.1. Introduction	08
I.2. Historique	09
I.3. Description structurale et application des hydroxydes doubles lamellaires	09
I.3.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	10
I.3.1.1. Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}	12
I.3.1.2. Composition et description du domaine interlamellaire	13
I.3.2. Différentes application des hydroxydes doubles lamellaires	14
I.3.2.1. Précurseurs en catalyse	14
I.3.2.2. Applications environnementales	16
I.3.2.3. Applications médicales	16
I.3.2.4. Applications biochimiques	16
I.3.2.5. Application pour l'immobilisation d'enzymes	16
I.3.2.6. Autres applications	18
I.4. Différentes méthodes de Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	19
I.4.1. Les voies directes	19
I.4.1.1. Coprécipitation directe	19
I.4.1.1.1. Construction de la charpente hydroxylée	19
I.4.1.1.2. Cristallisation	20
I.4.1.2. Méthode « sel+oxyde »	20
I.4.1.3. Méthode de Sol gel	20
I.4.1.4. La méthode urée	21
I.4.2. Les voies indirectes	21
I.4.2.1. Echange anionique	21
I.4.2.2. Calcination – Reconstruction	22
I.4.2.3. Traitement hydrothermal	22
I.4.2.3.1. Synthèse hydrothermale	22

I.4.2.3.2. Recristallisation hydrothermale.....	22
I.5. Influence des conditions de synthèse	22
I.5.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+}).....	23
I.5.2. l'influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}	24
I.5.3. l'influence des différentes méthodes de synthèse sur la morphologie des phases d'hydroxydes doubles lamellaires.....	25
I.6. Méthodes usuelles de caractérisation des HDLs.....	27
I.6.1. Diffraction des rayons RX.....	27
I.6.2. Spectroscopie Infrarouge.....	27
I.6.3. Microscopie électronique (MEB et MET).....	27
I.6.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
I.6.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	28
I.6.4. Analyse thermique.....	28
Références Bibliographique.....	30

PARTIE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p ET ZnNiFe-Ac/p

CHAPITRE 1

**Elaboration et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac /p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol**

II.1.1. Introduction.....	40
II.1.2. Synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol.....	40
II.1.3. Propriétés des polyols.....	41
II.1.3.1. Pouvoir solvatant.....	41
II.1.3.2. Pouvoir complexant.....	42
II.1.3.3. Pouvoir réducteur	43
II.1.4. Paramètres influençant la synthèse en milieu polyol	43
II.1.4.1. Influence du taux d'hydrolyse et de température	43
II.1.4.2. Influence de la concentration en sels métalliques	43
II.1.5. Mode opératoire retenu pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	45
II.1.6. Caractérisations physico-chimiques des HDLs élaborés.....	46

II.1.6.1. Diffraction des rayons X.....	46
II.1.6.2. Caractérisation Morphologique.....	50
II.1.6.2.1. Microscopie Electronique à transmission (MET).....	50
II.1.6.2.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB).....	52
II.1.6.3. Spectroscopie Infra-rouge.....	53
II.1.6.4. Analyse Chimique.....	58
II.1.6.5. Analyse thermique.....	59
II.1.6.6. Etude des propriétés de surface et de porosité.....	63
II.1.6.6.1. Modèle BET.....	63
II.1.7. Conclusion.....	66
Références Bibliographiques.....	68

CHAPITRE 2

Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires Synthétisés

II.2.1. Introduction.....	76
II.2.2. Etude par spectroscopie UV-Visible.....	76
II.2.2. 1. Coordinence de Ni ²⁺ en symétrie octaédrique.....	76
II.2.2. 2. Coordinence de Co ²⁺ en symétrie octaédrique.....	77
II.2.2. 3. Discussion des spectres UV-Visible des composés synthétisés.....	78
II.2.3. Etude par spectroscopie Mössbauer.....	80
II.2.3. 1. Discussion des spectres Mössbauer des composés synthétisés.....	81
II.2.4. Conclusion.....	84
Références Bibliographiques.....	85

CHAPITRE 3

Etude des Propriétés d'Echange Anionique des Hydroxydes Doubles Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

II.3.1. Introduction.....	89
II.3.2. Elaboration de la phase CoFe- Ac/Ec.....	90
II.3.3. Elaboration de la phase CoFeCO ₃ ²⁻ /A (phase de référence).....	90
II.3.4. Analyse structurale du composé échangé.....	91

II.3.4.1. Diffraction des rayons X.....	91
II.3.4.2. Spectroscopie Infra-rouge.....	93
II.3.4.3. Analyse thermique.....	93
II.3.4.4. Analyse chimique.....	98
II.3.5. Conclusion.....	98
Références Bibliographiques.....	100

PARTIE III

APPLICATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRE DANS LA DECOLORATION DES EAUX

Introduction.....	104
--------------------------	------------

CHAPITRE 1

Rappel bibliographique sur le phénomène d'adsorption

III.1.1. Généralités.....	108
III.1.2. Les différents types d'adsorption	108
III.1.2.1. adsorption physique (physisorption).....	108
III.1.2.2. adsorption chimique (chimisorption).....	109
III.1.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	109
III.1.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption.....	109
III.1.5. Isothermes d'adsorption.....	109
III.1.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	109
III.1.6.1. Classe L.....	110
III.1.6.2. Classe S.....	110
III.1.6.3. Classe H.....	110
III.1.6.4. Classe C.....	111
III.1.7. Types d'isothermes.....	111
III.1.7.1. Isotherme de Langmuir.....	111
III.1.7.2. Isotherme de Freundlich.....	112
III.1.7.3. Autres expressions	112
Références bibliographiques.....	113

CHAPITRE 2

Synthèse et caractérisation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et Son produit calciné Mg-Al-500

III.2.1. Introduction.....	116
III.2.2. Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO ₃ ²⁻ et son produit calciné Mg-Al-500.....	116
III.2.2.1. Conditions de synthèse par coprécipitation en milieu aqueux.....	116
III.2.2.2. Mode opératoire.....	116
III.2.3. Caractérisations physico-chimiques de Mg-Al-CO ₃ ²⁻ et Mg-Al-500.....	118
III.2.3.1. Diffraction des rayons X.....	118
III.2.3.2. Etude Morphologique.....	120
III.2.3.3. Spectroscopie IR.....	121
III.2.4. Conclusion.....	122
Références bibliographiques.....	124

CHAPITRE 3

Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃^{2-/A}, Mg-Al-CO₃^{2-/A} et Mg-Al-500

III.3.1. Introduction.....	128
III.3.2. Propriétés physico-chimiques du Benzopurpurine 4B (rouge direct 2).....	128
III.3.3. Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents HDLs.....	129
III.3.3.1. Etude cinétique.....	129
III.3.3.2. Modèles cinétiques de fixation du Benzopurpurine 4B sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	131
III.3.3.2.1. réaction d'ordre 1.....	131
III.3.3.2.2. réaction d'ordre 2.....	132
III.3.3.2.3. Le modèle Elovitch.....	133
III.3.3.2.4. Détermination de la nature du mécanisme de diffusion.....	134
III.3.3.3. Influence de pH.	142
III.3.3.4. Effet de la température sur la fixation du Benzopurpurine 4B sur les	

différents hydroxydes doubles lamellaires.....	146
III.3.3.5. Calcul des grandeurs thermodynamiques.....	150
III.3.3. 6. Isothermes d'adsorption.....	153
III.3.3. 7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	154
III.3.3. 7.1. Modèle de Langmuir.....	154
III.3.3. 7.2. Modèle de Freundlich.....	156
III.3.3. 7.3. Modèle de Temkin.....	158
III.3.3. 7.4. Modèle d'Elovitch.....	159
III.3.3. 7.5. Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R).....	161
III.3.3. 7.6. Modèle de Redlich-Peterson (R-P).....	163
III.3.3. 7.7. Modèle de Toth.....	165
III.3.4. Conclusion.....	167
Références Bibliographiques.....	170

CHAPITRE 4

Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

III.4.1. Introduction.....	176
III.4.2. Interprétation des spectres DRX.....	176
III.4.2.1. Pour les matériaux MgAlCO ₃ et Mg-Al-500.....	176
III.4.2.2. Pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p.....	178
III.4.2.3. Pour les matériaux CoFe-Ac/EC et CoFe-CO ₃ /A.....	180
III.4.3. Interprétation des spectres IR.....	181
III.4.4. Conclusion.....	184
Références Bibliographiques.....	187
CONCLUSION GENERALE	190
ANNEXES.....	195
LISTE DES FIGURES.....	204
LISTE DES TABLEAUX.....	210
RESUME EN FRANÇAIS.....	212
RESUME EN ANGLAIS.....	214

Introduction générale

L'intérêt des Hydroxydes Doubles Lamellaires réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde, soit par modification chimique ou structurale du domaine interlamellaire [1-4].

Etudiée depuis près d'un demi-siècle et grâce à leur énorme potentiel d'échange anionique [5], leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique et leurs propriétés électriques [6, 7], cette malléabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines : la catalyse, l'environnement, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des polymères et l'électrochimie du Solide [8, 9].

Ces composés notés HDLs, acronyme de « Hydroxides Doubles Lamellaires », s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents [10], leur formule chimique générale est $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{m-}_{x/m}, nH_2O]$ (avec M^{2+} , M^{3+} : cations métalliques divalents et trivalents et A^{m-} sont les anions) [11].

Ainsi, leur structure est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite (M^{2+} , M^{3+}) $(OH)_2$ formés d'octaèdres (M^{2+} , M^{3+}) $(OH)_6$ à arêtes communes. La substitution partielle des cations divalents M^{2+} par les cations trivalents M^{3+} génère un excès de charge positive sur les feuillets qui est compensé par l'intercalation d'espèces anioniques dans l'espace interlamellaire, conjointement à des molécules d'eau [12].

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux composés d'hydroxydes double lamellaires (HDLs) à base de métaux de transition et leur application pour la purification des eaux colorés tout en mettant en évidence l'efficacité d'une nouvelle voie de synthèse mise récemment au laboratoire [13] et expérimentée avec succès pour la préparation des oxydes et des sels d'hydroxydes lamellaires SHL. Il s'agit de l'hydrolyse forcée en milieu polyol qui est une méthode facile à mettre en œuvre et qui met en jeu des réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique en milieu polyol.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois parties.

La première, présente une revue bibliographique des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires. Après une présentation générale de ces matériaux, nous exposerons leurs différentes méthodes de synthèse, leurs caractéristiques physico-chimiques essentielles et leurs applications actuelles.

Le 1^{er} chapitre de la deuxième partie de ce travail, est principalement dédié à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires objet de cette étude et à leur caractérisation par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (DRX, MEB, MET, IR, ATD/ATG, ...). Dans une première étape, nous décrivons le principe général de synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol que nous utiliserons pour l'élaboration des différents composés lamellaires à base de CoFe, CoNiFe, ZnNiFe et ZnCoFe avec l'ion acétate comme anion intercalé.

En raison de la faible cristallinité de ces matériaux, le deuxième chapitre de cette partie expérimentale a pour objectif de mieux caractériser les composés synthétisés, notamment d'un point de vue structural. Deux techniques d'analyse, la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Mössbauer, ont été mises à contribution pour préciser au mieux la nature des feuillets et le degré d'oxydation de chaque métal constituant ces nouveaux hydroxydes doubles lamellaires.

Dans le chapitre III, et pour vérifier l'aptitude de ces composés à échanger les anions acétates insérés dans leur espace interfoliaire, l'échange des ions acétates par les carbonates pour la phase modèle CoFe-Ac est étudié.

Les caractéristiques structurales de la phase échangée sont vérifiées à l'aide de plusieurs techniques (DRX, IR, ATD/ATG, Analyse chimique) et par comparaison avec une phase de référence carbonatée synthétisée en milieu aqueux.

De part leur pouvoir d'échange anionique très élevé, leur structure modulable et leur effet mémoire unique, les hydroxydes doubles lamellaires, sont des matériaux potentiellement très intéressants pour l'adsorption et l'intercalation des molécules de colorants en vue d'une remédiation environnementale **[14]**.

Ces propriétés d'échange anionique nous ont permis d'évaluer l'efficacité de nos matériaux synthétisés en milieu polyol et de tester leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques dans la purification des effluents industriels.

Une étude de la fixation d'un colorant anionique textile toxique (Benzopurpurine4B) sur ces matériaux est réalisée et fait l'objet de la 3^{ème} partie de ce travail.

Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser parmi les hydroxydes doubles lamellaires élaborés et caractérisés dans la 2^{ème} partie de cette étude, les séries CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p en comparant leurs propriétés d'adsorption à quatre autres matériaux qui sont CoFe-Ac /_{Ec} la phase échangée aux carbonates, CoFe-CO_{3/A}, MgAl-CO_{3/A} synthétisés en milieu aqueux et MgAl-500, la phase issue de la calcination de MgAl-CO₃ à 500°C, dans le but de valoriser ses propriétés de régénération par hydratation après calcination.

Le 1^{er} chapitre de cette partie, présente un rappel bibliographique sur le phénomène de l'adsorption avec ses différents aspects.

Le 2^{ème} chapitre concerne la préparation par coprécipitation en milieu aqueux et la caractérisation par DRX et IR des deux phases MgAl-CO₃, et MgAl-500.

Le 3^{ème} chapitre est consacré à l'étude et à l'optimisation des différents paramètres régissant l'élimination du colorant par les différents matériaux choisis (temps de contact, pH, température et concentration initiale en colorant).

Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption et l'évaluation des énergies mises en jeu lors du phénomène de fixation sont réalisées afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et afin de déterminer la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant.

Dans le chapitre IV, L'efficacité de ces matériaux à adsorber et intercaler le Benzopurpurine4B est évaluée par l'établissement d'une étude de confirmation et de comparaison par caractérisation (DRX et IR) des différents matériaux avant et après fixation du colorant.

Références bibliographiques

- [1] S. Carlino, *Anionic C.* 34 (2003) 135.
- [2] V. Rives, *App. Clay Sci.* 22 (2002) 75.
- [3] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J. P. Besse and J. P. Jolivet, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 329.
- [4] Y. You, H. Zhao and G. F. Vance, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 907.
- [5] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J-P. Besse, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 1007
- [6] C. Faure, C. Deimas and W illiann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497.
- [7] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc*, 141 (1994)713.
- [8] T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 17–23.
- [9] Newman SP, Jones W. J. *Solid State Chem.* 148 (1999) 26 – 40.
- [10] E..Kooli, C.Depege, A.Ennaqadi, A.Deroy and J.P.Besse. *Clays Clay Miner*, vol. 45, N° 1 (1997) 92 – 98.
- [11] B.Houri, A.Legrouri, A.Barroug, C.Forano and J.P.Besse. *J. Chim. phys.* 96 (1999) 455 – 463.
- [12] G.W.Brundley and S.Kikkawa. *Clays. Miner* vol 28, N° 2 (1980) 87 – 91.
- [13] L. Poul, N.Jouini, and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123.
- [14] J. Orthman, H.Y.Zhu, G.Q.Lu. *Separ. Purif. Techn* 33(2003)53 – 59.

PARTIE I

**GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES**

SOMMAIRE

I.1. Introduction

I.2. Historique

I.3. Description structurale et application des hydroxydes doubles lamellaires

I.3.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

I.3.1.1. Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}

I.3.1.2. Composition et description du domaine interlamellaire

I.3.2. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

I.3.2.1. Précurseurs en catalyse.

I.3.2.2. Applications environnementales.

I.3.2.3. Applications médicales.

I.3.2.4. Applications biochimiques.

I.3.2.5. Application pour l'immobilisation d'enzymes

I.3.2.6. Autres applications.

I.4. Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

I.4.1. Les voies directes

I.4.1.1. Coprécipitation directe

I.4.1.1.1. Construction de la charpente hydroxylée

I.4.1.1.2. Cristallisation

I.4.1.2. Méthode « sel+oxyde »

I.4.1.3. Méthode de Sol gel

I.4.1.4. La méthode urée

I.4.2. Les voies indirectes

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.4.2.1. Echange anionique

I.4.2.2. Calcination - Reconstruction

I.4.2.3. Traitement hydrothermal.

I.4.2.3.1. Synthèse hydrothermale :

I.4.2.3.2. Recristallisation hydrothermale

I.5. Influence des conditions de synthèse

I.5.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})

I.5.2. l'influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}

I.5.3. l'influence des différentes méthodes de synthèse sur la morphologie des phases hydroxydes doubles lamellaires

I.6. Méthodes usuelles de caractérisation des HDLs

I.6.1. Diffraction des rayons RX

I.6.2. Spectroscopie Infrarouge

I.6.3. Microscopie électronique (MEB et MET)

I.6.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

I.6.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

I.6.4. Analyse thermique

Références Bibliographique

I.1. Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (**HDLs**), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [1]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [2]

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés [3] (Voir Fig. I.1).

Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

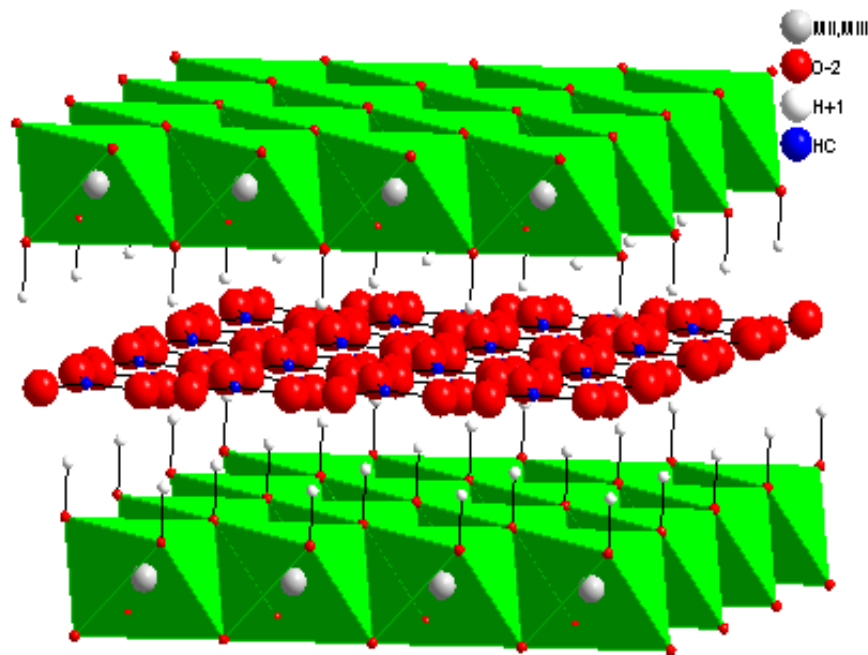


Fig. I.1: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.2. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [4,5] sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste **Hochstetter** [6], Elle se présente dans la nature avec une couleur blanche nacré sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses.

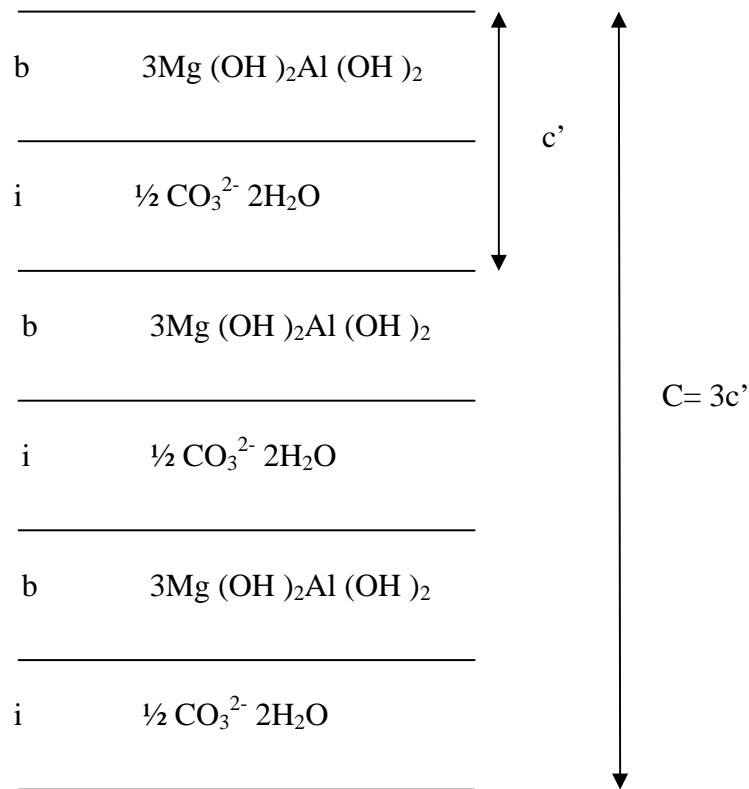
La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] [CO_3.4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par **Manasse** [7]. En 1935, **Feitknecht** a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [4]. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par **Almann** [8] et **Taylor** [9, 10].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale, $a = b = 3.1\text{Å}$ et $C = 3c' = 23.4\text{Å}$, c' : étant l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace interfolier (voir **Figure. I.2**). Les plus connus sont **Mortland et al** [11] **Brindley et al** [12] et en particulier **Miyata et al** [13-15]. En ce qui concerne les propriétés générales de ce type de matériaux, elles ont été examinées en particulier par **Miyata et al** [16-19].

I.3. Description structurale et application des hydroxydes doubles lamellaires

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leurs utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [5]. C'est pour quoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires



b = feuillet de pseudo-brucite.

i = espace interfeuillet.

Fig. I.2: Représentation schématique de l'Hydrotalcite

I.3.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, [3] conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive.

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaires [20,21], dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [22].

Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type $M(OH)_6$, où M est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$, où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [23]. Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement proche de 3, et on trouve $x = [M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [24, 25].

Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ et l'interfeuillet $[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$, et 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.

La **Figure. I.3**, montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

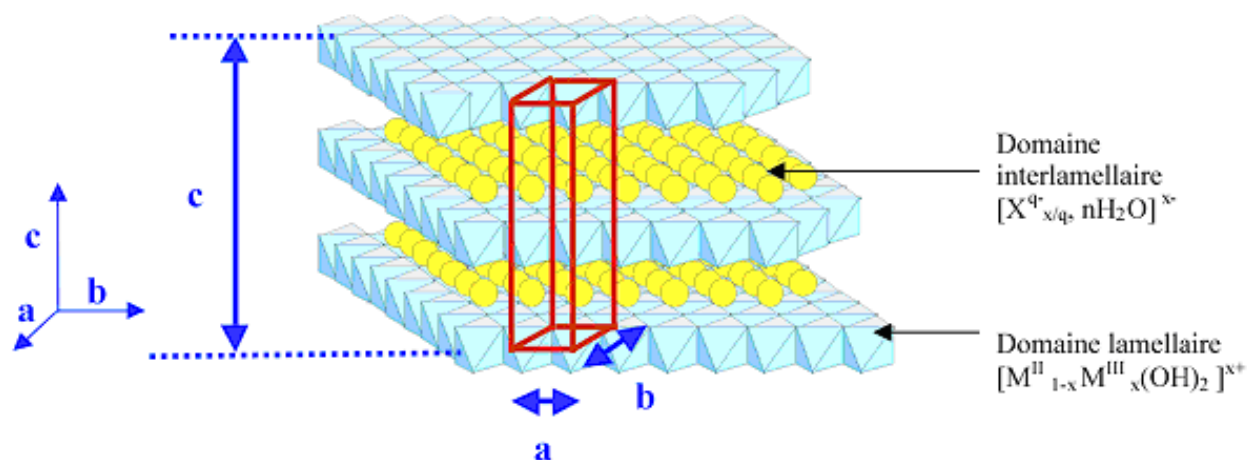


Fig. I.3: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [26]

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet.

I.3.1.1. Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres $M(OH)_6$ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie.

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire.

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.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} et, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} [27]

La **Figure. I.4**, présenté ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type hydroxyde double lamellaire, comme recensés dans la littérature.

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$																He																												
Li	Be	M ⁺ M ²⁺ M ³⁺ M ⁴⁺										B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Figure. I.4 : Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [28]

I.3.1.2. Composition et description du domaine interlamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [29-31].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de carbonates.

L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ et pour les anions divalents $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$ [32].

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [2]. L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- ,.....
- -Cyanocomplexes: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$,.....
- Oxométalates: Chromate, Vanadate,.....
- Anions organiques ou polymère : Sulfonate, Acides adipique, Oxalique,....

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance inter-feuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [27, 33-37].

Plusieurs types d'arrangement des chaînes n-alkyles sont possibles : arrangement en monocouche ou arrangement en bicouche (**Voir Figure. I.5**)

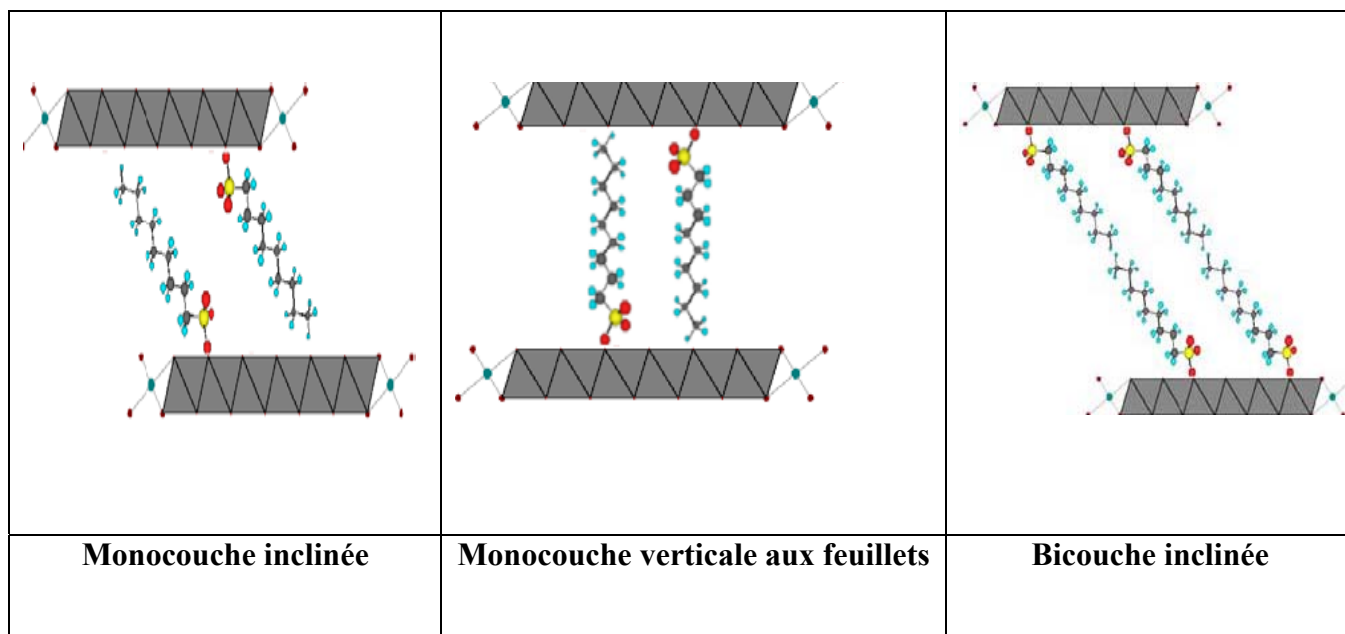


Fig. I.5 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [38]

I.3.2. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [39 - 42] (Voir Figure. I.6), parmi lesquels on peut citer :

I.3.2.1. Précurseurs en catalyse

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [2].

Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) [44].

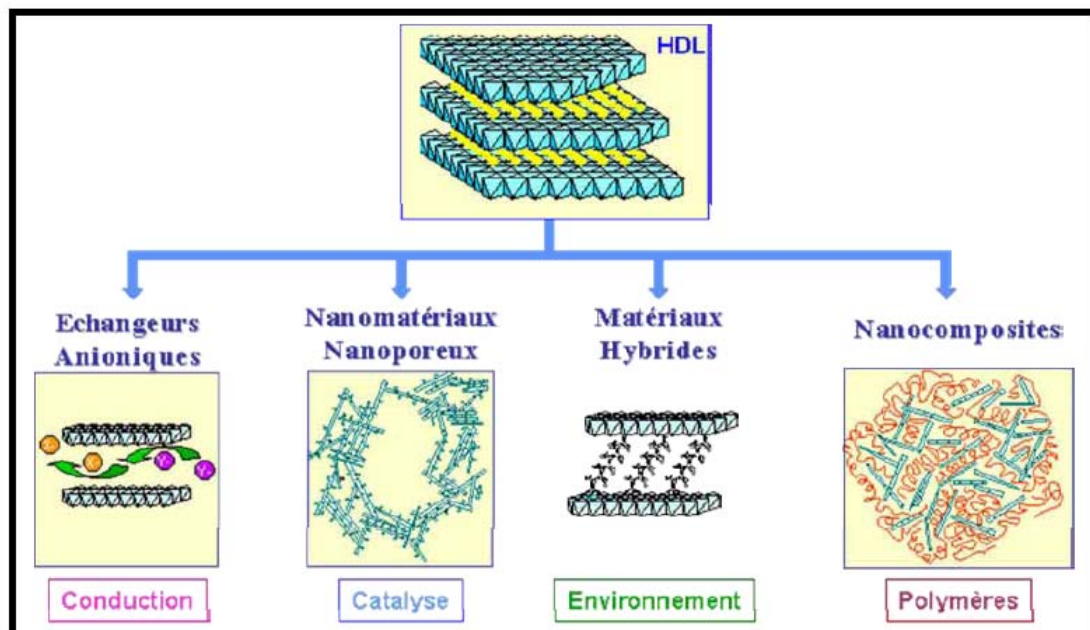


Fig. I. 6 : Les différents domaines d'application des HDLs [43]

Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100- 200 m²/g et résultent de la présence de mésopores intercristallites.

Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [45-48], par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique [49, 50].

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [49-51].

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [52].

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.3.2.2. Applications environnementales.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuillet [53, 54].

Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux.

De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction [55-58].

L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [59, 60], ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA82 etc....) [61] et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite [62].

Dans une autre étude, Seida et al, 2000 démontrent l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la substance humique [63].

I.3.2.3. Applications médicales

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [64], et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale [65]. De même la phase [Mg-Al, Fe] s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [15, 66, 67].

I.3.2.4. Applications biochimiques

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [68].

Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [31].

I.3.2.5. Application pour l'immobilisation d'enzymes

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également très intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [69-71].

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Ils apparaissent comme des matériaux uniques pour cette application qui présentent dans la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surfaces globalement négatives. Comme le montre la **Figure. I. 7**, différents procédés sont décrits dans la littérature pour la préparation des nanohybrides Enz-HDL en fonction des matrices HDL, des enzymes et de leur application [72].

Le principe consiste à l'immobilisation d'une grande quantité d'enzyme avec le maintien de son intégralité structurale et donc de son activité et de permettre la diffusion du substrat de l'enzyme. La versatilité de propriétés acido-basiques, dépendante du couple M^{II}/M^{III} , permet de choisir la matrice d'immobilisation la mieux adaptée au pH d'activité optimum de l'enzyme. Ces différentes méthodes d'immobilisation peuvent être résumées comme étant :

- 1- L'adsorption des biomolécules à la surface des plaquettes d'hydroxyde double lamellaire du type ZnAl-Cl, MgAl-Cl ou HDL-dodecylsulfate et dodecylsulfonate. L'utilisation de particules colloïdales d'HDL (MgAl-lactate, NiAl-NO₃) favorise l'adsorption des biomolécules. La biomembrane peut être stabilisée par une étape supplémentaire de réticulation chimique des biomolécules. Des composites HDL/ (chitosan, polyacrylic acide-co-acrylamide) ont également été utilisés comme matrices d'immobilisation d'enzymes.
- 2- Les méthodes de reconstruction à partir de phases hydroxydes doubles lamellaires délaminées ou calcinées.
- 3- Le greffage chimique avec un hydroxyde double lamellaire intercalé par du glutamate.
- 4- Le confinement des biomolécules lors de la préparation du matériau par coprécipitation ou électrogénération.

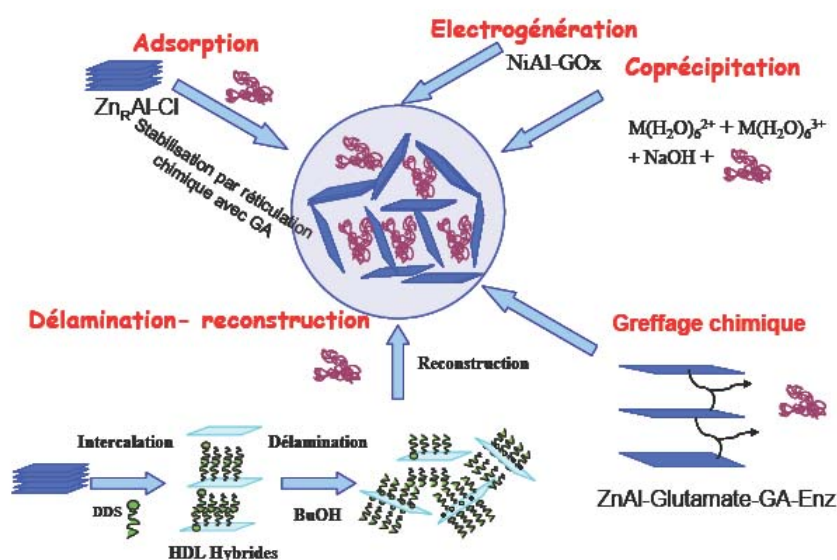


Fig. I. 7 : Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires

I.3.2.6. Autres applications

D'autres études sont également menées sur les hydroxydes doubles lamellaires en vue d'une utilisation très variée, par exemple dans le cas des argiles cationiques qui sont des matériaux à pilier [73, 74], et qui représentent des précurseurs de catalyseurs microporeux pour certaines réactions, les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi étudiés en tant qu'argiles anioniques à pilier [75-77].

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'hydroxyde double lamellaire, car l'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence [78]. L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement) [79].

Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux (CaO-Al₂O₃)-acétate de polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposites [80, 81].

Hawthorne et al, 1974 ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral [82]. **Kato et al, 1979** rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite [83].

Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [84-86].

Des récents travaux consacrés à l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme nanocharges, montrent une augmentation de 43% de la résistance à la rupture pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié / polyimide (PI). La température de transition vitreuse augmente également [87].

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type hydroxyde double lamellaire [88].

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL, cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. **Leroux et al, 2004** ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [Zn₂-Al] modifie sa texture initiale en lui conférant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluconate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [89].

I.4. Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les méthodes usuelles conçues pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont au nombre de trois [90]. Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante.

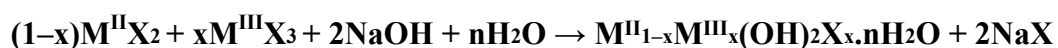
I.4.1. Les voies directes

I.4.1.1. Coprécipitation directe

La coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates [91-93].

Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [11, 14, 15, 16].

Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂, selon la réaction suivante :



I.4.1.1.1. Construction de la charpente hydroxylée

Ce processus est basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines interlamellaires.

Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constituées d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle de pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs.....) [94]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Il est généralement entre 8 et 12 [95], une gamme pour laquelle, la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent. La formation d'une phase solide à partir d'une solution fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline.

Selon la théorie de cristallisation, la vitesse de nucléation ou de formation de germes du précipité est directement proportionnelle à la sursaturation du milieu [95].

Un faible niveau de sursaturation conduit à la formation d'un nombre peu élevé de germes (un faible nombre de centres de croissance cristalline) et par conséquent, on aura la formation d'un précipité de grosses particules. Inversement, des degrés plus élevés de sursaturation, conduisent à la formation d'un nombre plus élevé de germes, donc le précipité est formé de particules de taille plus faible.

I.4.1.1.2. Cristallisation

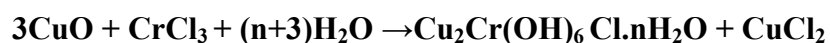
Grâce à l'étape de maturation qui consiste à un mûrissement ou vieillissement du gel à la température ambiante ou par un traitement hydrothermal, la transformation de la phase amorphe en une phase cristalline est réalisée. Ce traitement hydrothermal conduit à des produits de synthèse nettement mieux cristallisés, il peut être réalisé à des températures inférieures ou supérieures à 100°C [96].

Parfois cette méthode est limitée et certains hydroxydes doubles lamellaires ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [97]. La préparation se fait alors par d'autres voies indirectes telles que celle de l'échange anionique.

I.4.1.2. Méthode « Sel+Oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm et al [98, 99] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu₂-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [100].

La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



I.4.1.3. Méthode de Sol - Gel

Segal, 1984, définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [101].

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Cette méthode a été employée au début par **Lopez et al, 1996** pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate du métal trivalent [102].

En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché [103]. Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [104].

I.4.1.4. La méthode Urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH⁻ qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [105].

I.4.2. Les voies indirectes

I.4.2.1. Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [2], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues (**Voir Figure. I.8**).

Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celle des ions Cl⁻ et CO₃²⁻. Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant CO₃²⁻>Cl⁻>NO₃⁻ [42, 106].

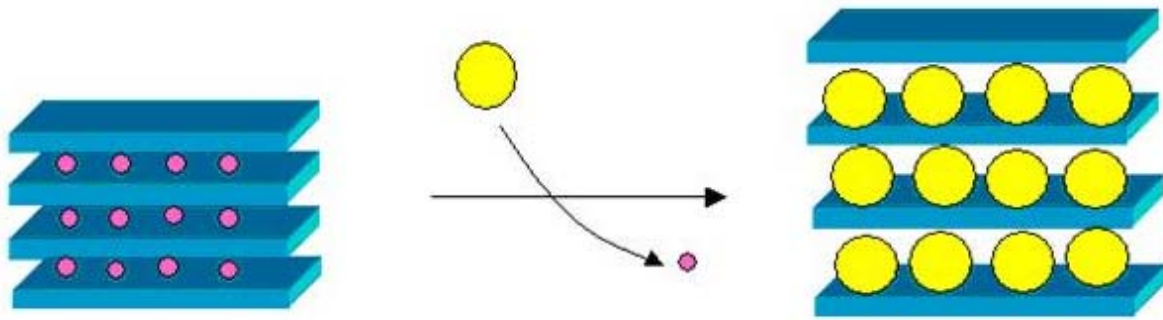


Fig. I.8 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

I.4.2.2. Calcination - Reconstruction

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [107, 108].

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [44].

I.4.2.3. Traitement hydrothermal.

On distingue la synthèse hydrothermale et le traitement hydrothermal post synthèse.

I.4.2.3.1. Synthèse hydrothermale

Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al, 1986 [109]. Pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa. Les auteurs rapportent ainsi l'obtention de la phase HDL [Mg_R-Al-CO₃] dans des domaines de composition où le degré de substitution R varie entre 1,3 et 3.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.4.2.3.2. Recristallisation hydrothermale

L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirects décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

I.5. Influence des conditions de synthèse

La structure des argiles anioniques, est souvent influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer, la nature des couples métalliques et leurs rapports molaires M^{2+}/M^{3+} , le pH de la solution et la température de cristallisation.

I.5.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})

L'obtention de l'hydrotalcite pure nécessite un choix judicieux du couple métallique ($M^{2+}-M^{3+}$). D'après les résultats de la bibliographie [42], rassemblés dans le **Tableau. I.1**, on peut remarquer que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de l'argile anionique comme pour le cas des métaux de transition (Co^{2+},Cr^{3+}) et (Ni^{2+},Cr^{3+}), où le produit synthétisé est sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde.

Les cations métalliques qui s'oxydent facilement à l'air tels que le Mn^{2+} , Fe^{2+} et Cr^{2+} doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

Tableau. I.1 : couples métalliques M^{2+}/M^{3+}

M^{2+} / M^{3+}	Al	Cr	Fe	Sc
Mg	b)	b)	b)	b)
Fe	b) a)	c)	a)	
Co	b)	c)		
Ni	b)	c)		
Zn	b)	b)		
Cu	b)	c)		
Mn	b) a)	d)	d)	
Cr	b) a)	d)	d)	

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- a) atmosphère non oxydante,
- b) hydrotalcite formé,
- c) formation des oxydes et des hydroxydes
- d) pas de formation d'hydrotalcite.

I.5.2. Influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}

Les résultats de la bibliographie [42] résumés dans le **Tableau. I .2** montrent que la synthèse des argiles anioniques dépend aussi du rapport molaire M^{2+} / M^{3+} du mélange réactionnel.

En effet, pour un même système, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire M^{2+} / M^{3+} compris entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+} / Al^{3+} et Mg^{2+} / Fe^{3+} . Le **Tableau. I .3**, tiré de la bibliographie, résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices.

En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrotalcite. La même remarque peut être faite en ce qui concerne les deux autres systèmes étudiés, exceptés que le domaine de formation de l'argile anionique à l'état pure est cette fois ci plus restreint.

Tableau. I .2 : influence du rapport molaire R pour la formation des HDLs

$R=M^{2+} / M^{3+}$	1	2	3	4	5
Mg/Al	HT+ $Al(OH)_3$	HT	HT	HT	HT + $Mg(OH)_2$
Co/ Al	HT+ $Al(OH)_3$	HT	HT	HT+ β - $Co(OH)_2$	HT + β - $Co(OH)_2$
Ni/ Al	HT+ $Al(OH)_3$	HT	HT	HT+ $Ni(OH)_2$	HT+ $Ni(OH)_2$
Mg/Fe	HT+ $Fe(OH)_3$	HT	HT	HT	HT + $Mg(OH)_2$

Tableau. I.3 : Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs [28]

Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} ajustable
[Zn-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Ni-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Cu-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Fe]	$2.7 \leq R \leq 5.6$
[Zn-Fe]	$2.0 \leq R \leq 4.0$
[Co-Fe]	$1.0 \leq R \leq 4.0$
[Ni-Fe]	$2.0 \leq R \leq 3.0$
Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} fixé
[Zn-Cr]	2
[Mg-Cr]	2

I.5.3. Influence des différentes méthodes de synthèse sur la morphologie des phases d'hydroxydes doubles lamellaires

La morphologie des particules d'hydroxydes doubles lamellaires dépend aussi de la méthode de synthèse. Lors de la préparation de ces phases par coprécipitation, le recouvrement des étapes de nucléation et de croissance entraîne une précipitation hétérogène. Il s'ensuit la formation de petites particules hexagonales agrégées en cristallites secondaires de formes variées (rose de sable). Dans le cas où ces étapes sont séparées (méthode urée), la formation de grosses plaquettes de forme hexagonale est obtenue [105].

Les conditions de contrôle du pH au cours de la précipitation ont aussi un effet important sur les propriétés texturales des hydroxydes doubles lamellaires et en particulier sur les propriétés de porosité. Par exemple, la coprécipitation à pH croissant de la phase $[Mg_2-Al-CO_3]$ provoque la précipitation de petites plaquettes de forme mal définie, rugueuses mais avec une surface spécifique élevée. Au contraire, les particules préparées à pH constant sont idéalement hexagonales, bien définies, lisses et de taille plus grande. La première méthode engendre une distribution de pores entre 80 et 250 Å alors que la seconde conduit à une distribution d'un rayon proche de 20 Å [110]. Les propriétés texturales dépendent aussi de la composition chimique des feuillet.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

En effet, une phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3]$ préparée par coprécipitation a tendance à montrer une morphologie de rose des sables, alors que la phase $[\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}]$ montre un empilement en forme de château de cartes des plaquettes HDL (**Fig.1.9**).

Une étude a été réalisée sur l'effet de la substitution partielle du fer et du cuivre dans une phase $[\text{Mg-Al-CO}_3]$. Les produits substitués montrent une conservation de la structure lamellaire mais la morphologie subit des modifications importantes.

La présence de cuivre entraîne une augmentation de taille des pores tandis que le fer diminue leur taille par rapport à la phase non-substituée. Par conséquent, la surface spécifique est modifiée et progresse de la façon suivante : $\text{Cu-HDL} < \text{Mg-HDL} < \text{Fe-HDL}$. Ce changement serait provoqué par le type d'interconnexions et d'agglomérations des particules [111].

A la fin de cette partie, on peut dire que la plupart de ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre car elles supposent un contrôle strict du pH. De plus, la synthèse en milieu aqueux sous air entraîne souvent une contamination des composés par les anions carbonates. Dans le chapitre I de la partie II, nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse de ces hydroxydes doubles lamellaires, permettant d'éviter ces deux inconvénients. Il s'agit d'une méthode basée sur l'hydrolyse forcée en milieu polyol, méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires à partir des métaux de transition.

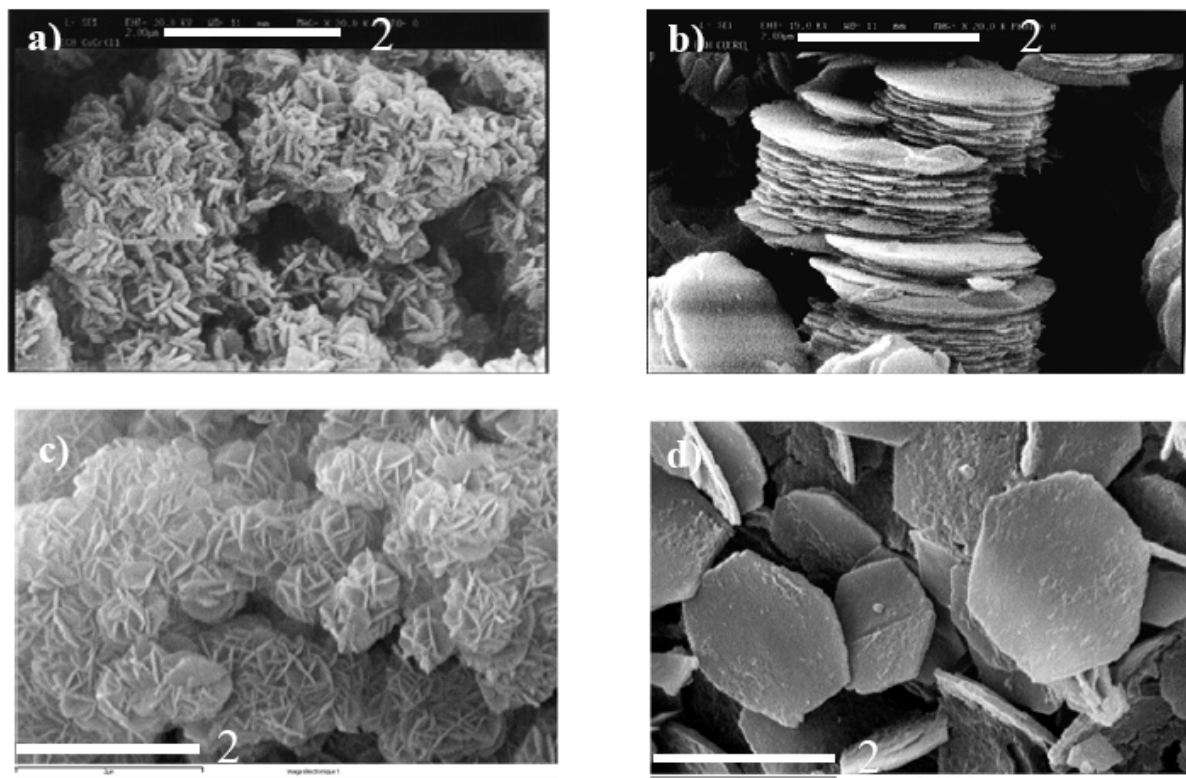


Fig.1.9 : Microscopie électronique de $\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}$ préparé par a) CuO/CrCl_3 hydrolyse induite et b) coprecipitation et $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ préparé par c) coprecipitation et d) la méthode urée [28]

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.6. Méthodes usuelles de caractérisation des HDLs

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification [112]. Parmi les plus importantes on peut citer :

I.6.1. Diffraction des rayons RX

L'analyse RX des hydroxycalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaires d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes.

Pour ce type de matériau, les diagrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet faiblement cristallisés [14].

I.6.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercaler [19, 113]. Elle est également utilisée pour une estimation quantitative du rapport de l'anion entrant sur l'anion sortant pour suivre l'échange anionique [92]

Selon **Serna et al, 1982** l'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles OH d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part [114, 115]

De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique aux alentours de 1360 cm^{-1} [116].

I.6.3. Microscopie électronique (MEB et MET)

I.6.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.6.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation structurale et microstructurale indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés et de connaître les défauts structuraux qui peuvent y exister. Elle permet également grâce à la diffraction électronique d'accéder à la symétrie cristalline et aux paramètres de la maille élémentaire.

I.6.4. Analyse thermique

Les analyses thermiques ATD / ATG permettront de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structure subies par un matériau lors d'un traitement thermique.

La décomposition thermique des hydroxydes doubles lamellaires conduit aux oxydes mixtes utilisés comme support ou précurseur de catalyseurs. Cette étape a été largement décrite par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle par un certain nombre d'auteurs [11, 14, 15, 16, 117].

L'évolution thermique de ces phases est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à leur déshydratation ; celle-ci est complète entre 260° et 340°C selon le composé et s'effectue en deux étapes :

- la première est due au départ de l'eau insérée entre les couches ainsi qu'à l'eau adsorbée à la surface des micro-cristallites.
- La seconde est due à la déshydroxylation qui conduit nécessairement à la destruction de la structure se traduisant par une amorphisation de la phase.

Aux plus hautes températures, supérieure à 500°C, le matériau est décomposé généralement en une ou plusieurs phases spinelles et en oxydes métalliques. Cette décomposition est précédée par l'élimination de l'anion interfeuille, si ce dernier est instable à haute température [91, 118-120].

Pour tous les composés de type hydrotalcite deux pics endothermiques sont observés vers 200°C et 300-500°C sur les diagrammes ATD :

- le premier pic endothermique dû à l'élimination de l'eau intercouche est observé aux alentours de 200°C indépendamment de l'anion interstitiel [11, 18, 49]
- Le second pic endothermique attribué à la décomposition de la couche type brucite est observé à des températures légèrement différentes de celle de l'hydrotalcite synthétique. Ainsi dans un travail mené par Miyata et al, 1977, le second pic endothermique pour les

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

hydroxydes doubles lamellaires contenant l'anion SO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} , est observé à 460°C [15]. (avec l'anion CO_3^{2-} il apparaît à 440°C [14]). Ce résultat suggère que la force d'attraction entre l'anion et le feuillet brucite est plus forte dans le cas de l'anion SO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} que dans le cas de CO_3^{2-}

Références Bibliographiques

- [1] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 8 (6) (1998)1329-1331
- [2] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [3] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, Vol 45 N° 1 (1997) 92-98.
- [4] H. Besson, S.Caillere et S.Henin. *Bull. Groupe français. Argile XXVI*(1973) 79 – 89.
- [5] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173-301.
- [6] Hochstetter, C. *J. Prakt. Chem.* 27(1842) 375.
- [7] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb.*, 24 (1915) 92.
- [8] R. Allmann, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 972-977.
- [9] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 37 n°6 (1969) 338.
- [10] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 39 (1973) 377.
- [11] M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland, *Clay Miner.*, 7(1967)177.
- [12] G.W.Brindley and S. Kikkaawa, *American Minéralogie*, 64(1979) 836 – 843.
- [13] S. Miyata and T. Kumara, *Chem. Lett*, (1973) 843
- [14] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23 n°5 (1975) 369
- [15] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25(1977)14
- [16] S. Miyata, and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, 26 n°6 (1978) 441.
- [17] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 n°4 (1983) 305.
- [18] D. L. Bish and G. W. Brindley, *Am. Mineral.* 62 (1977) 458
- [19] D. L. Bish, *Bull. Mineral.* 103 (1980) 170

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [20] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, Layered Double Hydroxydes : present and Future, Nova Science Publishers, New York, (2001).
- [21] A. Vaccari, Appl. Clay Sci, 14 (1999)161–198.
- [22] V.Fernon, Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.
- [23] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P.Besse. J. Chim. phys. 96 (1999)455 – 463.
- [24] G.W.Brundley and S.Kikkawa. Clays and Miner 28 n°2 (1980) 87 – 91
- [25] F. Millange, et al, Chem. Mater, 2000. 12(7) 1990-1994.
- [26] L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte]
- [27] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly,. Inorg. Chem, 29 (26) (1990) 5201-5207.
- [28] S. Vial, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2005
- [29] U. Castantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti and L. Perioli , Microp. Mesop. Mater. 107 (2008) 149.
- [30] C. Del Hoyo, Layered double hydroxides and human health: An overview, Appl Clay. Sci. 36 (2007) 103.
- [31] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, Appl Clay Sci, 36 (2007) 122–132
- [32] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chanvière, C. Forano and J.P.Besse , J. Mater. Chem. 11 (2001) 105
- [33] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa and K. Chiba, J. Mater. Res. 13(4) (1998) 848.
- [34] S. Yamanaka, K. Ando and M. Ohashi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 371(1995) 131.
- [35] S. Ogata, I. Miyazaki, Y. Tasaka, H. Tagaya, J. I. Kadokawa and K. Chiba, J. Mater. Chem., 8 (1998) 2813
- [36] M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, Inorg. Chem., 32(1993)1209.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [37] N. Iyi, K. Kurashima and T. Fujita, Chem. Mater., 14(2002) 583.
- [38] M. Taibi, Thèse de l'Université Paris 7, 2003, Paris.
- [39] W.T.Reichle. J. Catal. 101 (1986).
- [40] P.Vishnu Kamath and G.Helen Annal Therase. J. Solid State Chem 128 (1997) 38 – 41.
- [41] M. A.Aramendia, Y. Aviles, V. Borau, J- M. Luque, J- M. Mrinas. J. Mater. Chem, 9 (1999) 1603-1607.
- [42] W. T. Reichle. Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141]
- [43] [R. SEGNI, Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand
- [44] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8535.
- [45] W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everhardt, J. Catal., 101 (1986)352
- [46] E. C. Kruissink, L. L. Vanreijden and J. R. Ross, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 77 n°1 (1981) 649.
- [47] P. Grandvallet, Rapport IFP, n°30663 (1982).
- [48] F. Lepeltier, Rapport IFP, n°33455(1985).
- [49] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. Catal., 85(1984)260.
- [50] E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, Chem. Lett., (1989)1485-1487.
- [51] W. T Reichle, J. Catal, 94(1985) 547.
- [52] C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu, Main Group Elements and their Compounds. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- [53] S. P. Newman, W. Jones. J. Solid State Chem. 148 (1999) 26–40.
- [54] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. Clay Sci. 22(2002)17–23.
- [55] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. Appl Clay Sci. 13 (1998) 21–34.
- [56] W. Kagunya, M. Chibwe, W. Jones. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244(1994)155–160.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [57] T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida, Y. Miyano, A. Okuwaki. Bull. Chem. Soc. Jap. 75(2002)595–599.
- [58] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. Water Res. 37(2003)1545–1550.
- [59] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, Czech.Chem.Comm., 63 (1998) 732-740.
- [60] L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. Ind. Eng. Chem. Res. 34(1995)1196-1202.
- [61] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse,. Appl Clay Sci 18 (2001) 255-264.
- [62] R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks, Environmental Sci. Techn. 33 (1999) 3140.
- [63] Y. Seida, Y. Nakano, Water Res. 34 (2000) 1487.
- [64] H. Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
- [65] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, Pharma. Acta. Helv. 49(1974) 298.
- [66] W.T. Reichel, Chem Tech, 16(1) (1986), 58.
- [67] H. Anabuki, and S. Mayata, Eur. Patent, , 611(1982) 75.
- [68] J.-H. Choy, S-Y. Kwak, Y-J. Jeong and J-S. Park, Angew. Chem. Int. Ed, 39 No 22 (2000) 4041.
- [69] L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, J. Molecular Catal B:Enzymatic, 16 (2001) 65–71.
- [70] L. Ren, J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, J. Molecular Catal B: Enzymatic.18 (2002) 3–11.
- [71] M.B.A. Rahman, M. Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z.A Rahman RNZA, A.B. Salleh, Catal Today, 93–95 (2004) 405–410.
- [72] C. Forano, S. Vial and C. Mousty, Nanohybrid Enzymes-layered double hydroxides:potential applications, Curr. Nanosci. 2 (2006) 283.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [73] D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J.M. Thomas, J. H. Ballantine and J. H. Purnell, *Solid States Ionics*, 24 (1987) 205.
- [74] A. Moini and T. J. Pinnavaia, *Solid States Ionics*. 26 (1988) 119.
- [75] T. Kwon, G. A. Tsigdinos and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3653.
- [76] M. Doeuff, T. Kwon, and T. J. Pinnavaia, *Synt Metals*. 34 (1989) 609.
- [77] M. A. Drezdron, US Patent 4.774.212 (1988)14.
- [78] K. Kotani, H. Yoneyama, , *Electroanal. Chem.* 233(1987) 291.
- [79] J.D. Birchall, A.J. Howard, Kendall, *Nature*. 289 (1981) 388.
- [80] O.O. Popoola, W. M. Krive, J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc; D.*, 74(1991) 1928.
- [81] S. A. Rodger, W. Sinclair, G. W. Groves, S. A. Brooks, Double, D.D., *J. Mater. Sci.* 20 (8) (1985) 2853.
- [82] D. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Chem.* 8 (1974) 649.
- [83] C. Kato, K. Kurada, M. Misawa, *Clays Clay Miner.* 27 (1979)129.
- [84] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuruuchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179.
- [85] O. Kamigaito, M. Kawasumi, M. Hohzaki, Y. Kojima, A. Okada, US Patent 481073 (1993).
- [86] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci A*, 31(1993) 2493.
- [87] H.B. Hsueh, C.Y. Chen, *Polymer*, 44 (2003)1151-5275.
- [88] N. Schall, T. Engelhardt, H. Simmler-Hubenthal, G. Beyer, , *PCT Int. Appli.*, , patent number 2000-EP2115 (2000).
- [89] F. Leroux, J. Gachon, J.P. Besse, *J. Solid State Chem.*177 (2004) 245.
- [90] C. Carlino., *Solid State Ionics* **98** (1997) 73.
- [91] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima, *React. Solids*, 5(1988)219.
- [92] C. Le BAIL, J. H. Thomassin and J. C. Touray, *Phys. Chem. Miner.*, 14 (1987) 377.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [93] R. M. Taylor, U. Schwertmann and H. Fechter, *Clay Miner.*, 20(1985)147.
- [94] J. Inacio, C.Forano, C.Taviot – guého, J. P.Besse, *Microp Mater* 10(2000) 67-84.
- [95] V. RIVES and S. Kannan. *J. Mater. chem*,10 (2000) 489 – 495.
- [96] M.A. Ulibarri et al / *Appl. Clay Sci* 18 (2001) 17-27.
- [97] B. I. Intorre, A. E. Martell., *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 358.
- [98] J.P Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 265.
- [99] G.M. Woltermann, US Patent 4 (1984)454-244.
- [100] L. Bigey. Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1998.
- [101] D.L. Segal, *J.Non-Cryst Solids* 63 (1984) 183-191.
- [102] T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras. Structure and texture. *Langmuir*, 12 (1996) 189–192.
- [103] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit. *Microp. Mesop Mater*, 39 (2000) 229–247.
- [104] D. Tichit. N. Das, B. Coq. Durant .*Chem. Mater*.14 (2002) 1530.
- [105] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European. J. Inorganic. Chem*, (1998) 1439- 1446.
- [106] A. Mendeboure, R. Schollhorn, *Rev. Chim. Miner* 23 (1986) 819.
- [107] W. Reichele, *Chem.Tech*, 58 (1986).
- [108] T.Hibino, Y.Yamashita, K. Kosuge, A.Tsunashima, *Clays Clay Miner.* 43(4)(1995) 427.
- [109] I. Paush, H.H. Lohse, K. Schürmann, R. Allm R.ann *Clays Clay Miner.* 34(1986)507.
- [110] S.K. Yun, T. J. Innavaia, *Chem Mater*, 7 (1995) 348-354.
- [111] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *Microp. Mesop Mater*, 47(2001) 275-284.
- [112] V. Prevot, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand,1999.
- [113] A. Schutz and P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, 68 (1987) 360.

PARTIE I : Généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires

- [114] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon and C. J. Serna, Phys. Chem. Miner., 12 (1985) 34.
- [115] C. J. Serna, J. L. Rendon and J. E. Iglesias, Clays Clay Miner., 30 n°3, (1982)180.
- [116] M. Kaneyoshi and W. Jones. J. Mater. Chem, 9 (1999) 805 – 811.
- [117] G. J. Ross and H. Kodama, Am. Miner., 52 (1967) 1036.
- [118] T. Yamaoka, M. Abe and M. Tsuji, Mt. Res. Bull., 24(1989)1183.
- [119] T.Sato, T.Wakabayashi and M.Shimada, Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) 89.
- [120] P. Grandvallet, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I(1985)

PARTIE II

**Synthèse, Caractérisation Et Etude Structurale des
Hydroxydes Doubles Lamellaires
CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p**

CHAPITRE 1

**Elaboration et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p,
CoNiFe-Ac /p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse
forcée en milieu polyol**

SOMMAIRE

II.1.1. Introduction

II.1.2. Synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol

II.1.3. Propriétés des polyols

II.1.3.1. Pouvoir solvatant

II.1.3.2. Pouvoir complexant

II.1.3.3. Pouvoir réducteur

II.1.4. Paramètres influençant la synthèse en milieu polyol

II.1.4.1. Influence du taux d'hydrolyse et de température

II.1.4.2. Influence de la concentration en sels métalliques

II.1.5. Mode opératoire retenu pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

II.1.6. Caractérisations physico-chimiques des HDLs élaborés

II.1.6.1. Diffraction des rayons X

II.1.6.2. Caractérisation Morphologique

II.1.6.2.1. Microscopie Electronique à transmission (MET)

II.1.6.2.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

II.1.6.3. Spectroscopie Infra-rouge

II.1.6.4. Analyse Chimique

II.1.6.5. Analyse thermique

II.1.6.6. Etude des propriétés de surface et de porosité

II.1.6.6.1. Modèle BET

II.1.7. Conclusion

Références Bibliographiques

II.1.1. Introduction

En plus de la méthode par coprécipitation en milieu aqueux, une nouvelle méthode pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires a été récemment mise au point au laboratoire [1-3].

Elle tire profit des propriétés complexantes des polyols, et consiste à faire précipiter par hydrolyse forcée des hydroxydes doubles lamellaires à partir d'une solution de sels métalliques (généralement l'acétate), dissous dans un polyol, par simple contrôle des paramètres de synthèse tels que le taux d'hydrolyse, la température et la concentration des sels métalliques.

Cette méthode offre plusieurs avantages, elle nous permet d'éviter le contrôle de pH et favorise l'absence des carbonates en solution grâce au caractère acide du polyol [4] si on veut insérer d'autres anions comme les acétates qui sont susceptibles, grâce à leur taille, de conduire à des phases lamellaires à large domaine interlamellaire.

II.1.2. Synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol

Le procédé polyol est une nouvelle méthode de synthèse par chimie douce permettant d'élaborer des composés inorganiques (métaux, oxydes, hydroxydes, etc.) de morphologies et de tailles variées [5-7]

Il a été développé par **F. Fiévet et al, 1987** initialement pour la fabrication de poudres métalliques d'éléments de transition d [2] et a été rapidement étendu à la fabrication de divers solides inorganiques allant de l'hydroxyde, à l'oxyde en passant par l'alcoxyde et l'hydroxyalcoxyde [5]

Lorsqu'il est utilisé pour la synthèse des oxydes et hydroxydes, le procédé polyol s'apparente aux procédés sol-gel. En effet, dans le procédé polyol, le précurseur est un sel inorganique comme dans le cas de la voie aqueuse et le solvant est un alcool comme dans le cas de la voie organique. Il a été démontré qu'en milieu polyol le sel dissout réagit sur le polyol pour former in-situ un alcoxyde qui subit alors les réactions d'hydrolyse et condensation pour aboutir au final aux hydroxydes ou oxydes [8].

Cette méthode, en relation avec ses conditions opératoires proches des conditions hydrothermales (chauffage à reflux) et des propriétés intrinsèques des molécules de solvant (pouvoir complexant) permet à la fois d'obtenir des particules de grande qualité cristalline et assez homogènes en taille.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

II.1.3. Propriétés des polyols

Le terme polyol regroupe tous les polyalcools en général et les α -diols en particulier. Il s'étend aussi aux éthers de glycols.

Les polyols les plus couramment utilisés à cet effet, sont l'éthylène glycol (EG), le propanediol-1,2 (PG) et le diéthylène glycol (DEG) (Voir Fig. II.1.1).

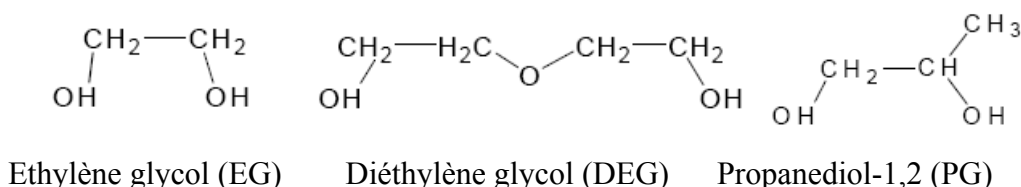


Fig. II.1.1 : Les différents polyols les plus utilisés

II.1.3.1. Pouvoir solvatant

Une des principales propriétés des polyols est leur pouvoir dissolvant d'un grand nombre de composés inorganiques et ceci grâce à leur grande polarité et à leur constante diélectrique élevée qui abaissent les forces électrostatiques entre les cations et les anions solvatés.

Les polyols sont donc susceptibles de dissoudre, au moins partiellement de nombreux composés métalliques utilisés comme précurseurs [9]. De plus, leur point d'ébullition élevé permet de mener des réactions dans un large domaine de température, allant jusqu'à 245°C dans le cas du DEG. En les comparant à l'eau, les différentes caractéristiques de plusieurs solvants sont rassemblées dans le **Tableau II.1.1**.

Tableau. II.1.1 : Caractéristiques physico-chimiques de quelques polyols et de l'eau.

E_0 : Température d'ébullition sous une atmosphère (°C) ; d : Densité ; μ : Moment dipolaire (Debye) ; ϵ : Constante diélectrique (pF/m)

Solvant	Abréviation	E^0 (°C)	ϵ_r (pF/m)	μ (D)	d
Eau	H ₂ O	100	78.5	1.85	1.00
Ethylène glycol	EG	198	38	2.28	1.11
1,2-propanediol	PG	189	32	-	1.04
1,2-butanediol	BEG	192	22.4	-	1.01
diéthylèneglycol	DEG	245	32	2.31	1.12
tétraéthylèneglycol	TEG	189	20	1.65	1.04
éthanol	EtOH	78.3	24.35	1.66	0.79

II.1.3.2. Pouvoir complexant

Les α -diols sont des agents complexants des cations métalliques. Les complexes formés sont généralement très solubles mais il a été possible dans certains cas d'obtenir des composés cristallisés dans lesquels deux molécules de diols sont coordonnées au centre métallique pour former des complexes de formule $M(EG)_2X_2$, avec $M = Mn, Ni, Co, Cu$, EG= éthylène glycol et X un ion halogénure, Cl^- ou Br^- [10]

En milieu basique il peut se former des alcoxydes. La déprotonation des deux fonctions alcools génère un dialcoolate, ligand chélate, et permet la formation de complexes avec les ions métalliques. C'est le cas de la réaction des alcoxydes $M(OR)_n$ dans un milieu polyol, où RO^- est un groupement alcoolate. A température ambiante il se produit un échange des groupements RO^- pour donner des glycolates ou des alcoxy-glycolates [11] selon le schéma suivant (Fig. II.1.2).

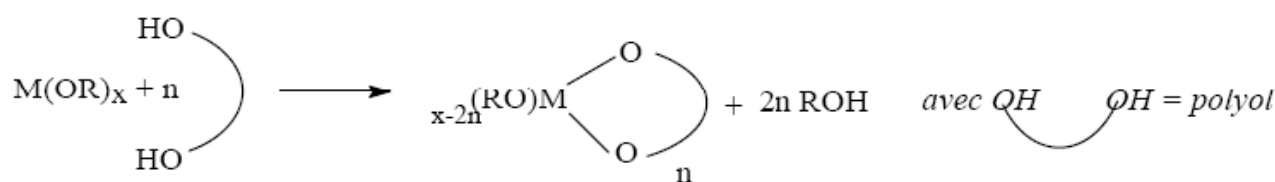


Fig. II.1.2 : Substitution de deux groupes alcoolates simples par des groupes glycolases chélates.

La solubilité des alcoxydes ainsi formés dépend de la charge du centre métallique. Avec les cations divalents, comme Co^{2+} , les alcoxydes que forment les polyols sont des composés tridimensionnels très faiblement solubles.

En partant d'hydroxydes de cobalt ou de nickel, il a déjà été observé à haute température au cours de la synthèse des poudres métalliques de cobalt ou de nickel dans l'éthanediol, la précipitation d'un hydroxy-éthylène-glycolate de cobalt et de nickel comme phase solide intermédiaire [12]

La structure de cette phase dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ avec un désordre turbostratique. A l'ébullition du polyol, **K. Tekaïa et al, 1989** ont synthétisé le composé $Ni(C_2H_4O_2)$ où l'éthanediol est deux fois déprotoné et chélate les ions Ni^{2+} . Il s'agit d'un composé lamellaire dont la structure dérive aussi de la brucite [13].

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

D'autres alcoxydes de cobalt et de manganèse ont aussi été synthétisés par **D. Larcher et al, 2003** à partir des acétates métalliques en milieu polyol basique [14]

II.1.3.3. Pouvoir réducteur

L'action réductrice du polyol permet d'obtenir quantitativement le métal sous forme de poudre finement divisée à partir de son sel quand l'eau est absente du milieu réactionnel. La réduction du cation métallique a lieu via la solution et non pas à l'état solide et passe par l'oxydation du polyol [15, 16]

II.1.4. Paramètres influençant la synthèse en milieu polyol

Les polyols apparaissent grâce à leurs multiples propriétés (pouvoir complexant, pouvoir réducteur...) des milieux propices pour l'élaboration d'une grande variété de matériaux inorganiques (hydroxyde, oxyde, métal). En effet en jouant sur deux paramètres faciles à contrôler (température et le taux d'hydrolyse défini comme : nH_2O/nM), on peut orienter les réactions soit vers l'hydrolyse et obtenir des hydroxydes ou oxydes soit vers la réduction et obtenir des métaux. Ceci est clairement illustré dans le cas du cobalt comme le montre la **Fig. II.1. 3** [5, 17]

II.1.4.1. Influence du taux d'hydrolyse et de température

Le taux d'hydrolyse est un paramètre très important dans le choix du matériau à synthétiser par hydrolyse forcée en milieu polyol. Il représente le rapport entre le nombre de moles d'eau ajouté à la réaction et le nombre de moles des cations métalliques ($h = nH_2O/n (M^{II} + M^{III})$).

L. Poul et al., 2000 ont déjà effectué des travaux sur cet axe et ont montré que la synthèse d'un hydroxyacétate à base de cobalt ou de nickel $M(CH_3CO_2)_{0,5}OH_{1,5}.nH_2O$, avec $M = Ni^{2+}, Co^{2+}$, s'effectue avec un taux d'hydrolyse $h > 25$ et à une température $T \approx 60^\circ C$. Dans le cas de la formation d'un oxyde, un taux d'hydrolyse $h < 25$ est nécessaire avec une augmentation de température. Par contre en absence d'eau (taux d'hydrolyse $h = 0$) et à la température d'ébullition du polyol, la synthèse conduit à la formation d'un métal [3]. (**Voir Fig. II.1.3**).

II.1.4.2. Influence de la concentration en sels métalliques

La nature du composé obtenu dépend aussi de la concentration du précurseur. Des études antérieures effectuées par **L. Poul, 2000** et **J. L. Dorémieux, 1967** [17, 18], ont montré qu'en plus la difficulté de dissolution des sels de cobalt et de nickel dans les polyols par rapport aux sels du zinc qui se dissolvent facilement, une concentration supérieure à 0.5mol/l dans le

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

cas de cobalt et de nickel, conduit à la formation d'un hydroxyacétate de formule $\text{M}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5$ avec $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$. Par contre dans le cas du zinc, la réaction conduit à la formation d'une phase intermédiaire d'oxyde avant même la dissolution totale du précurseur.

Dans ces conditions, on peut dire que l'obtention d'un hydroxyacétate à base de nickel, cobalt ou zinc n'est possible qu'avec des concentrations en sel métallique inférieures ou égales à 0.5 mol/l.

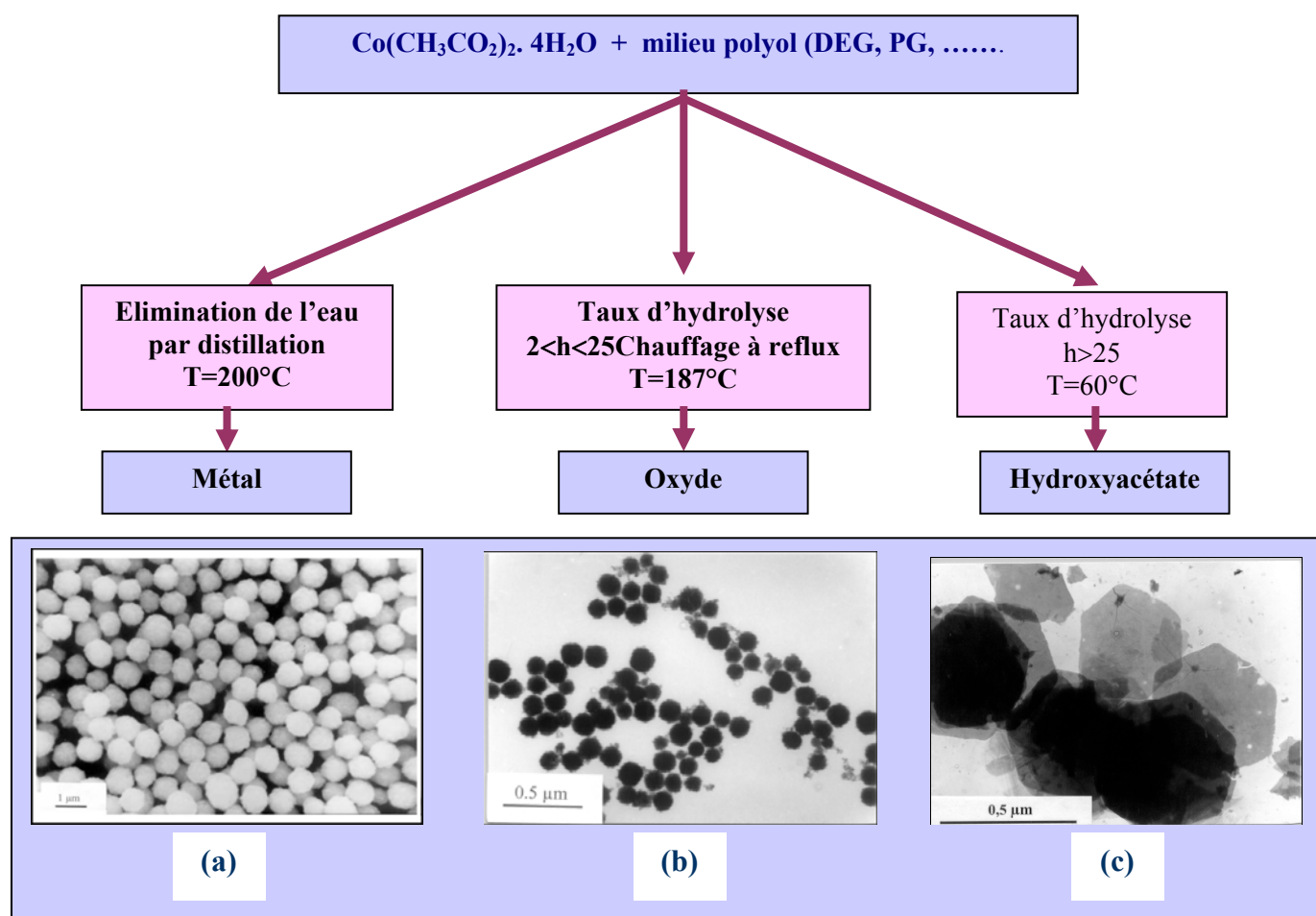


Fig. II.1.3 : Observations au Microscope Electronique à Transmission (MET) (a) de particules métalliques, (b) d'oxydes et (c) d'hydroxydes lamellaires [17]

II.1.5. Mode opératoire retenu pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p (avec Ac est l'anion intercalé entre les feuillets) préparés en milieu polyol diéthylène glycol (DEG) ont été obtenus par chauffage sous agitation mécanique grâce au dispositif expérimental indiqué à la **figure. II.1.4**. Un thermocouple relié à un régulateur de température permet d'assurer le contrôle des paramètres de synthèse tels que la température de consigne, la vitesse de montée en température ($6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) et la puissance de chauffe (**Fig. II.1.4**)

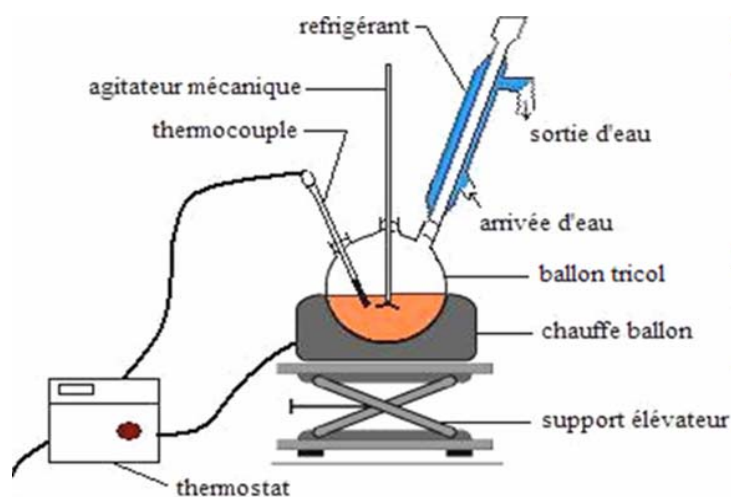


Fig. II.1.4 : Dispositif expérimental de la synthèse en milieu polyol des hydroxydes doubles lamellaire

Les solutions solides des hydroxydes doubles lamellaires ont été élaborées par hydrolyse forcée en milieu polyol à partir des sels d'acétate $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Selon le composé voulu, des quantités convenables de ces sels métalliques correspondant à un taux R défini par le rapport molaire entre le nombre de moles du cation métallique divalent sur le nombre de moles du cation métallique trivalent $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 3$ sont dissoutes dans un mélange de 80 ml de DEG et une quantité d'eau qui correspond à un taux d'hydrolyse $h=100$, h représente le nombre de mole d'eau sur le nombre total des cations métalliques $h = n\text{H}_2\text{O}/n(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$ et un taux de basicité $b=2$, avec $b = n\text{NaOH}/n(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

La concentration totale en métal est fixée à 0.5M. La synthèse est réalisée à 95°C pour les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et à 130°C pour ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p sous agitation durant 6 heures.

Les composés obtenus sont ensuite isolés par centrifugation puis lavés trois fois à l'éthanol avant d'être séchés dans l'étuve à 50°C.

Les quatre matériaux synthétisés ont été étudiés à l'aide d'un ensemble de techniques physiques et chimiques dans le but de préciser leur homogénéité, leur stœchiométrie ainsi que leurs caractéristiques texturales, structurales et chimiques.

Ces caractérisations structurales et morphologiques ont été effectuées à l'aide de diverses techniques complémentaires : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique (MEB et MET), spectroscopie infra-rouge (IR) et analyse chimique.

L'étude du comportement thermique et les propriétés de surface et de porosité d'hydroxydes doubles lamellaires synthétisés ont été menées par analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) et volumétrie (Modèle BET).

II.1.6. Caractérisations physico-chimiques des HDLs élaborés

II.1.6.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différentes phases lamellaires synthétisées (**Voir Fig. II.1.5 - Fig. II.1.8**) présentent une grande similitude avec celui des hydroxydes doubles lamellaires [19-21]. Ils sont pauvres en raies et témoignent du caractère turbostratique de ces phases (cette dénomination fut adoptée pour les structures lamellaires dont les feuillettes sont parallèles mais désorientés les uns par rapport aux autres) par la présence d'un ensemble de réflexions dissymétriques aux angles de diffraction élevés [22-24]. En effet il a été montré que le diagramme de diffraction des rayons X pour un composé turbostratique ne présente que les réflexions cristallines (00l) et des raies (hk0) dissymétriques.

La dissymétrie de ces pics traduit le désordre turbostratique dans l'empilement des feuillettes de type brucite [25, 26].

Les raies (hkl) ne sont pas observées en raison du désordre entre les plans [23, 27, 28].

Les raies (00l) aux petits angles, avec une intensité décroissante vers les grands angles sont symétriques et larges pour les phases CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p. Cet élargissement indique une cristallinité moins bonne que celle obtenue pour les phases ZnNiFe-Ac/p et ZnCo-Ac/p qui présentent des raies fines. Ces réflexions (00l) sont reliées à l'écartement des feuillettes, elles permettent de déterminer la distance interlamellaire et établir un calcul approché du paramètre C de la maille supposée hexagonale par la relation suivante $C=3d_{003}$ [29, 30].

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

Ce paramètre qui ne dépend en priorité que de la nature de l'anion intercalé [31, 32] montre des variations entre les domaines de composition (de 12 à 14Å) pour CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p respectivement, alors que dans tous les cas le même anion (acétate) est inséré. Une modification structurale au niveau des feuillets due à la nature des éléments métalliques et /ou un arrangement différent des espèces insérées (anions + eau) dans l'espace interfeuillets, peuvent être à l'origine de ces différences de valeurs observées [33, 34]. La raie (110) est la raie la plus importante des raies (hk0), elle est située au voisinage de 70° en 2θ et permet de déterminer la distance interatomique métal – métal du feuillet et donc calculer le paramètre de maille a ($a=2d_{110}$) [29, 35, 36].

Les résultats obtenus montrent une évolution de la valeur de ce paramètre en fonction de la nature des cations métalliques constituant le feuillet. Ces variations du paramètre a semblent suivre celles des rayons ioniques des cations ($r_{Co^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{Ni^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}} = 0.76 \text{ \AA}$), ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [37, 38].

La dissymétrie de ces pics traduit le désordre turbostratique dans l'empilement des feuillets de type brucite [25, 26]. A la fin, il convient de dire qu'en raison du faible nombre de raies de diffraction observées, nous n'avons pas pu établir un groupe d'espace pour ces nouveaux matériaux synthétisés. Ce pendant et grâce aux considérations précédentes, les diagrammes de poudre des différentes phases obtenues, ont été indexés comme la majorité des hydroxydes doubles lamellaires dans le système hexagonal avec un groupe d'espace R3-m et les paramètres de maille a et c [22, 39]. La longueur de corrélation calculée à partir de la raie de diffraction (00l) pour les quatre matériaux préparés, révèle une meilleure cristallinité pour le composé ZnCoFe/p en comparaison avec les autres matériaux. Dans ce cas, elle correspond à l'empilement d'environ 33 feuillets par cristallite (voir Tableau. II.1.2)

Tableau. II.1.2 : Paramètres de maille et taille des cristallites pour les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

Composé	R=M ^{II} /M ^{III}	a =2d ₁₁₀ (Å)	d ₀₀₃ (Å)	Longueur de corrélation selon l'axe c(Å)	Nbre de feuillets/cristallite
CoFe-Ac/p	3	3.12	12.70	94	7
CoNiFe-Ac/p	3	3.08	12.47	60	5
ZnNiFe-Ac/p	3	3.06	13.64	228	16
ZnCoFe-Ac/p	3	3.1	14.69	490	33

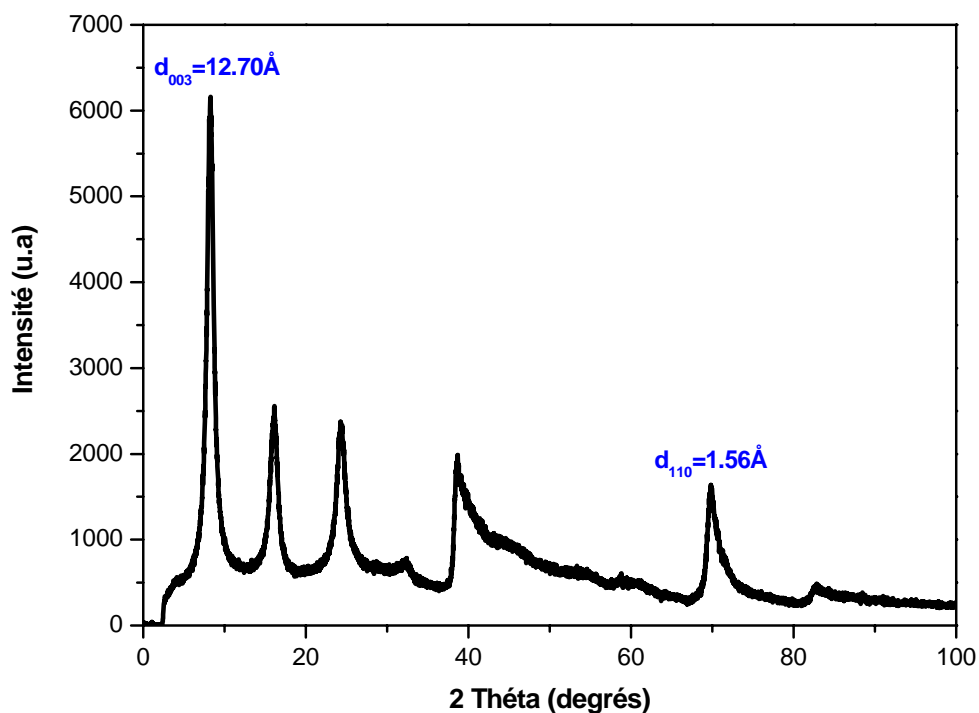


Fig. II.1.5 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/p

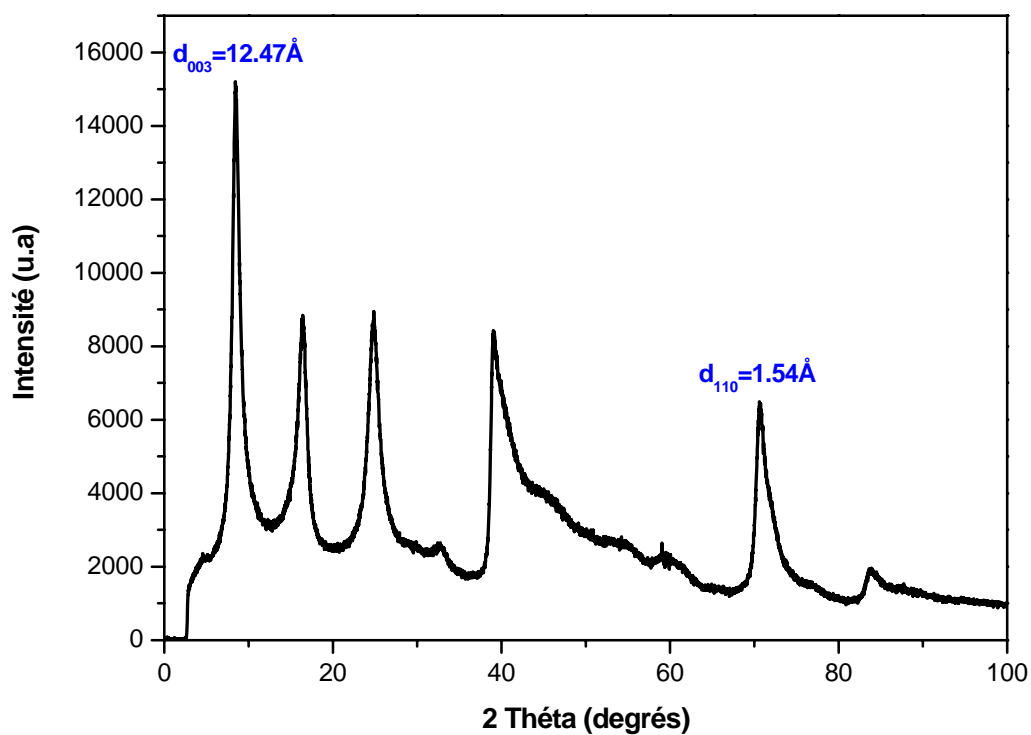


Fig. II.1.6 : Diffractogramme de la phase HDL CoNiFe-Ac/p

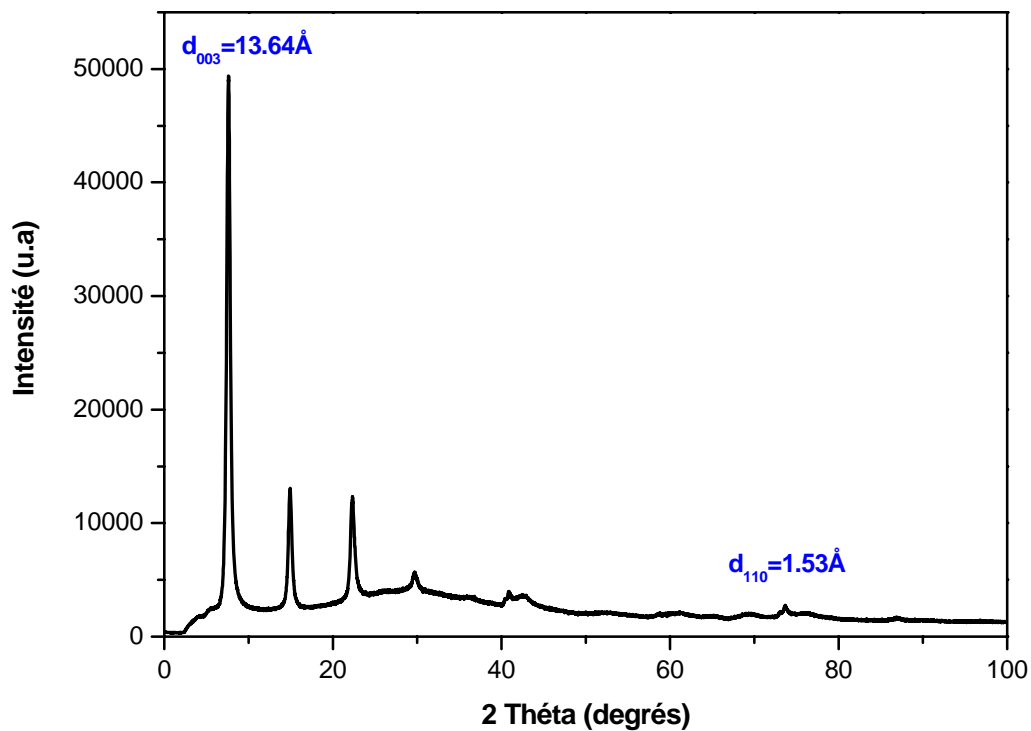


Fig. II.1.7 : Diffractogramme de la phase HDL ZnNiFe-Ac/p

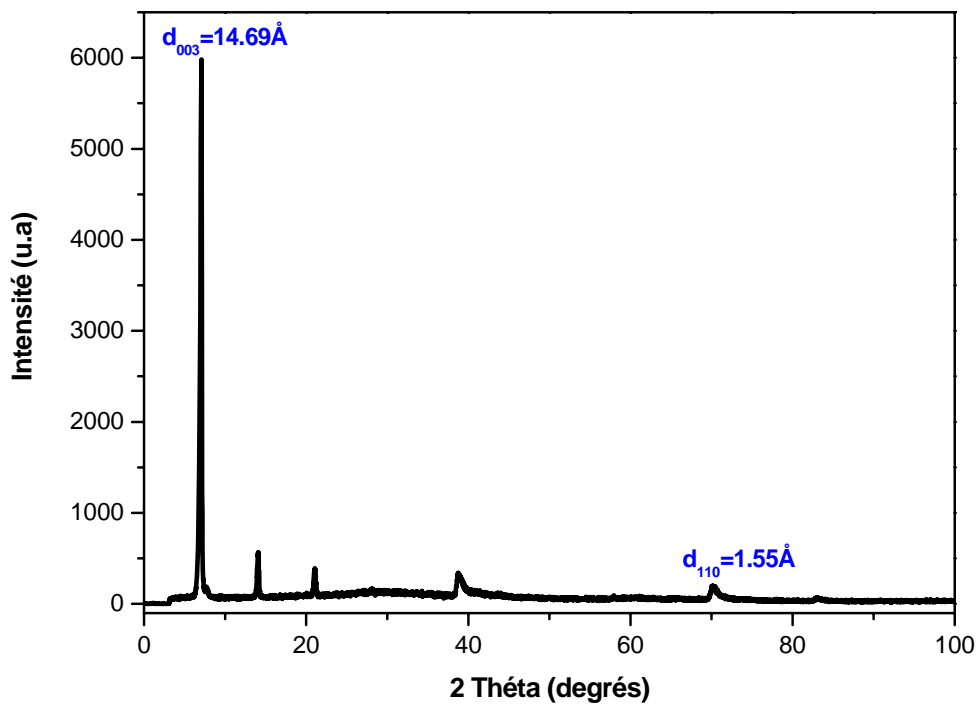


Fig. II.1.8 : Diffractogramme de la phase HDL ZnCoFe-Ac/p

II.1.6.2. Caractérisation Morphologique

II.1.6.2.1. Microscopie Electronique à transmission (MET)

L'observation des matériaux préparés, par microscopie électronique à transmission confirme et met en évidence la morphologie caractéristique des phases lamellaires turbostratiques [40-43].

L'hydroxyde double lamellaire CoFe-Ac/p présente une morphologie en plaquettes hexagonales (**Fig. II.1.9(a)**).

Ces plaquettes sont posées sur les faces (001) avec un diagramme de diffraction des électrons (**Fig. II.1.9(b)**) composé par des points donnant des formes hexagonales formées de spots individuels qui correspondent aux réflexions asymétriques (hk0) observées en diffraction des rayons X et confirme la symétrie hexagonale.

Cette morphologie a été déjà observée par **A. Géhin et al, 2002** dans le cas de la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire à base de Fe^{II}Fe^{III} [44] et par **T. Ishikawa et al, 2006** dans le cas de la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire ZnAl avec un rapport Al/Zn=0.1 [45].

La morphologie de la phase CoNiFe-Ac est moins bien définie, les particules apparaissent sous forme de films très fins, froissés et enchevêtrés, avec un désordre turbostratique dans l'empilement de couches (**Fig. II.1.10(a)**).

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'une phase lamellaire de type hydroxyde double lamellaire à base de NiFeAc synthétisées en milieu polyol [40] et dans le cas de la synthèse d'une phase lamellaire NiAl en milieux aqueux [46].

Le diagramme de diffraction électronique de ce composé donne des taches diffuses et arquées qui correspondent aux réflexions (hk0) et reflètent le caractère turbostratique (**Fig. II.1.10(b)**).

Les phases ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p présentent une morphologie qui ressemble à celle obtenue dans le cas du composé CoNiFe-Ac/p, les feuillettes sont froissés et enchevêtrés sans aucune forme définie (**Fig. II.1.11(a), Fig. II.1.12(a)**).

L'analyse par diffraction électronique des deux composés donne des diagrammes comparables à ceux observés dans le cas du CoNiFe-Ac/p, ils sont composés par des anneaux formés de spots presque individuels (**Fig. II.1.11(b), Fig. II.1.12(b)**) qui correspondent aux réflexions (hk0). Cette morphologie caractéristique des phases turbostratiques a été déjà observée par **Sang Kyeong Yun et al, 1995** dans le cas de la phase hydrotalcite MgAl synthétisée en milieu polyol [47].

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

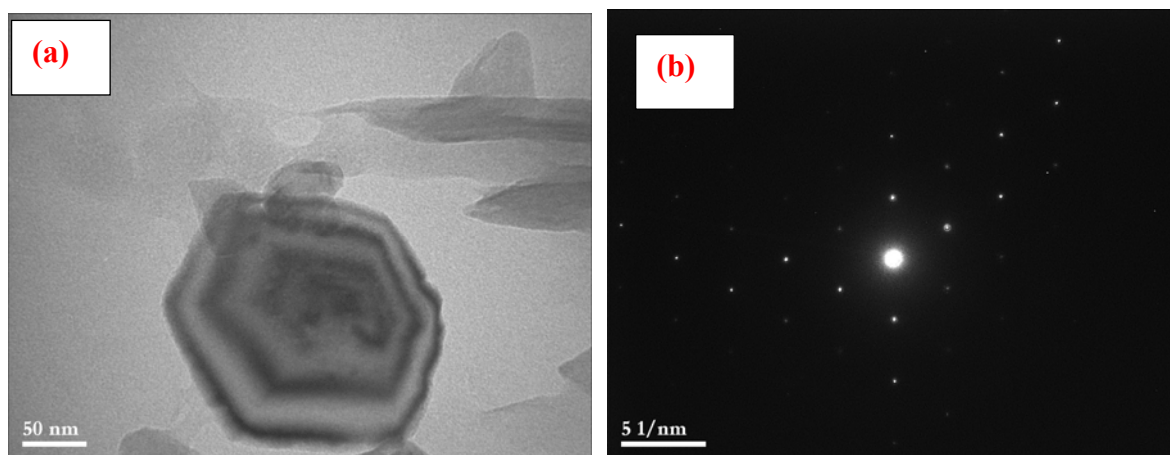


Fig. II.1.9: (a) Images MET de CoFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de CoFe-Ac/p

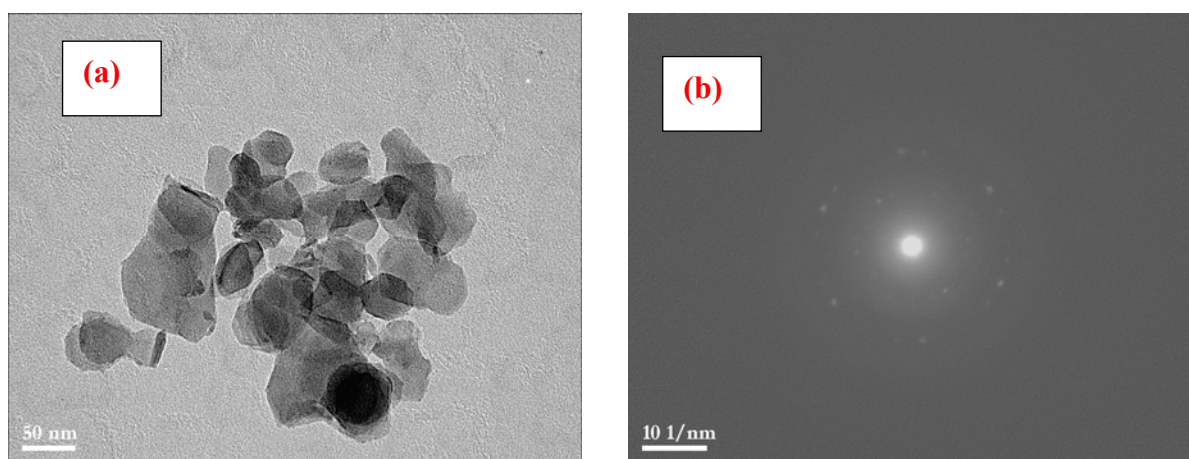


Fig. II.1.10: (a) Images MET de CoNiFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de CoNiFe-Ac/p

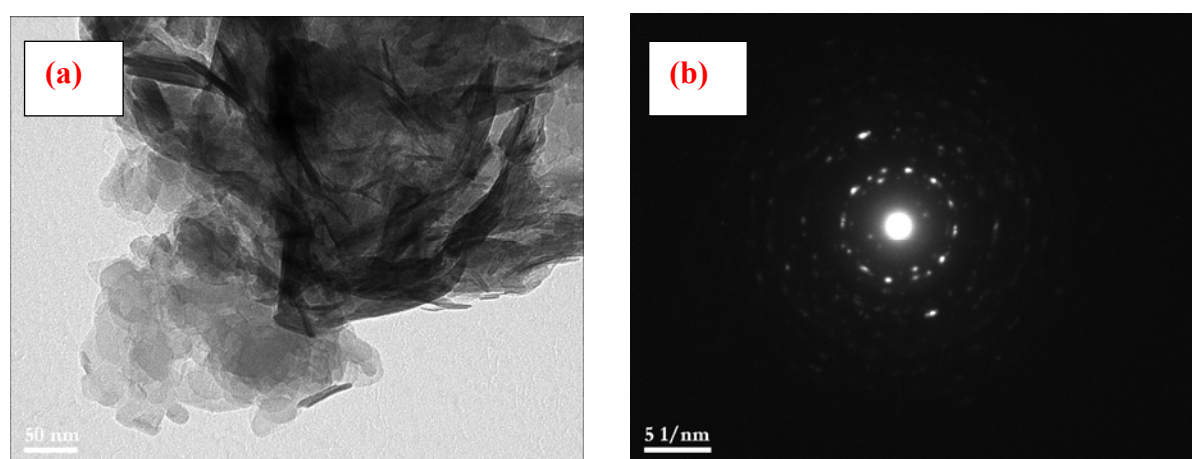


Fig. II.1.11: (a) Images MET de ZnNiFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de ZnNiFe-Ac/p

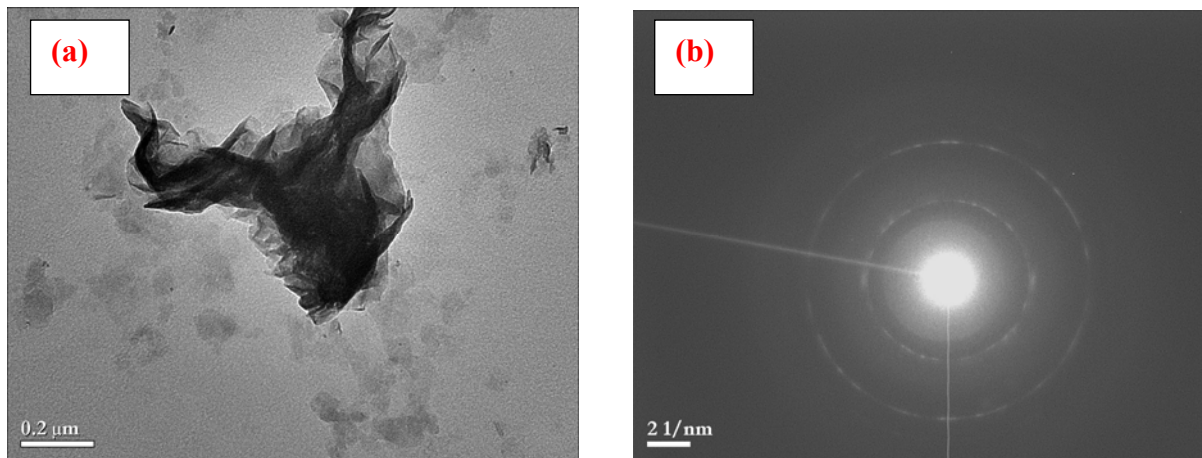


Fig. II.1.12:(a)Images MET de ZnCoFe-Ac/p, (b) Diffraction électronique de ZnCoFe-Ac/p

II.1.6.2.2. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

La Fig. II.1.13 regroupe les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les quatre matériaux synthétisés.

Cette analyse met en évidence la morphologie caractéristique des hydroxydes double lamellaires avec une cristallinité médiocre [48, 49]

Les textures des phases CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p (Fig. II.1.13(a)-Fig. II.1.13(c)) présentent toutes les trois un mélange de particules dispersées sous la forme de gros blocs et de petites particules sphériques. Des résultats similaires ont été déjà trouvés par **K. S. Triantafyllidis et al, 2010 [29]** lors de la synthèse de l'hydrotalcite $MgAlCO_3^{2-}$ et $MgFeCO_3^{2-}$, par **Sung-Ho Hwang et al, 2008** lors de la synthèse de l'hydrotalcite $MgAlCO_3^{2-}$ [28] et par **J-C. Dupin et al, 2004**, lors de la synthèse de la phase lamellaire à base de MgAl maturée à 65°C [50]

Le cliché réalisé sur la matrice ZnCoFe-Ac/p (Fig. II.1.13(d)) indique une structure homogène (feuillelet froissés avec empilement aléatoire sans aucune forme définie) indiquant une structure typique des hydroxydes double lamellaires [51] avec des tailles de plaquettes beaucoup plus grandes que pour les trois phases précédentes.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

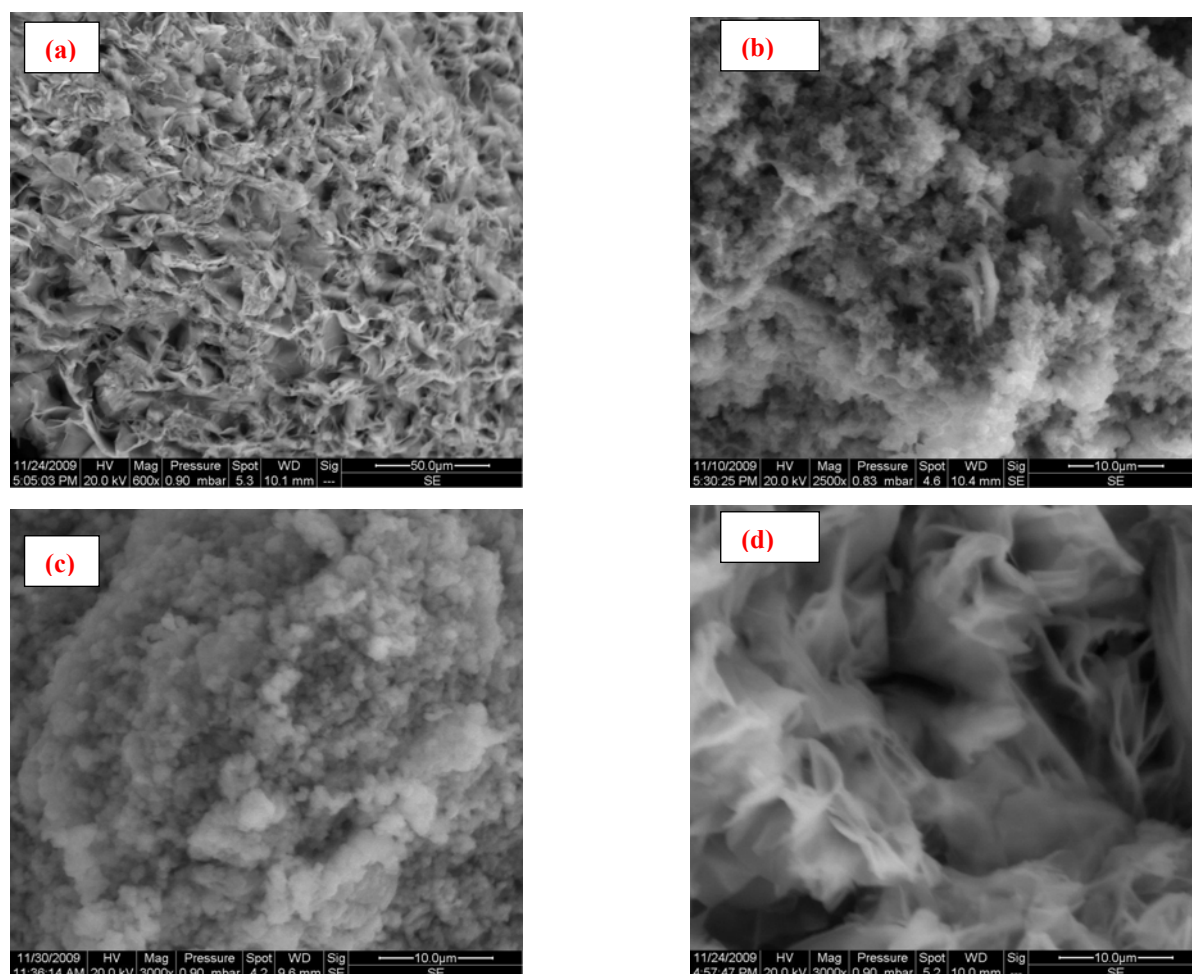


Fig. II.1.13: Images MEB des LDHs (a) CoFe-Ac/p, (b) CoNiFe-Ac/p, (c) ZnNiFe-Ac/p, (d) ZnCoFe-Ac/p.

II.1.6.3. Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie Infra-rouge est une technique de caractérisation très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Elle permet d'identifier les groupements moléculaires présents dans ces composés : anions, groupement moléculaires et molécules d'eau.

Les spectres d'absorption Infra-rouge, dans la gamme $4000-400\text{cm}^{-1}$, des composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p sont reportés sur les **Fig. II.1.15 - Fig. II.1.18.**

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

L'allure générale de ces spectres est commune à toutes les phases de type HDL [52, 53].

Dans le domaine 4000-2500 cm^{-1} , la bande d'absorption située vers 3400 cm^{-1} peut être le résultat de la superposition des bandes de vibration de valence des groupements hydroxyles OH de la couche pseudo-brucite (ν_{OH}) et celle de vibration d'élongation des molécules d'eau adsorbées physiquement ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$), comme plusieurs études Infra-rouge portant sur les hydroxydes doubles lamellaires l'on déjà établi [19, 54, 55]

Les bandes d'absorption avec une faible intensité situées aux environ de 2930 et 2864 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H [9, 56].

En général, pour les HDLs les bandes d'absorption situées entre 1800 et 1000 cm^{-1} sont assignées aux anions interstitiels. L'épaule situé aux environ de 1628 cm^{-1} pour les phases CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p est attribué aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau interstitielles $\delta(\text{H}_2\text{O})$. [57, 58]

Pour la phase ZnNiFe-Ac/p, cette bande d'absorption attendue aux environ de 1600 cm^{-1} n'est pas observée, on peut dire qu'elle est masquée par la bande de vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ de l'anion acétate, comme il a été déjà signalé dans la littérature pour un hydroxyacétate de cuivre hydraté [3, 59]

La présence des ions acétate dans les quatre composés synthétisés est attestée par la présence de deux larges et intenses bandes d'absorption dans le domaine 1600-1000 cm^{-1} .

La première, située aux plus hautes énergies correspond à la vibration asymétrique du groupement carboxylate $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ égale à 1561 cm^{-1} pour les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p et égale à 1579 cm^{-1} pour la phase ZnNiFe-Ac/p. La 2^{ème}, aux plus basses énergies est attribuée à la vibration symétrique de cette fonction ($\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$) = 1410 cm^{-1} pour les phases CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnNiFe-Ac/p et égale à 1386 cm^{-1} pour la phase ZnCoFe-Ac/p [60, 61]

La différence entre ces deux fréquences ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) est considérée comme une fonction du mode de coordination de l'anion acétate [62]

Afin de savoir le mode et la nature de liaison de l'anion acétate dans nos structures, nous avons trouvé utile de rappeler les règles de Nakamoto [62] qui lient le mode de liaison de l'anion aux valeurs de la différence $\Delta\nu$ entre les vibrations symétriques $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ et asymétriques $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

Dans ce cas les ions acétates peuvent adopter quatre modes de coordination différents : chélatant, ionique, pontant et monodente.

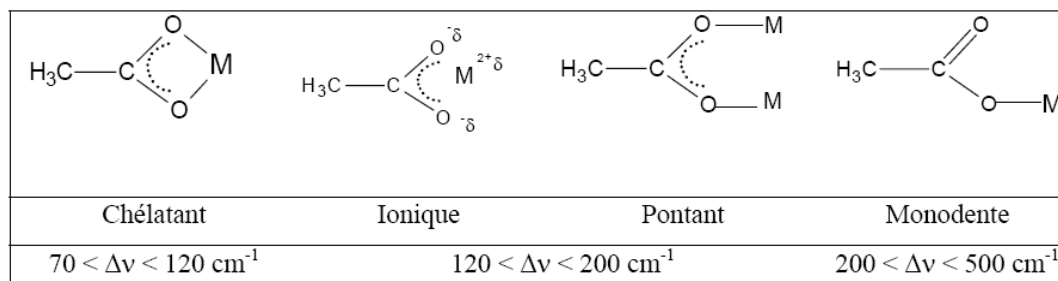


Fig. II.1.14 : Règle de Nakamoto reliant la valeur de $\Delta\nu$ et le mode de coordination des anions acétates

Nos composés présentent des valeurs de $\Delta\nu$ variant entre 151 et 175 cm^{-1} , indiquant que les anions acétate sont insérés entre les feuillets et qu'ils ne sont pas engagés dans des liaisons avec les cations métalliques.

Ces valeurs sont comparables à celles signalées auparavant par **S. Bonnet, 1997** dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn et Al [63].

Pour les quatre composés, il apparaît avec des intensités plus au moins faibles, une bande d'absorption située à 1344 cm^{-1} pour CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et à 1337 cm^{-1} pour ZnNiFe-Ac/p qui correspond à la vibration du groupement CH_3 (δ_{CH_3}) [60] probablement provenant de l'anion acétate.

Par ailleurs, les bandes d'absorption observées dans le domaine 1300-1000 cm^{-1} de faible intensité sont assignées au solvant (DEG) en tant qu'espèce adsorbée à la surface et non intercalée entre les feuillets [17].

Aux basses fréquences ($\nu < 800 \text{ cm}^{-1}$), les bandes de vibrations observées sont attribuées au réseau [19, 64, 65]. Elles caractérisent les vibrations de valence $\nu_{\text{M-O}}$ entre le métal et les atomes d'oxygène, ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène $\delta_{\text{O-M-O}}$. [66 - 68].

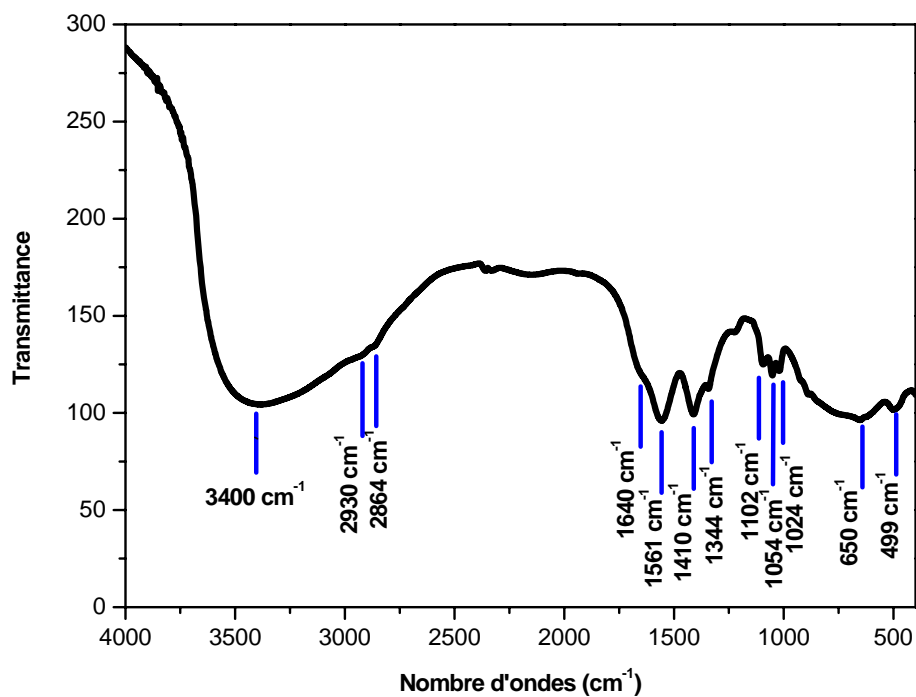


Fig. II.1.15 : Spectre IR de la phase lamellaire CoFe-Ac/p

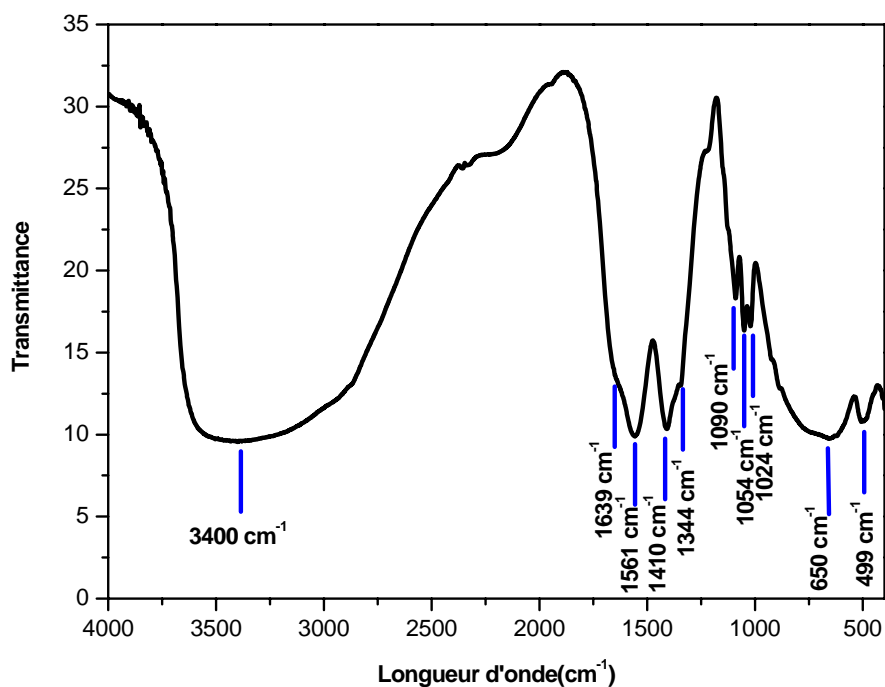


Fig. II.1.16 : Spectre IR de la phase lamellaire CoNiFe-Ac/p

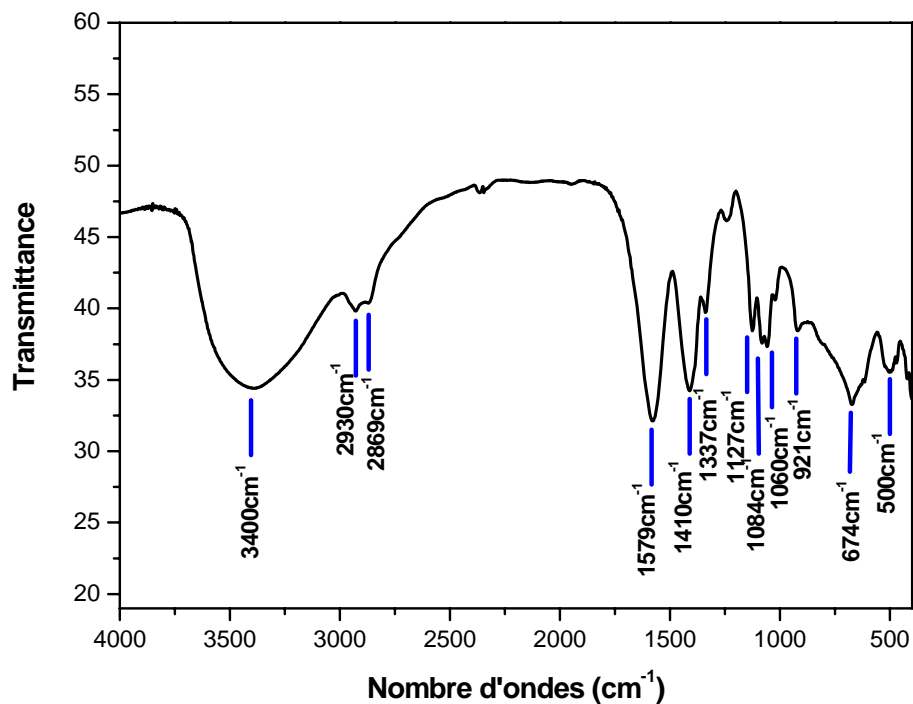


Fig. II.1.17 : Spectre IR de la phase lamellaire ZnNiFe-Ac/p

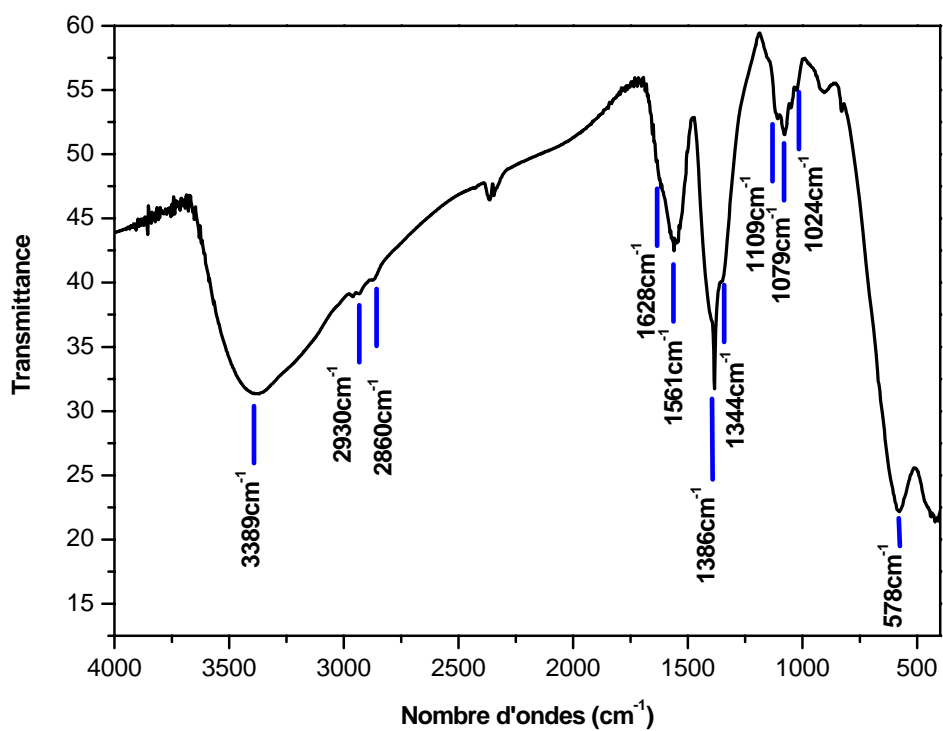


Fig. II.1.18 : Spectre IR de la phase lamellaire ZnCoFe-Ac/p

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

II.1.6.4. Analyse Chimique

Les analyses chimiques élémentaires des différents composés synthétisés ont été réalisées au service central d'analyse CNRS à Solaize.

Le **Tableau. II.1.3**, rapporte les concentrations des échantillons en éléments métalliques (Co, Zn, Ni, Fe) et les valeurs des rapports $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ et $R = M^{II} / M^{III}$ ainsi que les formules chimiques pour chaque phase. Dans l'établissement des formules chimiques, nous avons supposé que le fer est à l'état d'oxydation +3 conformément à l'étude Mössbauer qui sera discutée au chapitre II de cette partie.

Ces valeurs sont comparées aux concentrations théoriques calculées à partir de la formule des hydroxydes doubles lamellaires $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$.

Pour les échantillons CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p, les valeurs du rapport M^{II}/M^{III} obtenues par dosage sont presque les mêmes que celles attendues et calculées à partir des solutions de départ.

Toute fois un écart plus au moins important est observé pour ZnNiFe-Ac/p et un autre plus important pour la phase ZnCoFe-Ac/p où il semblerait que tous les cations ne soient pas précipités.

Donc, les compositions observées pour CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p correspondent très bien aux incertitudes analytiques près à un rapport $M^{II}/M^{III} = 3$ prévu par la synthèse.

Par contre les écarts observés pour les phases ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p entre le dosage et les valeurs calculées peuvent s'expliquer par la présence d'une gamme plus étendue dans laquelle on peut obtenir ce type de matériaux.

Tableau. II.1.3 : Analyse et formules chimiques des composés synthétisés

Echantillons	Fraction massique(%)				Rapport molaire M^{II}/M^{III}		$X=M^{III}/M^{II}+M^{III}$	
	Co	Ni	Zn	Fe	solution	solide	solution	solide
CoFe-Ac/p	28.68	-	-	8.96	3	3,0	0,25	0,25
CoNiFe-Ac/p	17.32	17.33		10.36	3	3,17	0,25	0,24
ZnNiFe-Ac/p	-	22.05	12.99	8.27	3	3,87	0,25	0,20
ZnCoFe-Ac/p	24.59	-	22.46	10.1	3	4.24	0.25	0.19
Formules chimiques proposées								
CoFe-Ac/p	$Co_{0,75}Fe_{0,25}(OH)_2Ac_{0,25} \cdot 0,81H_2O$							
CoNiFe-Ac/p	$Co_{0,38}Ni_{0,38}Fe_{0,24}(OH)_2Ac_{0,24} \cdot 0,44H_2O$							
ZnNiFe-Ac/p	$Zn_{0,28}Ni_{0,52}Fe_{0,20}(OH)_2Ac_{0,20} \cdot 0,50H_2O$							
ZnCoFe-Ac/p	$Zn_{0,37}Co_{0,44}Fe_{0,19}(OH)_2Ac_{0,19} \cdot 0,30H_2O$							

II.1.6.5. Analyse thermique

Les analyses thermiques (ATG/ATD) pour les quatre composés synthétisés ont été effectuées sous argon avec une montée en température de 5°C /mn jusqu'à 800°C.

Les courbes correspondantes à ces différentes analyses sont représentées sur les **Fig. II.1.19- Fig. II.1.22**, et font apparaître trois étapes de décomposition [69, 70]

- La déshydratation
- La déshydroxylation
- Le départ de l'anion

L'évolution thermique de ces phases est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation. Cette perte de masse est généralement attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'hydroxyde double lamellaire, mais aussi à l'élimination de l'eau située dans le domaine interfoliaire [71-73]

La courbe dérivée du signal des pertes de masse ne permet pas de différencier ces deux phénomènes, ce qui nous amène à dire que les molécules d'eau de l'espace interfoliaire sont très faiblement liées et leur départ peut être confondu avec celui des molécules d'eau adsorbées en surface.

Pour les quatre matériaux, on constate que le départ des molécules d'eau correspond à des pertes de masse relativement faibles pour les composés ZnCoFe-Ac/p (6.3%), CoNiFe-Ac/p (7.3%) et ZnNiFe-Ac/p (9.4%) si elles sont comparées à celle observée pour le composé CoFe-Ac/p (16%).

Ce départ d'eau se traduit en ATD par un pic endothermique aux environ de 116°C pour la phase lamellaire ZnCoFe-Ac/p et d'autres larges et de faible intensité situés autour de 83°C pour CoNiFe-Ac/p et à 82 et 127°C pour ZnNiFe-Ac/p. Par contre pour le composé CoFe-Ac/p, le départ d'eau est traduit par 2 pics endothermiques, dont l'un à 97°C et l'autre avec une intensité plus importante à 168°C.

L'évolution thermique continue pour passer à l'étape de déshydroxylation (perte des hydroxydes sous forme d'eau) [74 -76].

Dans le cas de CoFe-Ac/p, cette déshydroxylation accompagnée par une perte de masse de 11.5% dans un domaine de température de (180-315°C) est caractérisée par un phénomène endothermique situé à 262°C.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

Pour la phase CoNiFe-Ac/p, cette étape est caractérisée par une perte de masse de 13% se traduisant par plusieurs pics endothermiques, le plus intense se trouve à 132°C.

Cette perte de masse est de 10.3% pour le composé ZnCoFe-Ac/p accompagnée d'un effet endothermique caractérisé par un pic large et de faible intensité à 187°C.

Pour la phase ZnNiFe-Ac/p, on peut constater que la perte de masse (10.3%) obtenue dans le domaine (190-216°C) est traduite sur la courbe ATD par un phénomène endothermique très marqué à 200°C.

A plus haute température, la décomposition se poursuit et la perte de l'anion intercalé (acétate) intervient [74, 77-79] avec une perte de masse très importante pour la phase CoNiFe-Ac/p (31%) se traduisant par des effets endothermiques importants en ATD situés à 288 et 414°C.

Les pertes de masse de 29.3% pour ZnCoFe-Ac/p et 28.5% pour CoFe-Ac/p sont accompagnées par deux pics endothermiques situés à 290°C et 430°C pour ZnCoFe-Ac/p et par plusieurs effets endothermiques pour CoFe-Ac/p, le plus marqué est situé à 342°C.

En conclusion, on peut dire que les résultats de cette étude thermique sont en accord avec ce qui a été rapporté par **F. Kooli et al, 1996 [80]**, par **S. Morpurgo et al (1995) [81]** et par **A. I. Khan et al, (2010) [82]**.

Elle nous a permis de mettre en évidence la séparation entre les trois étapes de décomposition : déshydratation, déshydroxylation et le départ des anions intercalés, de connaître la température de décomposition du réseau HDL, de déterminer la température d'élimination des espèces anioniques intercalées et de montrer que ce type de composés possède une grande stabilité thermique puisque, dans tous les cas, la plus grande perte de poids se fait à la dernière étape [83].

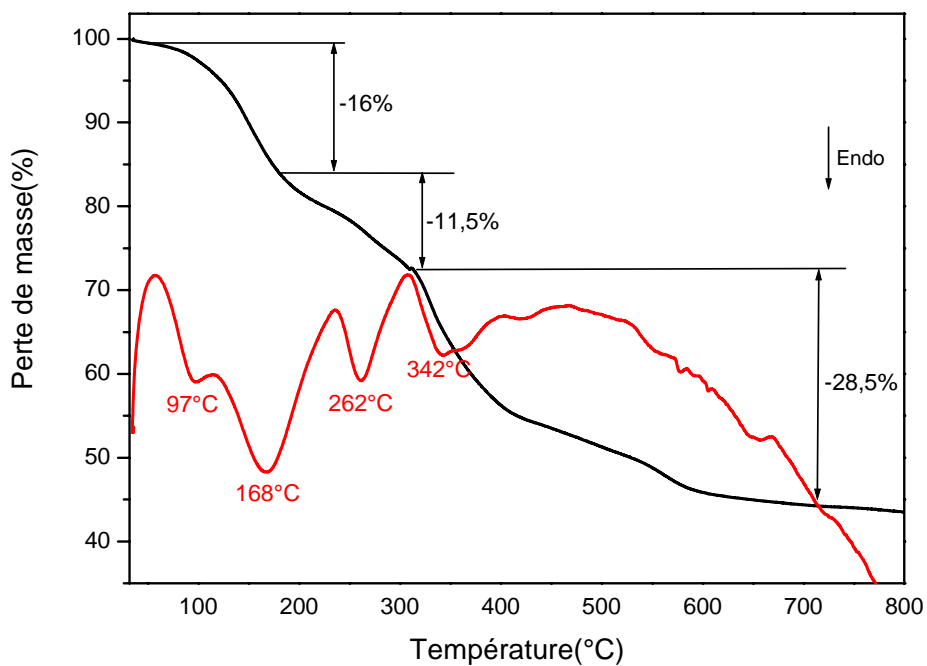


Fig. II.1.19 : TG/DTA pour HDL CoFe-Ac/p

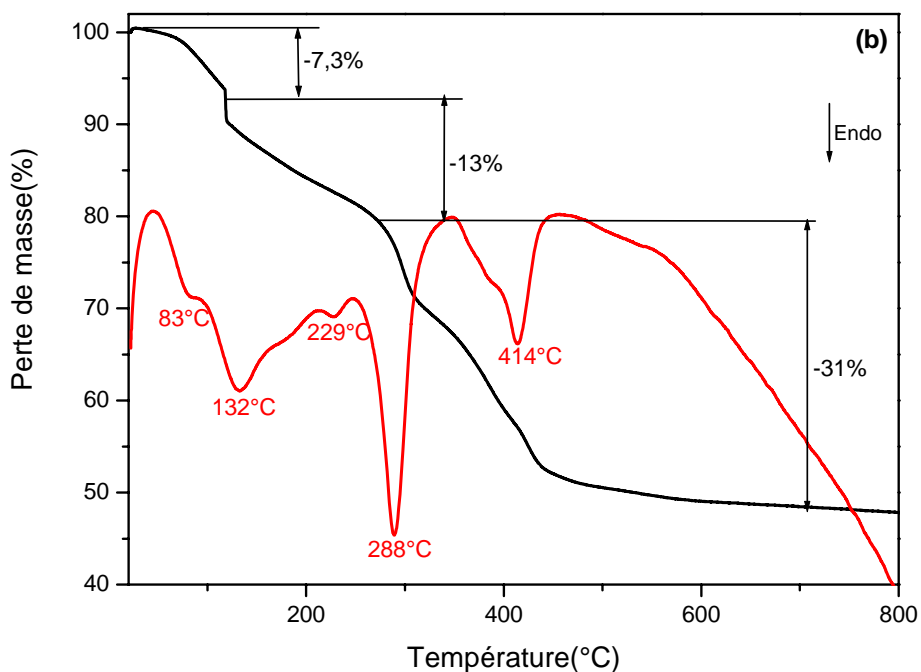


Fig. II.1.20 : TG/DTA pour HDL CoNiFe-Ac/p

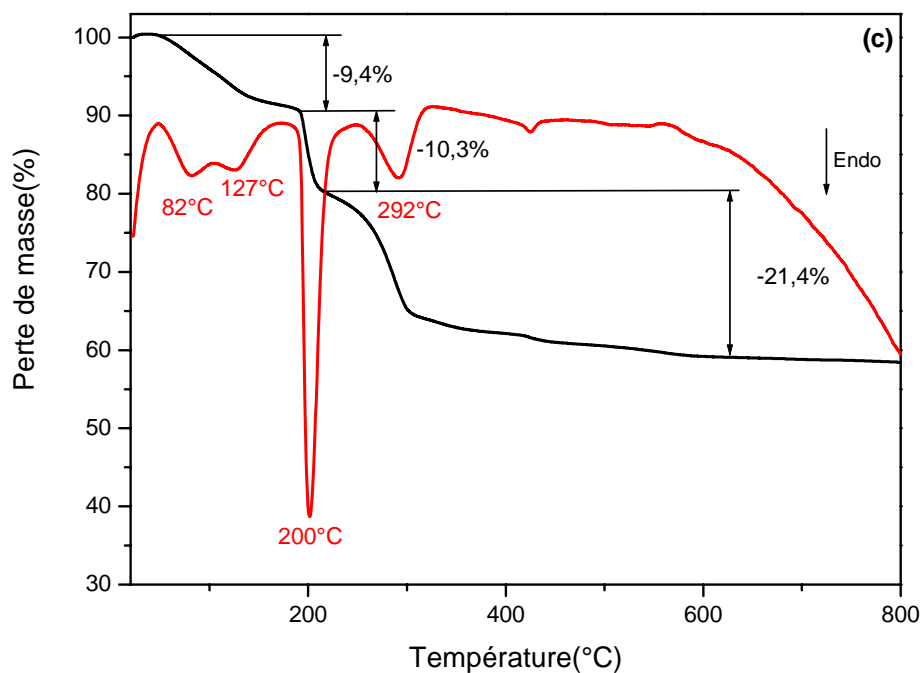


Fig. II.1.21: TG/DTA pour HDL ZnNiFe-Ac/p

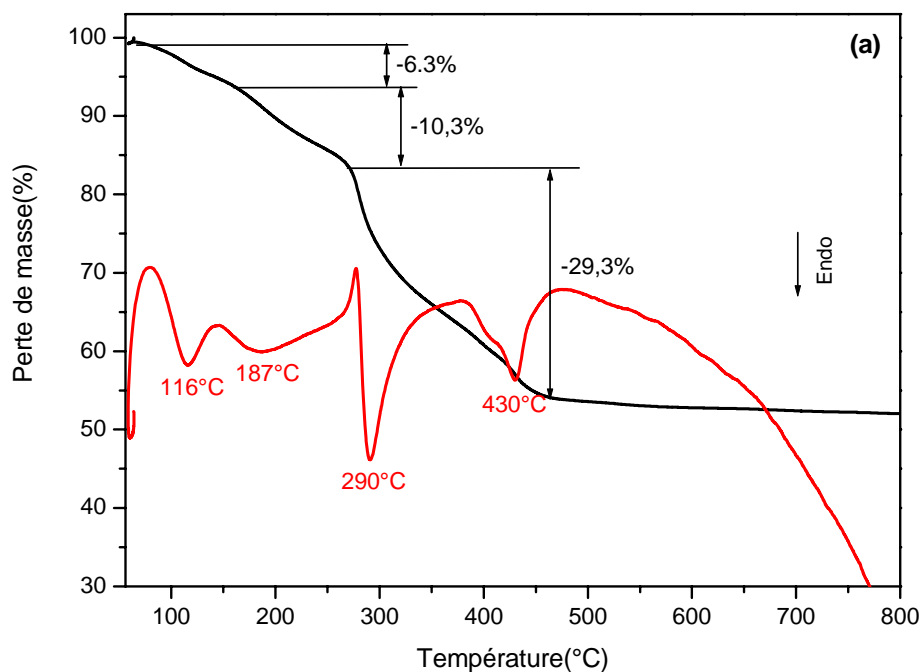


Fig. II.1.20 : TG/DTA pour HDL ZnCoFe-Ac/p

II.1.6.6. Etude des propriétés de surface et de porosité

II.1.6.6.1. Modèle BET

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption – désorption physique du diazote (N₂) à sa température de liquéfaction (77k) à la surface du solide préalablement dégazé afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les phases CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p sont représentées sur les **Fig. II.1.23 - Fig. II.1.26**. Elles sont similaires à celles enregistrées pour les composés de type hydroxydes doubles lamellaires. **[1,84]**.

D'après les recommandations IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) **[85, 86]** l'allure des courbes pour les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p est de type IV **[87, 88]** indiquant un caractère mésoporeux prédominant des trois matériaux, avec une taille de pores qui varie entre 2 et 50 nm **[89 - 93]**.

Dans ce cas, les isothermes des matériaux CoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p présentent une hystérèse de type H3 reflétant un modèle de mésopores sous forme de fente où le vide est créé par l'agrégation des particules **[91, 94]**

Pour le composé CoNiFe-Ac/p, on remarque que l'isotherme présente une boucle d'hystérésis de type H1 selon la même classification, indiquant un caractère mésoporeux relativement uniforme **[94, 95]**, tandis que le matériau ZnCoFe-Ac/p, présente une isotherme de type V **[96]** avec une boucle d'hystérésis de type H2 indiquant un caractère poreux de forme et de taille différente **[1, 90]**.

Les paramètres B. E. T des quatre composés sont regroupés dans le **Tableau. II.1.4**. La différence observée au niveau des valeurs des surfaces spécifiques résulte du taux d'hydratation, de la nature de l'anion intercalé et de l'état de cristallinité des composés montré par DRX et par microscopie électronique **[97]** car un produit bien cristallisé se caractérise généralement par un domaine cristallisé de taille élevée et une faible surface spécifique, ce qui est le cas de la phase ZnCoFe-Ac/p qui est bien cristallisée par rapport aux autres avec une surface spécifique de l'ordre de 33 m²/g. Ce matériau est mésoporeux, donc on parle de pores intergranulaires.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

Tableau. II.1.4 : Paramètre BET des quatre matériaux

Composé	S_{BET} (m ² /g)	C_{BET}	Volume monocouche V_m (cm ³ /g)
ZnNiFe-Ac/p	51	24.41	11.72
CoNiFe-Ac/p	50.9	24.07	11.69
CoFe-Ac/p	48	22.78	11.17
ZnCoFe-Ac/p	33.34	21.40	7.66

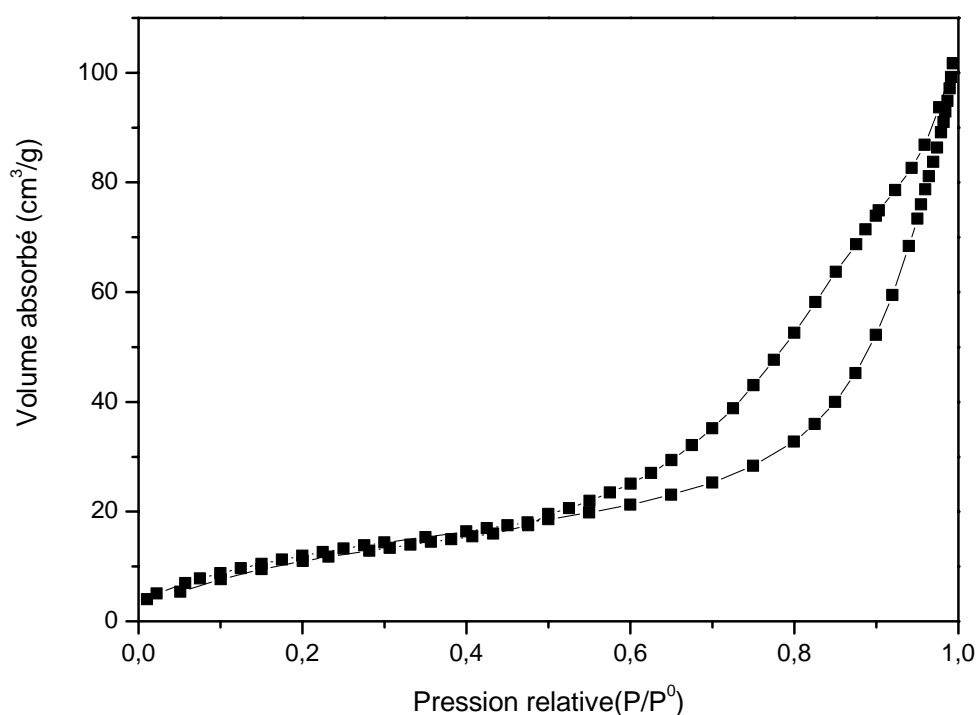


Fig. II.1.23 : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL CoFe-Ac/p

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

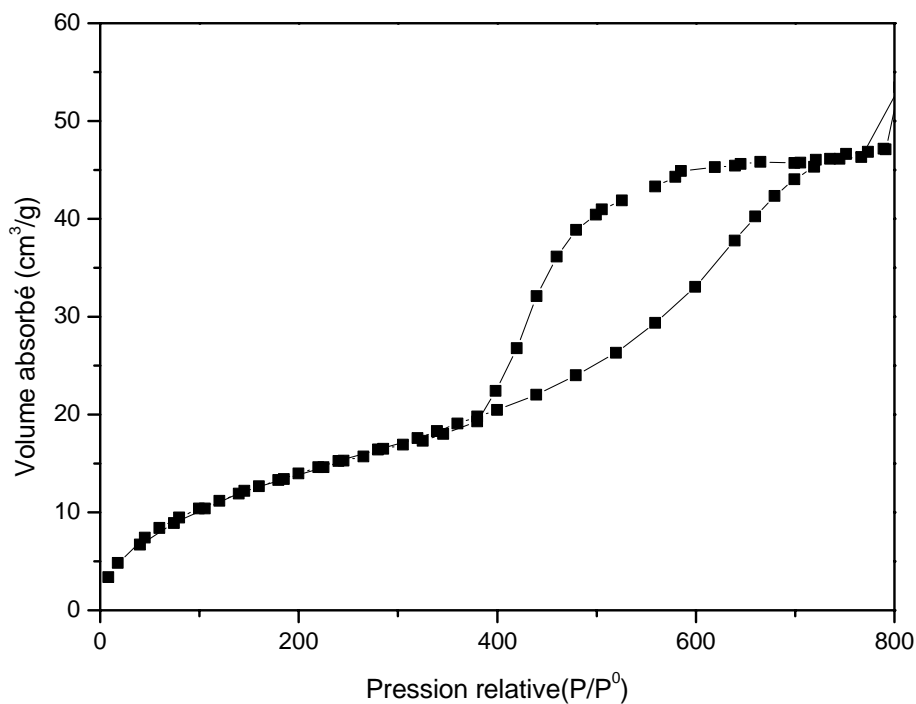


Fig. II.1.24 : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL CoNiFe-Ac/p

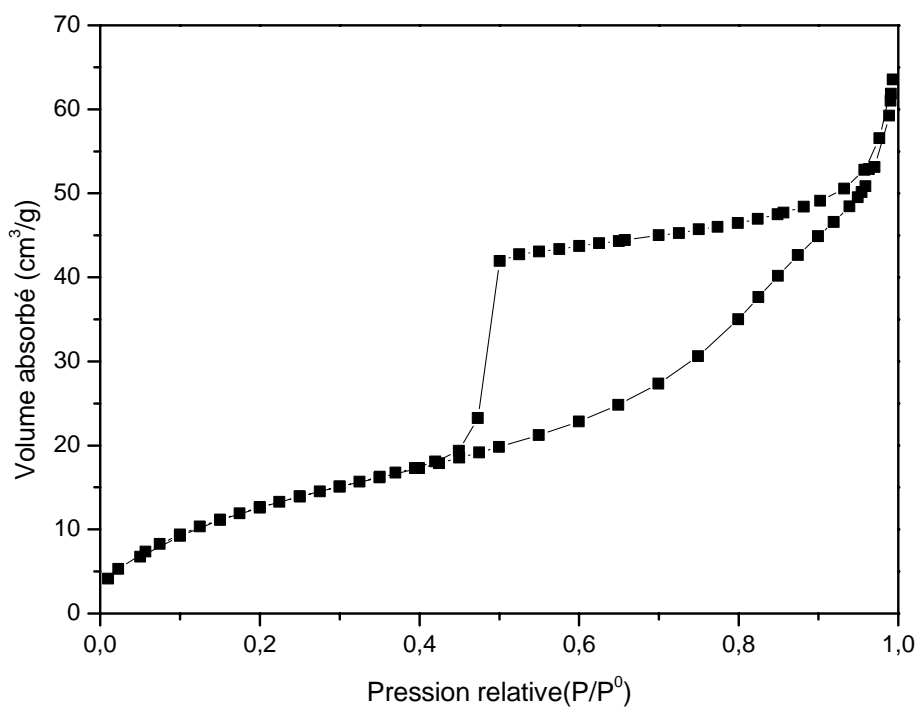


Fig. II.1.25 : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL ZnCoFe-Ac/p

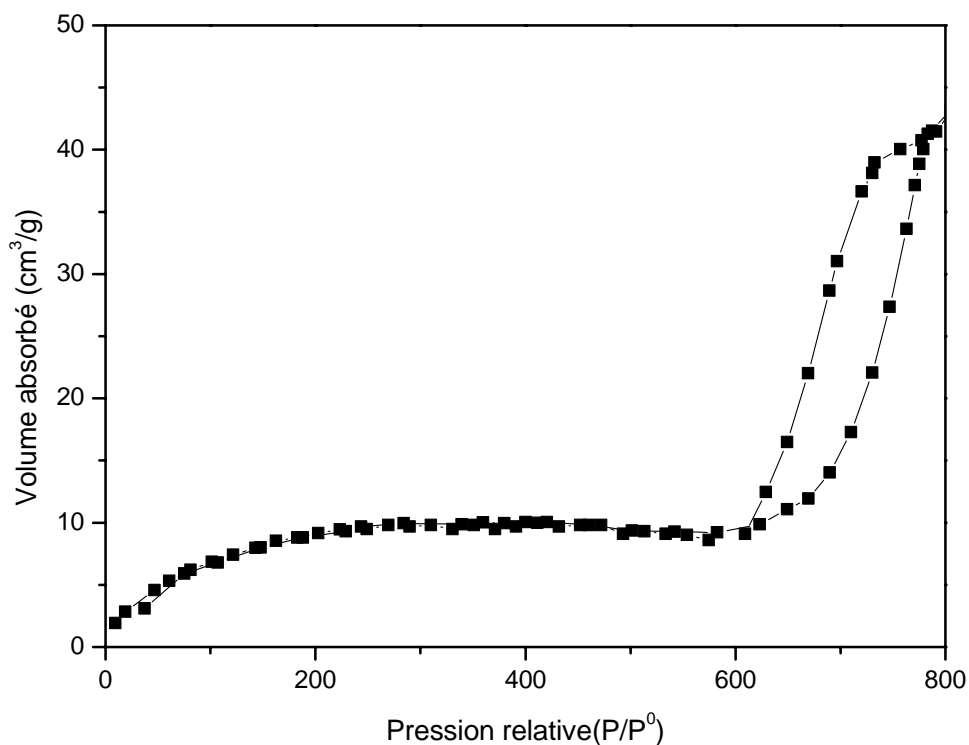


Fig. II.1.26: Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL ZnNiFe-Ac/p

II.1.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de nouvelles phases d'hydroxydes doubles lamellaires à base des métaux de transition 3d paramagnétiques avec le fer et un autre élément tels que le nickel, le zinc ou le cobalt par hydrolyse en milieu polyol.

Cette méthode s'avère très efficace pour l'obtention des hydroxydes doubles lamellaire intercalés avec des acétates sans être contaminés par les carbonates.

La caractérisation morphologique et structurale des phases préparées (CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p), a été effectuée à l'aide de diverses techniques complémentaires : Diffraction des rayons X sur poudre, Spectroscopie Infrarouge, Microscopie électronique (MET, MEB),

Les diffractogrammes des différentes phases lamellaires synthétisées présentent une grande similitude avec celui des hydroxydes doubles lamellaires. Ils témoignent du caractère turbostratique et mettent en évidence les principales réflexions caractéristiques de ces

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

composés avec une distance interlamellaire $d_{003}=12.70$ et 12.47\AA pour les phases CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p et $d_{003}=14.69$ et 13.64\AA pour les phases ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p.

Les observations par microscopie électronique de ces phases mettent en évidence la morphologie caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires : morphologie en plaquettes pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p et en films froissés et enchevêtrés pour ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p.

L'analyse par IR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires, aux vibrations des groupements hydroxylés et de connaître les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques. L'allure de ces spectres IR est identique à toutes les phases de type hydrotalcite.

L'examen des formules chimique, des composés objet de cette étude, montre des compositions qui correspondent très bien aux incertitudes analytiques près à un rapport $M^{II}/M^{III} = 3$ prévu par la synthèse pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p.

Par contre des écarts ont été observés entre le dosage et les valeurs calculées pour les phases ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p qui peuvent s'expliquer par la présence d'une gamme plus étendue dans laquelle on peut obtenir ce type de matériaux.

A partir de l'analyse thermique des différents matériaux élaborés, trois étapes de décomposition typique des hydroxydes doubles lamellaires sont distinguées, dont l'évolution thermique est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation (départ d'eau adsorbée et d'eau interlamellaire), à des températures plus élevées commence la déshydroxylation qui aboutit à la destruction de la charpente lamellaire, et à plus haute température, les composés lamellaires se décomposent simultanément en oxyde et en spinelles. Cette décomposition est généralement précédée par l'élimination de l'anion interlamellaire.

La mésoporosité de ces matériaux semble être majoritaire générée par des phénomènes d'agrégation avec des surfaces spécifiques relativement faibles allant de $33\text{ m}^2/\text{g}$ pour la phase ZnCoFe-Ac/p jusqu'à $51\text{ m}^2/\text{g}$ pour la phase ZnNiFe-Ac/p.

A la fin on peut conclure que la méthode d'hydrolyse forcée en milieu polyol constitue une voie originale, facile et simple à mettre en œuvre, sans ajustement de pH pour élaborer des hydroxydes doubles lamellaires non contaminées par des anions carbonate, ce que les méthodes de préparation en milieu aqueux ne peuvent éviter.

Références Bibliographiques

- [1] F. Malherbe, C. Forano , J-P. Besse, *Microp Mater* 10 (1997) 67-84
- [2] M. Figlarz, F. Fiévet, J.P. Lagier, patents, Europe No. 0113281(1987) ; USA No. 4539041 (1985) ; Finlande No. 74416 (1988) ; Japan No. 04024402 (1992)
- [3] L. Poul, N. Jouini and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123
- [4] H.-C.-B. Hansen, R.-M. Taylor, *Clay Miner* 26 (1991) 311.
- [5] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *J. of Sol-Gel Sc. And Tech*, 26 (2003) 1-5.
- [6] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *J. Mat. Chem*, 13 (2003) 312-318.
- [7] F. Fiévet, J.P. Lagier, and M. Figlarz, *MRS Bull*, 14 (1984) 29.
- [8] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, P. Herson, *Z. Kristallogr.* 213 (1998) 416.
- [9] J. March *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*; 3rd ed.; J. Wiley & Sons: New York, (1985)
- [10] D. Knetsch, W. L. Groeneveld, *Inorganica Chimica Acta* 7 (1973) 81.
- [11] D.C. Bradley, C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alcoxydes*, London, (1978).
- [12] B. Blin, Thèse de l' Université Paris7 (1989) Paris.
- [13] K. Tekaiia-Elhsissen, A. Delahaye-Vidal, G. Nowogrocki, M. Figlarz, *C.R. Acad. Sci. Serie II* 309 (1989) 469.
- [14] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, J-M. Tarascon, *Chem. Mater* 15 (2003) 3543.
- [15] B. Blin, F. Fievet, D. Beaupère and M. Figlarz, *New J. Chem.*, 13 (1989) 67.
- [16] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 198.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

- [17] L. Poul. Thèse de l'Université Paris 6, 2000, Paris.
- [18] J. L. Dorémieux, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 4593.
- [19] P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, V. Rives, J. Solid State. Chem 181 (2008) 987–996.
- [20] K. Tekaia Ehsissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz and P. Willmann, J. Mater. Chem., 3 (1993) 883.
- [21] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1713.
- [22] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173-307.
- [23] D. Yang, R.F. Frindt, J. Mater. Res. 11 (1996) 1733.
- [24] S. Lv, W. Zhou, H. Miao, W. Shi, Progress in Organic Coatings 65 (2009) 450–456.
- [25] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, Solid State Ionics, 32/33 (1989) 633.
- [26] K. K. Singh, P. R. Sarode et P. Ganguly, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983) 1895.
- [27] B. E. Warren, Phys. Rev. 59 (1941) 693.
- [28] S-H. Hwang, S-C. J, S-M. Yoon, D-K. Kim, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1061-1065.
- [29] K. S. Triantafyllidis , E. N. Peleka , V. G. Komvokis , P. P. Mavros, J. Colloid Interface Sci 342 (2010) 427–436.
- [30] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 1043-1048.
- [31] A. Mendiboure and R. Schollhorn, Rev. Chim. Miner., 23 (1986) 819.
- [32] E. Suzuki, S. Idemura and Y. Ono, Clays Clay Miner., 32 N°2, (1989) 173.
- [33] G. W. Brindley and S. Kikkawa, Clays Clay Miner., 28 N°2 (1980) 87.
- [34] D. L. Bish, Bull. Mineral., 103 (1980) 170.
- [35] M. T. Pop Heteropoly and isopolyoxometalates ; Springer-Verlag: Berlin, (1983)

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

- [36] J. Y. Bottero, M. Axelos, D. Tchoubar, J. M. Cases, J. J. Fripiat et F. Fiessinger, J. Colloid Interface Sci. 47 (1987) 117.
- [37] G. W. Brindly and S. Kikkawa, Am. Mineral., 64 (1979) 836.
- [38] C. Busetto, G. Delpiero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. Catal. 85 (1984) 260.
- [39] G. Carja, H. Obata, Y. Kameshima, K. Okada, Microp. Mesop Mater 98 (2007) 150–155.
- [40] M. Taibi, S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fiévet, T. Chauveau, J.-M. Greneche, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1052-1055.
- [41] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1988.
- [42] M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, and M. Drillon, J. Mater. Chem, 12 (2002) 3238-3244.
- [43] O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro, A. Vaccari, j ; Catal. 133 (1992) 231.
- [44] A. Géhin, C. Ruby, M. Abdelmoula, O. Benali, J. Ghanbaja , P. Refait, J.-M. R. Génin , Solid State Sci 4 (2002) 61–66.
- [45] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, J. Solid State. Chem 179 (2006) 1110–1118.
- [46] P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, J. Solid State Chem 179 (2006) 3784–3797.
- [47] S.- Yun, V.- R.L. Constantino, T.- J. Pinnavaia, Micropor Mater 4 (1995) 21- 29.
- [48] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Micropor. Mesopor. Mater. 39 (2000) 229.
- [49] S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, J. Catal. 231 (2005) 381.
- [50] J-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Appl Clay Sci 27 (2004) 95-106.
- [51] O. Oriaki, I. V. Farr, M. M. Lerner, J. Mater. Chem. 6 (1996) 103.
- [52] F. Bruna, I. Pavlovic , C. Barriga , J. Cornejo , M.A. Ulibarri, Appl Clay Sci 33 (2006) 116–124.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

- [53] F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 1476–1481.
- [54] B.R. Venugopal, C. Shivakumara, M. Rajamathi, Solid State Sci, 9 (2007) 287-294.
- [55] Z.P. Xu, H.C. Zeng, Chem. Mater. 13 (2001) 4555.
- [56] A. Léaustic, F. Babonneau, et J. Livage, J. Chem. Mater. 1(1989) 240.
- [57] H.C. Zeng, Z.P. Xu, M. Qian, Chem. Mater. 10 (1998) 2277.
- [58] M.Z.B. Hussein, C.W. Long, Mater. Chem. Phys. 85 (2004) 427.
- [59] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli et P. Porta, J. Solid State Chem., 141(1997) 252.
- [60] J-H. Choy, Y-M. Kwon, k-S. Han, S-w. Song, S-H. Chang, Mater Lett 34 (1998) 356-363.
- [61] H. Nishizawa, T. Kishikawa and H. Minami, J. Solid State Chem. 146 (1999) 39.
- [62] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; 4th Ed; Wiley: New York, (1986).
- [63] S. Bonnet, thèse de l' Université Blaise Pascal, (1997), Clermont-Ferrand.
- [64] M. Del Arco, P. Malet, R. Trujillano, V. Rives, Chem. Mater, 11(1999) 624-633.
- [65] W. Stahlin, H.R. Oswald, J. Solid State Chem. 3 (1971) 252.
- [66] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen and M. Figlarz, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (1991) 505.
- [67] C. Faure, Y. Borthomieu and C. Delmas, J. Power Sources, 36 (1991) 113.
- [68] R.V. Prikhodko, M.V. Sychev, I.M. Astrelin, K. Erdmann, A. Mangel, R.A. Santen, Russ. J. Appl. Chem. 10 (2001) 1621.
- [69] P. Bera, M. Rajamathi, M.S. Hegde, P.V. Kamath, Bull. Mater. Sci. (India) 23 (2000) 141.
- [70] V. Rives, Mater. Chem. Phys 75 (2002) 19–25.

CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol

- [71] R. Marangoni, M. Bouhent, C. Taviot-Guého, F. Wypych, F. Leroux, J. Colloid interface Sci. 333 (2009) 120-127.
- [72] F. Kovanda, V. Balek, V. Dornicak, P. Martinec, M. Maslan, L. Bilkova, D. Kolousek, I.M. Bountsewa, J. Therm. Anal. Calorim. 71 (2003) 727.
- [73] L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, R. Dziembaj, Thermochim. Acta, 395 (2003) 225.
- [74] W. Kagunya, M. Chibwe, W. Jones, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 244 (1994) 155-160.
- [75] T. Hibino, K. Kosuge, A. Tsunashima, Clays Clay Miner. 44 (1996) 151.
- [76] M. Bellotto, B. Rebours, O. Caluse, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8535.
- [77] M.A. Aramendia, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruis, F. J. Urbano, J. Mater. Chem, 9 (1999) 1603-1607.
- [78] J. Theo Klopogge and R. L. Frost, Appl. Catal., 184 (1999) 61.
- [79] V. Rives, Inorg. Chem. 38 (1999) 406.
- [80] F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, Chem. Mater. 8 (1996) 1969.
- [81] S. Morpurgo, M-L. Jacono, and P. Porta, J. Solid State Chem 119 (1995) 246-253.
- [82] A. I. Khan, G. R. Williams, G. Hu, N. H. Rees, D. O. Hare, J. Solid State Chem 12 (2010) 2877-2885.
- [83] H. Tagaya, A. Ogata, Tsuneo Kuwahara, S. Ogata, M. Krasu, J-I. Kadokawa, K.Chiba, microp Mater 7 (1996) 151-158.
- [84] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, N. Niiyama, Microp. Mesop. Mater. 47 (2001) 275.
- [85] IUPAC, Pure & Appl. Chem., 57 (1985) 603-619.
- [86] J. Jänchen, R.V. Morris, D.L. Bish, M. Janssen, U. Hellwig, Icarus 200 (2009) 463.
- [87] K.S.W. Sing and S.J. Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, (1982).

**CHAPITRE 1 : Synthèse et caractérisation des HDLs CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnCoFe-Ac/p
et ZnNiFe-Ac/p par hydrolyse forcée en milieu polyol**

- [88] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, J. Solid State Chem. 168 (2002) 156.
- [89] V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, New York, (2001).
- [90] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57(1985) 603.
- [91] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press. (1999).
- [92] P.A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, first ed. Micromeritics Instrument Corp., USA, (1997).
- [93] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., Academic Press, New York, (1982).
- [94] K.-S. Triantafyllidis, E.-N. Peleka, V.- G. Komvokis, P.-P. Mavros, J. Colloid and Interface Sci 342 (2010) 427–436.
- [95] D-L. Guerra, A- C. Batista, P. C. Corrêa da costa, R. R. Viana, C. Airoidi, J. Colloid and Interface Sci 346 (2010) 178-187.
- [96] S. Brunauer, L.S. Demming, W.S. Demming, E. Teller, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [97] J. Inacio, Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 2002.

CHAPITRE 2

**Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires
Synthétisés**

SOMMAIRE

II.2.1. Introduction

II.2. 2. Etude par spectroscopie UV-Visible

II.2. 2. 1. Coordinence de Ni²⁺ en symétrie octaédrique

II.2. 2. 2. Coordinence de Co²⁺ en symétrie octaédrique

II.2. 2. 3. Discussion des spectres UV-Visible des composés synthétisés

II.2. 3. Etude par spectroscopie Mössbauer

II.2. 3. 1. Discussion des spectres Mössbauer des composés synthétisés

II.2. 4. Conclusion

Références Bibliographiques

II.2. 1. Introduction

Comme nous l'avons vu en introduction de la partie théorique, les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux constitués d'un empilement de feuillets de type brucite dans lesquels des cations divalents et trivalents occupent les sites octaédriques.

Vu que les nouveaux composés élaborés en milieu polyol, présentent une cristallinité médiocre et un caractère turbostratique qui empêche toute détermination structurale, et dans le but de préciser leurs structures en confirmant la coordinence des cations, et en déterminant la nature de leurs feuillets, nous avons trouvé utile d'établir une étude en spectroscopie UV-Visible et en spectroscopie Mössbauer.

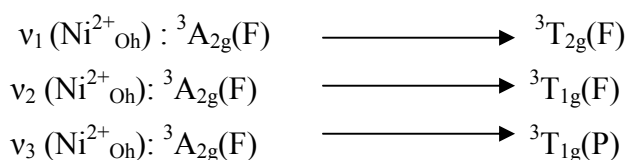
II.2. 2. Etude par spectroscopie UV-Visible

Cette technique permet de préciser l'environnement des cations nickel et cobalt présentés dans la structure d'hydroxyde double lamellaire en déterminant leur coordinence et leur degré d'oxydation.

Son principe, repose sur la comparaison entre la lumière diffusée par l'échantillon et celle diffusée par une substance référence.

II.2. 2. 1. Coordinence de Ni²⁺ en symétrie octaédrique

Les spectres d'absorption UV-Visible de l'ion Ni²⁺ (3d⁸) en symétrie octaédrique à haut spin (état fondamental) ³A_{2g}(F) sont caractérisés par trois bandes de transition électroniques permises de spin vers les états ³T_{2g}(F), ³T_{1g}(F) et ³T_{1g}(P), ainsi que deux transitions interdites de spin vers les états ¹T_{2g}(G) et ¹E_g(G) (Voir Fig. II.2. 1) [1, 2].



En général, trois régions d'absorption peuvent être observées dans le cas des ions Ni²⁺ en symétrie octaédrique [3, 4] :

La première entre 770 - 1429 nm pour la transition $\nu_1 : {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$.

La deuxième entre 500 - 909 nm pour la transition $\nu_2 : {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$.

La troisième entre 370-526 nm pour la transition $\nu_3 : {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$

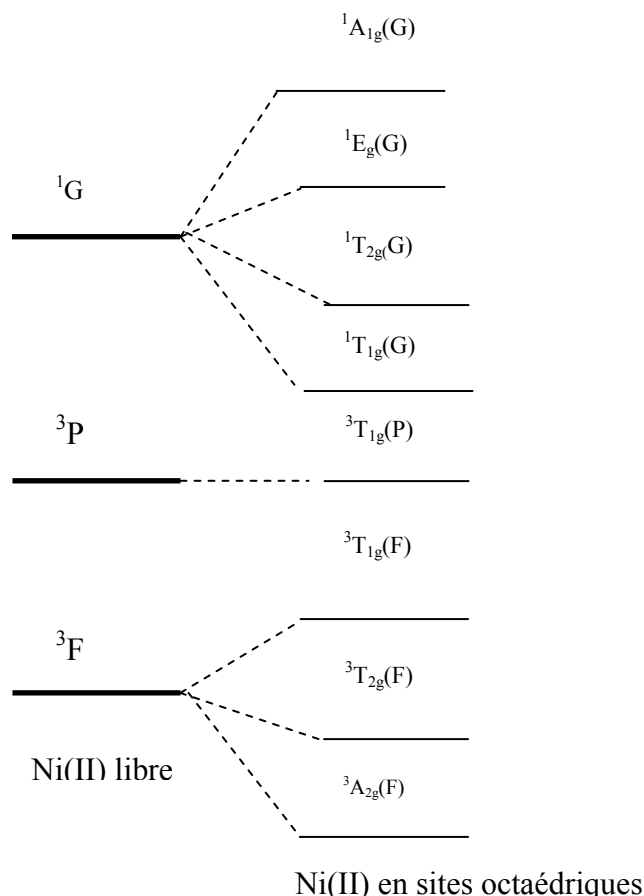
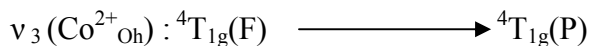
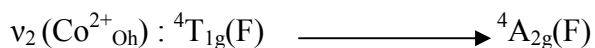
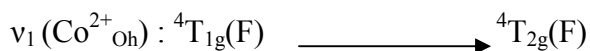


Fig. II.2. 1: Diagramme énergétique du Nickel (II) en site octaédrique

II.2.2.2. Coordinence de Co^{2+} en symétrie octaédrique

Pour l'ion Co^{2+} , s'il est en symétrie octaédrique son terme fondamental étant ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ et trois transitions sont attendues vers les niveaux ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ et ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (Voir Fig. II.2. 2)



Dans ce cas, deux régions d'absorption sont susceptibles d'être observées [2] :

La première entre 909 - 1818 nm attribuée à la transition $\nu_1 : {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$.

La deuxième entre 590 - 834 nm attribuée à la transition $\nu_3 : {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.

La transition $\nu_2 : {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ est rarement observée ; elle se situe dans le domaine 455-625 nm.

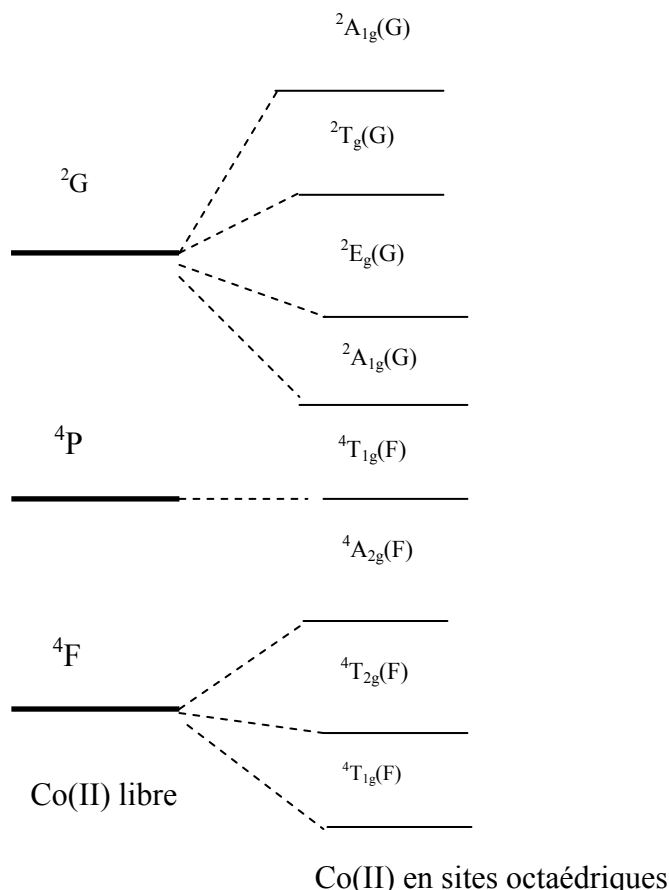
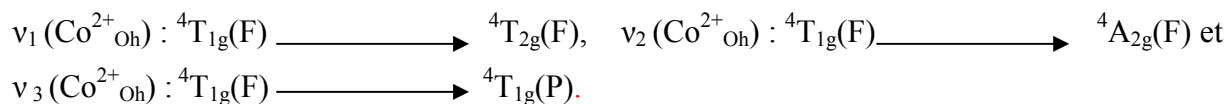


Fig. II.2. 2: Diagramme énergétique du Cobalt (II) en site octaédrique

II.2. 2. 3. Discussion des spectres UV-Visible des composés synthétisés

Les spectres UV-Visible des phases lamellaires synthétisées sont représentés sur la **Figure II.2. 3**, ayant tous une allure générale comparable, ceci montre que les coordinences des cations dans les quatre composés sont très proches voire identiques.

En examinant les spectres concernant les composés CoFe-Ac, CoNiFe-Ac et ZnCoFe-Ac, nous constatons la présence des bandes d'absorption situées aux environ de 1200, 625 et 550 nm qui sont attribuées aux transitions à haut spin :



Ces attributions sont caractéristiques des ions Co^{2+} en site octaédrique [5].

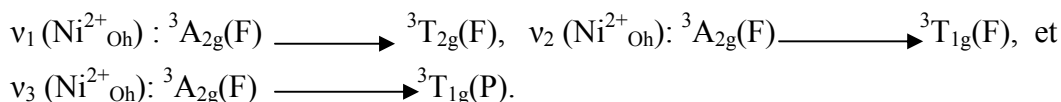
On remarque l'absence de la bande d'absorption aux environ de 700 nm qui correspond à la présence des ions Co^{3+} en sites octaédriques [6].

De même, les résultats de cette étude, montrent l'absence du Co^{2+} en sites tétraédrique par l'absence des principales bandes caractéristiques situées aux environ de 1567 nm pour la transitions d-d, $\nu_2(\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}) : 4A_2(\text{F}) \longrightarrow 4T_1(\text{F})$ et le doublet à 592 et 641 nm pour la

CHAPITRE 2: Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires Synthétisés

transition $v_3(\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}) \longrightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F}) \text{ } {}^4\text{T}_1(\text{P})$ [7], ce qui nous laisse dire que tout le cobalt existant dans les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p, est sous forme Co^{2+} en sites octaédriques sans aucune trace de Co^{3+} .

En ce qui concerne les spectres UV-Visible pour les composés CoNiFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p, nous constatons que les ions Ni^{2+} sont aussi situés en sites octaédriques par la présence des bandes d'absorption aux environ de 1115, 665 et 380 nm qui correspondent respectivement aux transitions :



Ces attributions ont été effectuées par analogie avec les données de la littérature pour un cation Ni^{2+} en sites octaédriques [4, 8].

Les positions des différentes bandes d'absorption des composés et leurs attributions sont rassemblées dans le **tableau II.2. 1**.

Tableau. II.2.1. Attribution des bandes UV-Visible des différentes phases synthétisées

Composé	Co ²⁺ en sites octaédriques			Réf	Ni ²⁺ en sites octaédriques			Réf
	$v_1({}^4\text{T}_{2g}(\text{F}))$ /nm	$v_2({}^4\text{A}_{2g}(\text{F}))$ /nm	$v_3({}^4\text{T}_{1g}(\text{P}))$ /nm		$v_1({}^3\text{T}_{2g}(\text{F}))$ /nm	$v_2({}^3\text{T}_{1g}(\text{F}))$ /nm	$v_3({}^3\text{T}_{1g}(\text{P}))$ /nm	
CoFe-Ac/p	1200	625	550	[9,2]	-	-	-	-
CoNiFe-Ac/p	1200	625	550	[9,2]	1402	752	380	[8,11]
ZnNiFe-Ac/p	-	-	-	-	1115	665, 572	380	[4,3]
ZnCoFe-Ac/p	1220	625	550	[9, 10]	-	-	-	-

En ce qui concerne le cation du zinc, qui est connu d'avoir une certaine tendance à être en coordinence tétraédrique sous sa forme bivalente (Zn^{2+}), l'analyse par spectroscopie UV-Visible ne peut nous renseigner sur son environnement ni sur son état de valence puisque sa couche 3d est totalement remplie et aucune transition vers le niveau d est envisageable.

Pour vérifier la coordinence de ce dernier, nous nous sommes basé sur l'étude UV-Visible concernant la coordinence du cobalt et nickel, qui démontre que tout le Co^{2+} et Ni^{2+} présents dans nos composés, se trouvent dans des sites octaédriques, d'où l'absence des sites tétraédriques qui peuvent être occupés par le Zn^{2+} .

En plus l'étude bibliographique démontre que le cation de zinc peut se trouver sous sa forme divalente s'il est en présence d'un autre cation divalent et dans ce cas, il peut occuper les sites octaédriques dans les phases lamellaires de type hydrotalcite [24, 25].

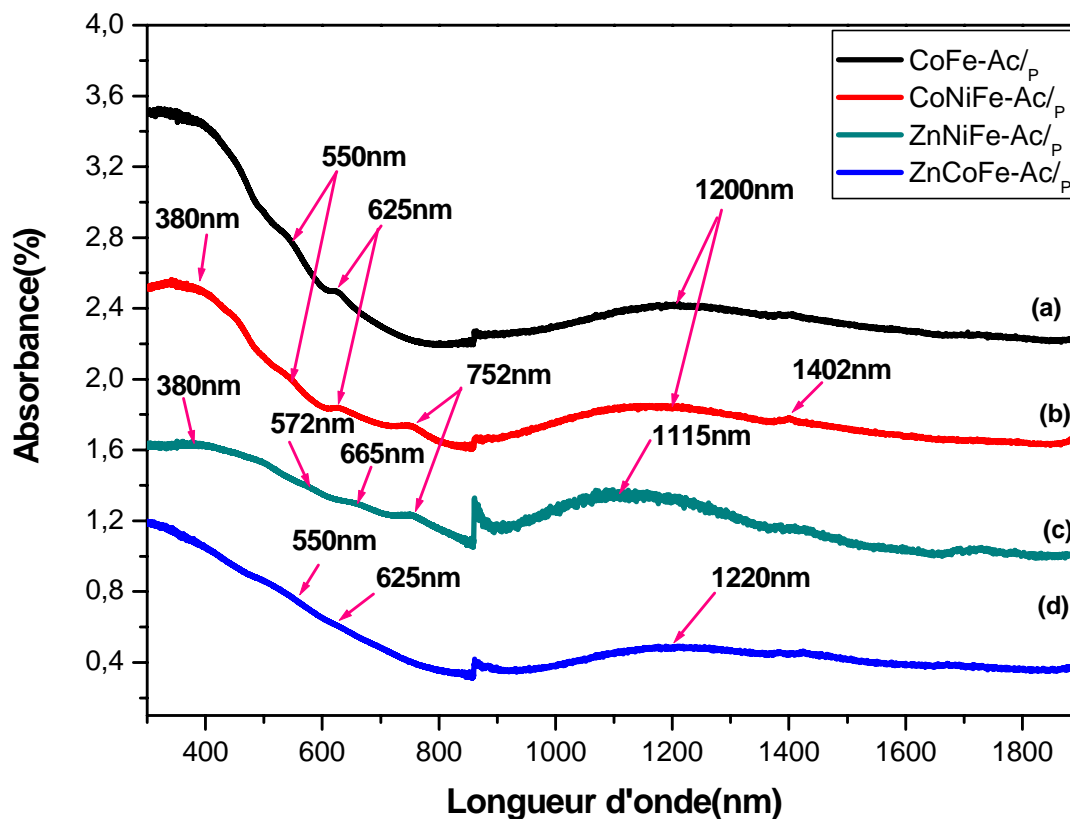


Fig. II.2. 3: Spectre d'absorption UV-Visible de (a) CoFe-Ac/p, (b) CoNiFe-Ac/p, (c) ZnNiFe-Ac/p, (d) ZnCoFe-Ac/p HDLs

II.2. 3. Etude par spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonante de rayonnement gamma par le noyau de l'élément chimique étudié. Le noyau interagit avec les champs électrique et magnétique créés par son environnement. Les niveaux nucléaires sont donc perturbés (levée de dégénérescence partielle ou totale) et des transitions entre les sous-niveaux des états fondamental et excité sont induites [12].

Cet effet Mössbauer, découvert en 1958 par Rudolf Mössbauer, a été observé pour une centaine de transitions nucléaires concernant plus de 40 éléments. Il peut être utilisé pour 15 à 20 d'entre eux, et notamment le ^{57}Fe . Dans la pratique, une source de rayonnement gamma, montée sur un vibreur électromagnétique, émet un rayonnement monochromatique qui permet

CHAPITRE 2: Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires Synthétisés

de faire varier, par effet Doppler, l'énergie des photons émis et d'accéder ainsi aux transitions entre les niveaux nucléaires.

La spectroscopie Mössbauer présente d'énormes avantages en raison de son caractère de sonde locale, sa grande sensibilité à l'environnement et aux effets dynamiques.

Les spectres obtenus résultent de la superposition des effets induits par les différentes espèces. Elle permet ainsi de distinguer précisément et de quantifier les différents types de fer selon la nature de leur environnement et de leur état de valence, à partir des paramètres hyperfins : **(1)** le déplacement isomérique ou chimique (δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants ; **(2)** la séparation ou l'éclatement quadripolaire (Δ en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes.

Par exemple pour un Fe^{3+} , δ doit être compris entre 0 et 0.5 mm/sec et pour un Fe^{2+} , cette valeur doit varier entre 0.6 et 1.4 mm/sec [13].

Une étude par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a été réalisée sur toutes les phases élaborées, CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p, dans le but d'étudier l'environnement magnétique local autour des emplacements de Fe et déterminer l'état d'oxydation du Fe dans chaque matrice d'hydroxyde double lamellaire synthétisée.

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant les radiations γ d'une source $^{57}\text{Co/Rh}$ et affinés par la méthode de moindres carrés, sur la base de raies Lorentziennes, et les déplacements isomériques (δ) sont exprimés par rapport à la référence $\alpha\text{-Fe}$ à 300k.

II.2. 3. 1. Discussion des spectres Mössbauer des composés synthétisés

Les figures II.2. 4, II.2.5, II.2.6, et II.2.7, présentent les enregistrements des spectres Mössbauer des différents Composés lamellaires élaborés.

L'analyse de tous les spectres montre la présence d'un seul doublet, avec des déplacements isomériques (δ) qui varient entre 0,33 et 0,34mm/s et des éclatements quadripolaires (Δ) qui varient entre 0.44 et 0.56 mm/s (**Voir Tableau. II.2.2**) indiquant la présence des ions Fe^{3+} dans un environnement octaédrique et confirment ainsi l'absence des ions Fe^{2+} dans tous les composés [14-18].

Par contre les petits écarts quadripolaires Δ (entre 0.44 - 0.56 mm/s), observés pour tous les composés peuvent être expliqués par une grande symétrie de charge constituant l'environnement du Fe^{3+} [19 - 23].

CHAPITRE 2: Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires Synthétisés

Grâce à cette analyse, il est très intéressant de noter que les ions Fe^{3+} sont sûrement situés dans les mêmes emplacements que les ions divalents (sites octaédriques) comme d'habitude observés pour les composés hydroxydes doubles lamellaires appartenant au groupe de l'espace R-3m.

Tableau. II.2.2 : les paramètres hyperfins δ et Δ en mm/s des différentes phases synthétisées.

Composé	$\delta \text{ Fe}^{\text{III}}$ (mm/s)	$\Delta \text{ Fe}^{\text{III}}$ (mm/s)
CoFe-Ac/p	0.339	0.440
CoNiFe-Ac/p	0.332	0.455
ZnNiFe-Ac/p	0.336	0.535
ZnCoFe-Ac/p	0.343	0.568

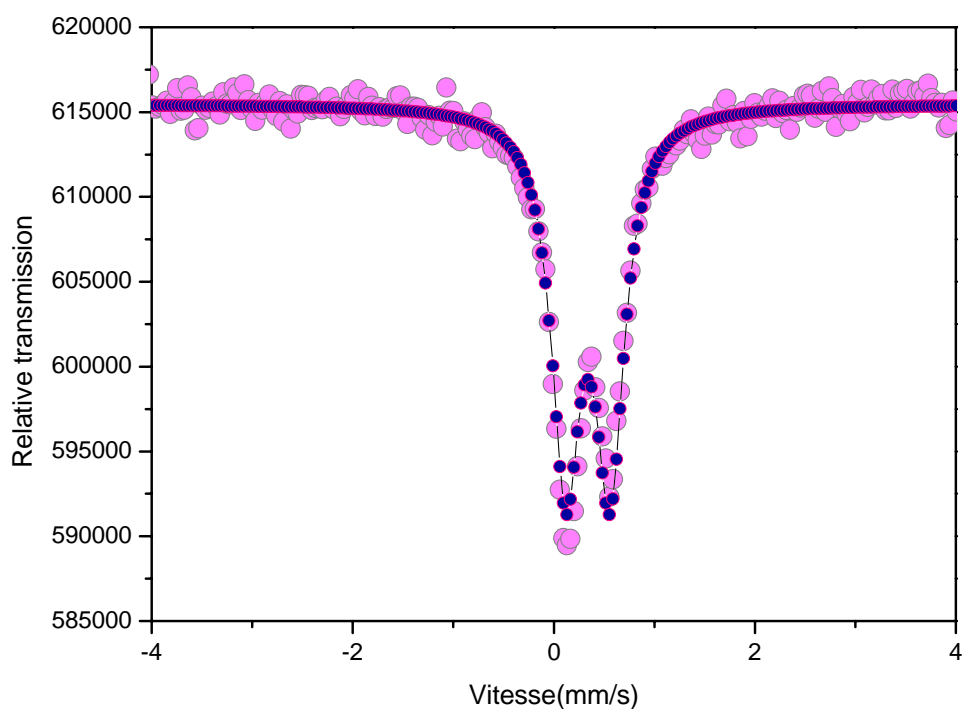


Fig. II.2. 4: Spectres Mössbauer pour HDL CoFe-Ac/p

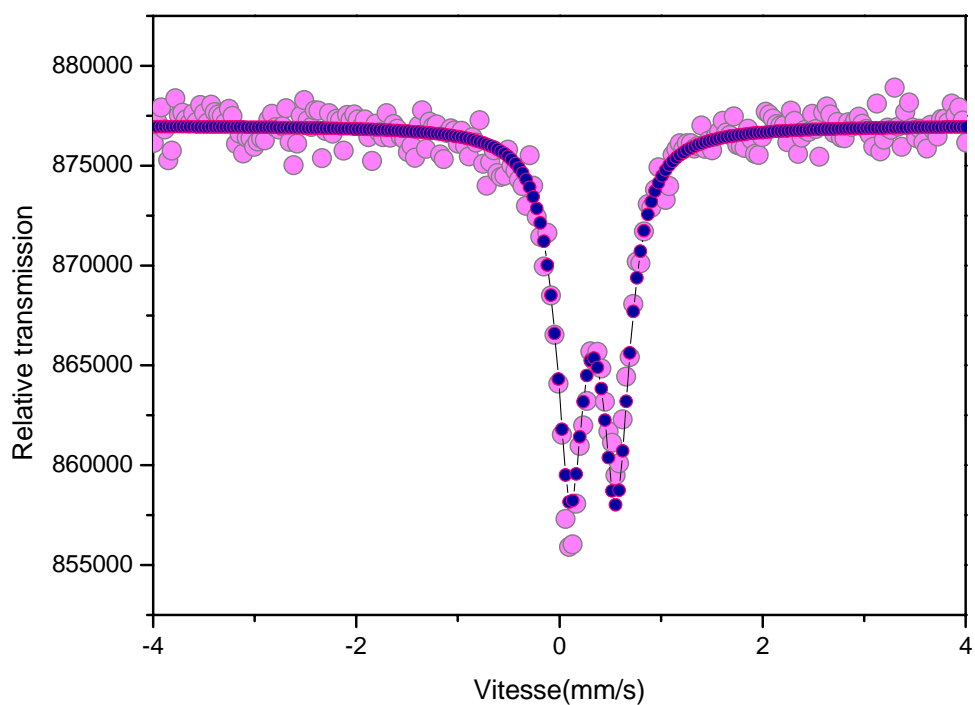


Fig. II.2. 5: Spectres Mössbauer pour HDL CoNiFe-Ac/p

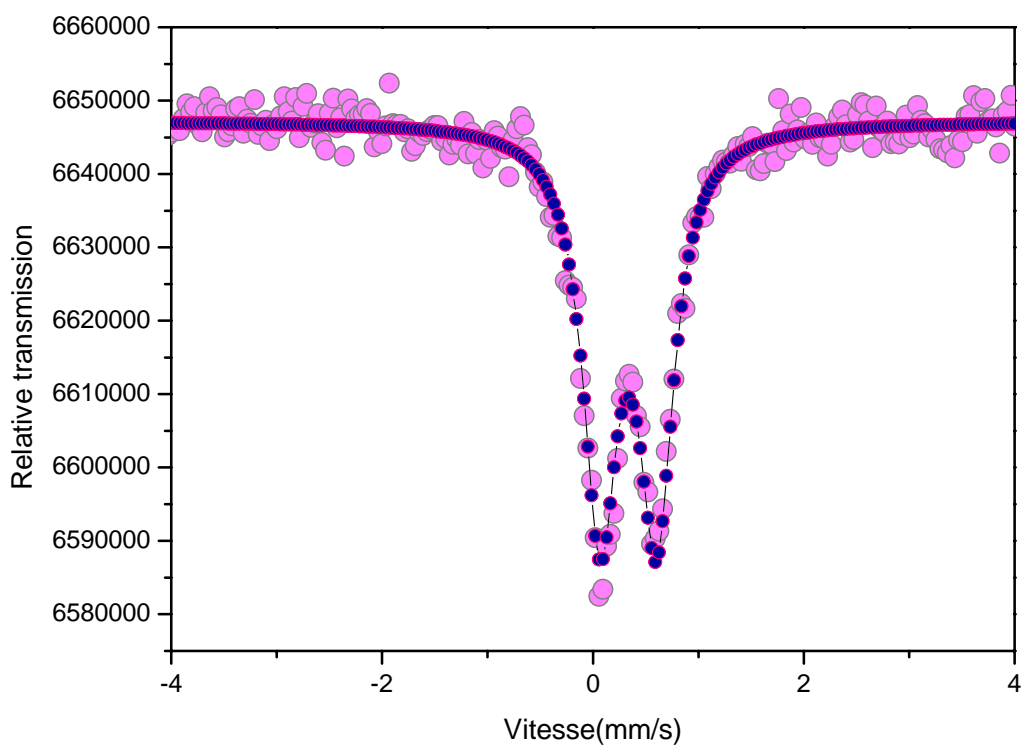


Fig. II.2. 6: Spectres Mössbauer pour HDL ZnNiFe-Ac/p

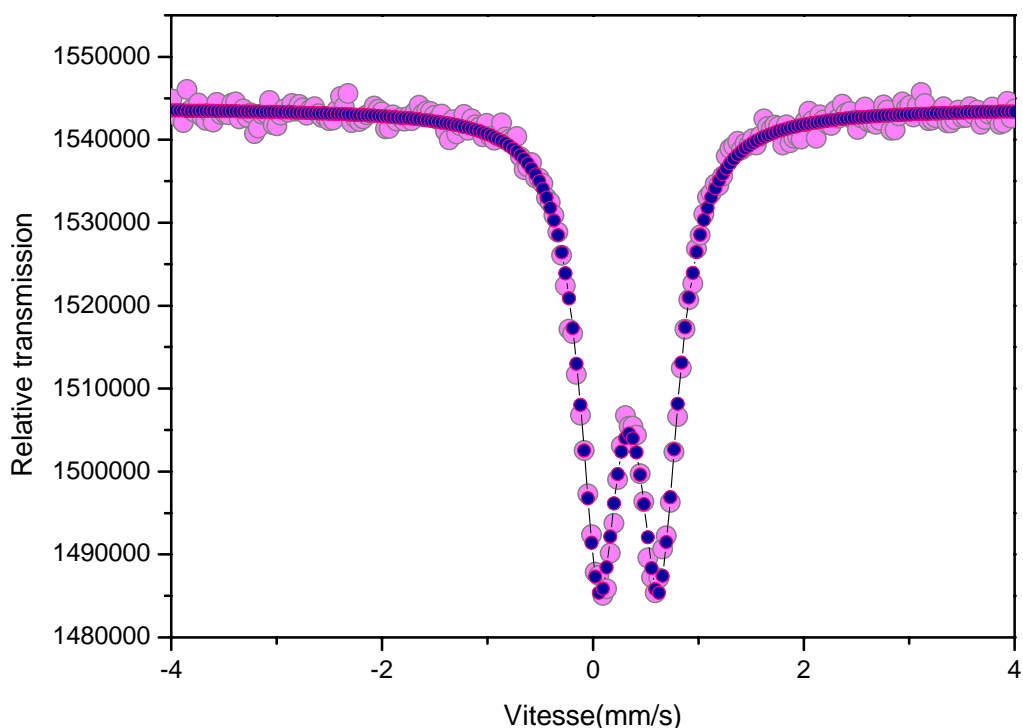


Fig. II.2. 7: Spectres Mössbauer pour HDL ZnCoFe-Ac/p

II.2. 4. Conclusion

L'étude de l'ordre local par les spectroscopies UV-Visible et Mössbauer des nouvelles phases d'hydroxydes doubles lamellaires élaborées en milieu polyol nous a permis d'établir une étude structurale afin de déterminer la nature des cations et des feuilletts constituant ce type de matériaux.

Les résultats obtenus par ces deux analyses, confirment la présence des cations cobalt, nickel sous leur forme bivalente (Co^{2+} et Ni^{2+}) et le fer sous sa forme trivalente (Fe^{+3}) en coordinence octaédrique.

L'analyse UV-Visible pour le Cobalt et le nickel, et l'étude bibliographique établie concernant le zinc, peuvent être satisfaisantes pour dire que ce dernier se trouve sous sa forme bivalente (Zn^{2+}) en coordinence octaédrique dans le cas des composés ZnNiFe et ZnCoFe.

Il ressort donc de cette étude, que la structure des feuilletts pour les quatre composés synthétisés est de type hydrotalcite.

Références Bibliographiques

- [1] N. Minkova, M. Krusteva et G. Nikolov, *J. Molecular Structure*, 115(1984) 252
- [2] A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- [3] V. Rives and S. Kannan, *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 489-495
- [4] F. Delorme, A. Seron , M. Licheron , E. Veron , F. Giovannelli , C. Beny , V. Jean-Prost , D. Martineau, *J. Solid State Chem*,182 (2009) 2350–2356.
- [5] A. A. Verberckmoes, M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, *Microp. Mesop Mater.*, 22 (1998) 165.
- [6] F. B. Noronha, P. C.A., M. Schmal and R. Fértý, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 2861.
- [7] L. Poul. Thèse de l'Université Paris 6, 2000, Paris
- [8] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, P. Willmann, *J. Power Sources* 35 (1991) 249–261.
- [9] M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 932–937.
- [10] M. Taibi, Thèse de l'Université Paris 7, 2003, Paris.
- [11] A. Von Ludi, W. Feitknecht, *Hel. Chim. Acta* 248 (1963) 2226–2238.
- [12] K. Flogeac, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [13] C. JANOT, *Pure & AppL Chem.*, VoL 48 (1976) 53-64. Pergamon Press.
- [14] J.-M. R. Génin, R. Aïssa, A. Géhin, M. Abdel moula, O. Benali , V. Ernstsén, G. Ona-Nguema , C. Upadhyay, C. Ruby, *Solid State Sci.* 7 (2005) 545–572.
- [15] N. Greenwood, T. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* ; Chapman and Hall : London, 1971 ; p 148.
- [16] E. Uzunova, D. Klissurski, I. Mitov, and P. Stefanov, *Chem. Mater.* 5 (1993) 576-582.

CHAPITRE 2: Etude Structurale des Hydroxydes Doubles Lamellaires Synthétisés

- [17] D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A.K. Das, I. Dasgupta, G.P. Das, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 144404.
- [18] P-K. Sharma, R-K. Dutta, A-C .Pandey, S. Layek, H.C.Verma, *J. Magnetism and Magnetic Mater* 321 (2009) 2587–2591.
- [19] C. B. Koch, *Hyperfine Interactions* 117 (1998) 131.
- [20] P. Refait, M. Abdel moula, F. Trolard, J.-M.R. Génin, J.-J. Ehrhardt, G. Bourrié, *Am. Miner.* 86 (2001) 731–739.
- [21] H. Zhang, X. Wen, Y. Wang, *J. Solid State Chem*, 180 (2007) 1636–1647.
- [22] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 (2001) 983.
- [23] J.M.R. Genin, M. Abdelmoula, P. Refait, L. Simon, *Hyperfine Interact. C* 3 (1998) 313.
- [24] M. del Arco, V. Rives, R. Trujillano, P. Malet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1419.
- [25] A. DeRoy, J. P. Besse and P. Bondot, *Mt. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091.

**CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double
Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p**

CHAPITRE 3

**Etude des Propriétés d'Echange Anionique des Hydroxydes
Doubles Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p**

SOMMAIRE

II.3.1. Introduction

II.3.2. Elaboration de la phase CoFe- Ac/E_c

II.3.3. Elaboration de la phase CoFeCO₃²⁻/A (phase de référence)

II.3.4. Analyse structurale du composé échangé

II.3.4.1. Diffraction des rayons X

II.3.4.2. Spectroscopie Infra-rouge

II.3.4.3. Analyse thermique

II.3.4.4. Analyse chimique

II.3.5. Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

II.3.1. Introduction

L'échange anionique est une méthode qui a été utilisée avec succès pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires. C'est l'une de leurs propriétés les plus intéressantes [1, 2] car elle permet l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [3] nitrate [4] chlorure [5], anions organiques [6], complexes anioniques [7, 8] oxo-anions [9] biomolécules [4]. Elle représente la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut être formé directement (présence de réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler) [10]

Cette méthode a été proposée pour la première fois par **Bish, 1980** qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonates et les ions chlorures, nitrates, bromures et sulfates [11].

Pérez et al, 2006 ont également mis en évidence l'échange entre les ions de l'EDTA et les ions nitrates en partant d'un précurseur à base de Zn-Al-NO₃ [12].

Le procédé d'échange anionique est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure lamellaire et de rompre les liaisons les plus faibles anions/ feuillet. Son principe consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation. La seconde étape correspond à l'échange anionique entre cet anion et l'anion qu'on veut insérer dans le composé final.

L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément.

L'insertion d'anions à fonctionnalité diverse a permis l'élaboration d'une grande variété de matériaux hybrides multifonctionnels. Par ailleurs, l'utilisation d'anions de taille variable a rendu possible la synthèse de matériaux de dimensionnalité contrôlée. Ainsi, par un choix approprié d'anions organiques tels que les alkylsulfates, on peut écarter les feuillets jusqu'à des distances très élevées (40 Å) [13-16], et qui varient généralement d'une façon linéaire avec la taille de l'anion intercalé [17-20].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour les hydroxydes doubles lamellaires est moindre

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [12, 21, 22]. Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

L'objectif principal de ce chapitre est de vérifier la capacité de nos matériaux élaborés en milieu polyol à échanger les anions acétates insérés dans leur espace interfoliaire.

Pour cela, nous avons pris comme exemple la phase CoFe-Ac/p en essayant d'échanger les acétates par les carbonates tout en comparant les caractéristiques du matériau obtenu CoFe-Ac/EC avec celles du matériau précurseur CoFe-Ac/p et celles d'une phase lamellaire CoFeCO₃^{2-/A} synthétisée par coprécipitation en milieu aqueux et considérée comme phase de référence.

Dans ce cas, une variation de la distance interlamellaire doit être observée lors de cet échange, cette variation est liée à la taille, la forme, et la charge des anions à échanger.

II.3.2. Elaboration de la phase CoFe- Ac/EC

La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire CoFe-Ac/EC est réalisée par échange anionique en milieu aqueux à partir de la phase lamellaire CoFe-Ac/p préparée par hydrolyse forcée en milieu polyol.

Une quantité de 1 gramme de la phase de départ CoFe-Ac/p dite phase précurseur est mise en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler de concentration 2 mol/l de carbonate de sodium Na₂CO₃.

L'échange est conduit sous atmosphère inerte pour une durée de 24 heures à température ambiante afin d'éviter l'oxydation de Co²⁺ en Co³⁺, et le composé est séché à 60°C après trois lavage à l'éthanol.

II.3.3. Elaboration de la phase CoFeCO₃^{2-/A} (phase de référence)

La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire CoFeCO₃^{2-/A} est réalisée par coprécipitation en milieu aqueux en ajoutant à vitesse contrôlée une solution de sels métalliques de cobalt et de fer (rapport molaire initial M^{II}/M^{III} égale à 3) à une solution mixte contenant 1mole /l de NaOH et 2 mole/l de Na₂CO₃.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des deux cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal- au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble. Dans notre réaction le pH est maintenu constant à $10 \pm 0,1$ par l'addition simultanée de soude NaOH (2M).

La synthèse a été effectuée sous agitation à température ambiante, Après l'addition complète des sels métalliques, la suspension est maintenue pendant 24h sous agitation à 70°C

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

correspondant à l'étape de mûrissement. Le produit récupéré est centrifugé, lavé trois fois à l'éthanol, puis séché à 60°C.

II.3.4. Analyse structurale du composé échangé

Afin de mettre au mieux en évidence la qualité de l'échange anionique qui a été réalisé au cours de cette étude et pour préciser la structure du matériau HDL avant et après l'intercalation des ions carbonatés, Les trois phases élaborées (précurseur CoFe-Ac/p, échangée CoFe-CO₃/Ec et celle de référence CoFeCO₃²⁻/A), ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse (diffraction des rayons X, spectroscopie IR et ATD-ATG),

II.3.4.1. Diffraction des rayons X

D'après la **Fig. II.3.1**, qui rassemble les diagrammes de poudre de la phase CoFe-Ac/p synthétisée en milieu polyol et intercalée aux acétates, CoFe-CO₃/Ec celle obtenue par échange avec les carbonates, et celui de la phase synthétisée par coprécipitation en milieu aqueux CoFeCO₃²⁻/A (composé de référence), on peut dire que le composé échangé conserve le caractère lamellaire avec un désordre turbostratique déjà observé dans la phase précurseur et celle de référence.

On remarque aussi qu'après échange avec les carbonates, les ions acétate sont totalement déplacés et l'hydroxyde double lamellaire échangé CoFe-CO₃/Ec garde toujours sa cristallinité avec une diminution de la distance interlamellaire qui passe de 12.70 à 7.67Å, caractérisée par l'apparition d'une nouvelle raie 001 mettant en évidence l'intercalation des ions carbonatés [23- 28], avec la disparition totale de la raie identifiant la présence des acétates dans l'espace interlamellaire, on peut dire que l'échange carbonates / acétates est total.

Les résultats obtenus par cette analyse, semblent indiquer que la distance interlamellaire, ne dépend principalement que de la nature de l'anion intercalé. Quant au paramètre de maille a, dont la valeur dépend de la taille des cations métalliques on peut dire qu'il varie de façon peu sensible ce qui laisse penser que la charpente hydroxylée de la structure n'est pas affectée par l'échange anionique [29].

Le **Tableau II.3.1**, résume les résultats de l'évolution des paramètres de maille en fonction de l'anion intercalé CO₃²⁻.

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

Tableau II.3.1 : Evolution des paramètres de maille

Composé	Paramètre c (Å)	Paramètre a (Å)
CoFe-Ac/p	12.70	3.11
CoFe-Ac/ Ec	7.67	3.12
CoFeCO ₃ ²⁻ /A (référence)	7.57 [23, 24]	3.12

En ce qui concerne la qualité de la cristallinité, l'échange anionique conduit parfois à une diminution de cette dernière [30]. Dans notre cas, on constate que les diffractogrammes de la phase de départ et celle échangée sont d'une allure analogue. Des résultats similaires ont été trouvés par **R. Chitrakar et al, 2010**, lors d'une réaction d'échange anionique d'une phase MgAl-Cl avec les carbonates [31]

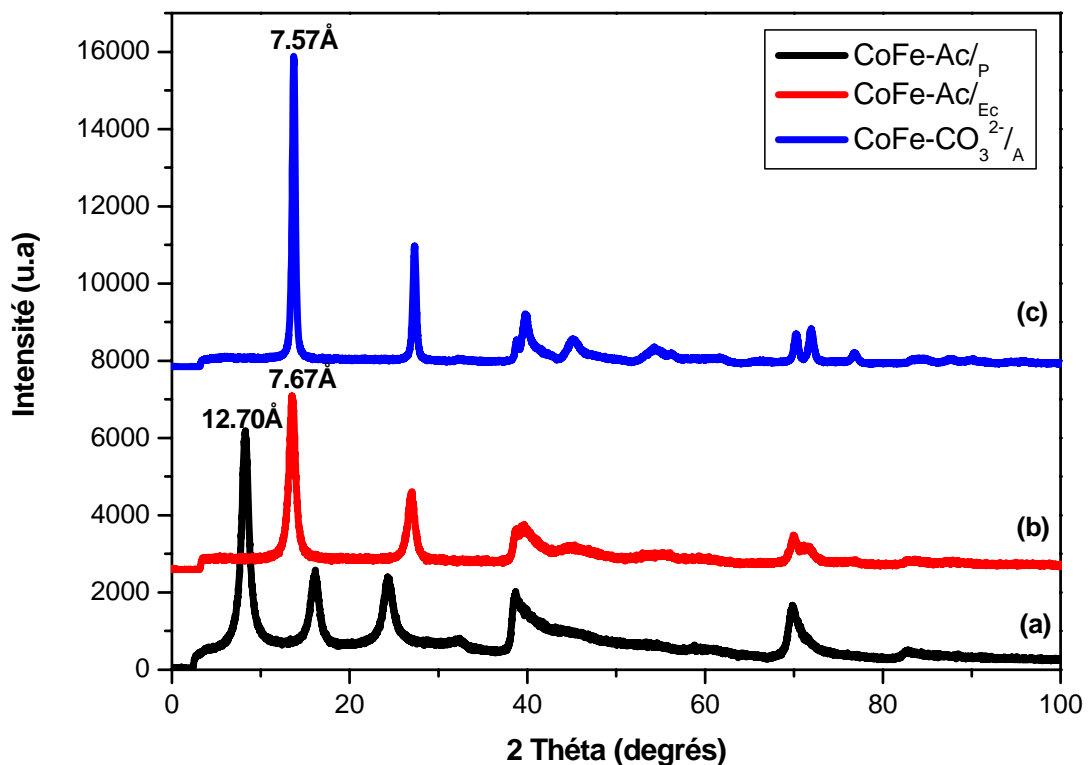


Fig. II.3.1 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/p avant et après échange avec les carbonates

II.3.4.2. Spectroscopie Infra-rouge

Le spectre infra-rouge du composé intercalant les anions carbonaté est représenté sur la **Figure. II.3.2** avec celui du matériau de départ et la phase de référence préparée en milieu aqueux.

La comparaison entre les deux spectres IR **a** et **c** de la même figure, montre que l'échange des ions acétates par les anions carbonates est total au cours de la réaction d'intercalation et confirme ainsi les résultats provenant de la caractérisation par diffraction des rayons X.

On remarque la disparition des bandes caractéristiques des ions acétates et l'apparition de nouvelles bandes qui sont relatives aux ions carbonates et qui sont comparables à celles observées dans la phase de référence préparée en milieu aqueux (**Figure. II.3.2.b**).

Ces ions carbonates sont caractérisés par la présence de la bande d'absorption intense située à 1363 cm^{-1} qui est attribuée aux carbonates intercalés [24, 32, 33]. Par contre la bande d'absorption située vers 1494 cm^{-1} est assignée aux ions de carbonates libres adsorbés en surface [34-36].

Et comme pour le composé CoFe-Ac/p, les autres bandes d'absorption présentes, constituent la signature des autres groupements constitutifs comme les hydroxyles, l'eau et les groupements M-OH, M-O, et M-O-H [19, 37-39], à l'exception des deux faibles bandes d'absorption situées aux environ de 1102 et 1055cm^{-1} qui sont attribuées à la présence du solvant DEG (le di-éthylène glycol) en surface des deux matériaux CoFe-Ac/p et CoFe-CO₃/Ec [40, 41].

II.3.4.3. Analyse thermique

Dans le but d'étudier l'évolution thermique et de préciser l'influence de l'anion échangé sur la stabilité thermique des hydroxydes doubles lamellaire, nous avons entrepris de réaliser une analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) pour le matériau échangé CoFe-Ac/Ec et celui de référence CoFeCO₃²⁻ /A tout en comparant les résultats obtenus avec ceux de la phase de départ CoFe-Ac/p déjà étudiée (**partie II, Chapitre I**).

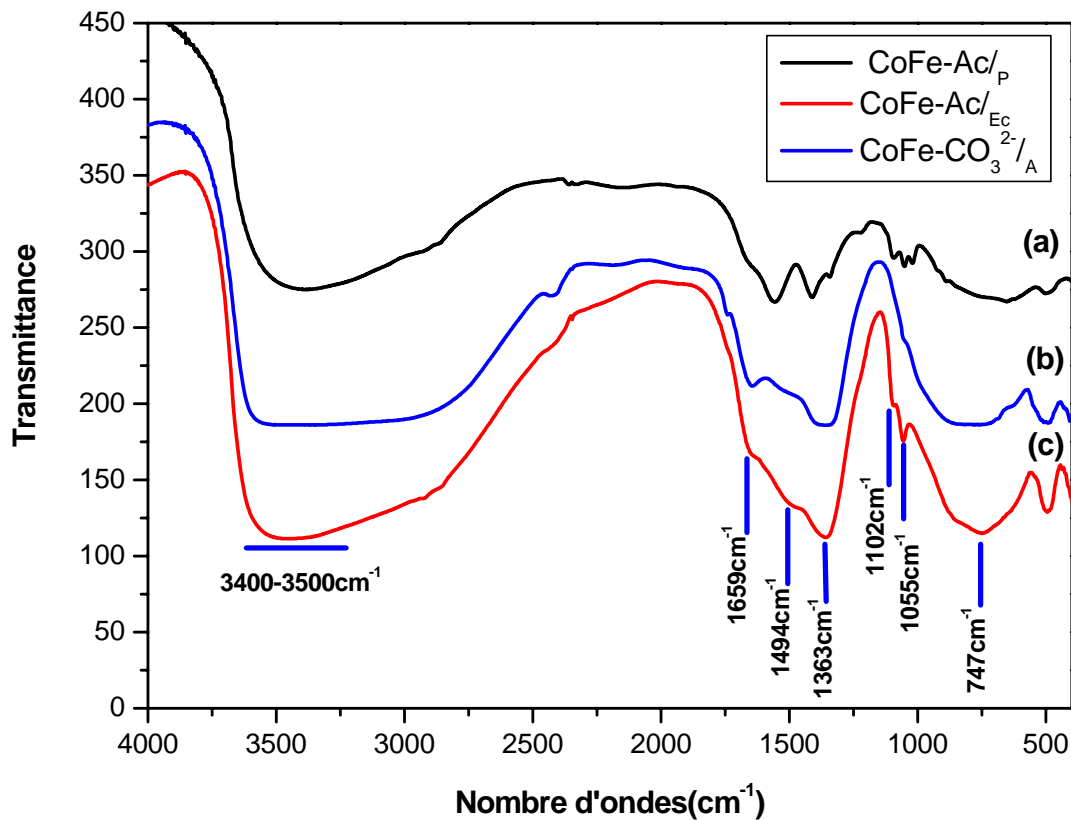


Fig. II.3.2 : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac/p avant et après échange avec les carbonates

Au regard des deux thermogrammes qui sont reportés sur la **Figure. II.3.3**, on remarque que le comportement thermique de l'hydroxyde double lamellaire synthétisé en milieu polyol et échangé au carbonates CoFe-Ac/EC (**Fig. II.3.3.a**) est analogue à celui de la phase carbonatée CoFeCO₃²⁻/A synthétisée en milieu aqueux (composé de référence) (**Fig. II.3.3.b**). Cela veut dire que le milieu de synthèse (aqueux ou polyol) ne présente aucun effet sur l'évolution thermique et la succession des étapes de décomposition de ces matériaux.

Cette évolution thermique pour les deux phases fait apparaître quatre étapes de décomposition :

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

- La première perte de masse (environ 2%) est remarquée dès le début de chauffage, elle est due au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de chaque composé (molécules d'eau faiblement liées). Cette étape est traduite en ATD par un pic endothermique aux environs de 82°C et 98°C pour la phase CoFe-Ac/_{Ec} et CoFeCO₃²⁻/_A respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus par **P. Porta et al, 1995**, lors de leur étude thermique sur les hydroxydes doubles lamellaires à base de Cu/Zn /Co /Al /Cr [42]
- La perte de masse accompagnant la deuxième étape de décomposition (environ 10%) est sûrement due à la disparition des molécules d'eau interlamellaire (eau cristallisée). Elle est traduite par un effet endothermique aux environ de 190°C pour les deux matériaux [42, 43].
- A une température plus élevée, survient la troisième étape de décomposition avec une perte de masse d'environ 11% qui correspond au départ des groupements hydroxyle constituant le feuillet sous forme d'eau et la destruction de la structure lamellaire. Cette étape est caractérisée par un effet endothermique à 267 et 271°C pour les composés CoFe-Ac/_{Ec} et CoFeCO₃²⁻/_A respectivement [42, 44].
- A plus haute température apparait la dernière perte de masse (environ 9%) qui correspond à la décarboxylation (dégagement des anions CO₃²⁻ sous forme CO₂) et la formation des oxydes mixtes [42].

Cette étape est accompagnée par un effet endothermique aux environs de 360°C pour les deux matériaux. Ceci est en parfait accord avec les études élaborées par **W. T. Reichle, 1985** et **Parthasara Bera et al, 2000** [45, 46], lors de leurs études sur la décomposition thermique de l'hydrotalcite et l'explication du mécanisme de décomposition des carbonates appartenant à l'espace interlamellaire. Les résultats obtenus sont applicables pour le système MgAlCO₃²⁻ et même pour les hydroxydes doubles lamellaires contenant des métaux de transition et des carbonates dans l'espace interfoliaire [42, 45].

L'analyse thermogravimétrique réalisée sur le composé CoFe-Ac/p (**Voir Partie II, Chapitre I**), nous a permis de mettre en évidence quelques différences dans les étapes de décomposition thermique par rapport à la phases échangée CoFe-Ac/_{Ec} et celle de référence CoFeCO₃²⁻/_A étudiées dans ce chapitre.

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

En comparant les diffractogrammes des deux composés CoFe-Ac/p et CoFe-Ac/EC, on remarque que :

- Dès le début de chauffage, les deux matériaux CoFe-Ac/p et CoFe-Ac/EC, présentent une perte de masse qui est due à la disparition des molécules d'eau adsorbées à la surface et l'eau interlamellaire. Dans le cas de la phase CoFe-Ac/p, cette perte de masse se fait en une seule étape sans qu'il soit possible de différencier ces deux phénomènes [47].
- contrairement à la phase CoFe-Ac/EC qui présente à ce niveau une perte de masse effectuée en deux étapes bien distinguées.
- La déshydroxylation de la phase CoFe-Ac/EC survient à une température $T = 267^{\circ}\text{C}$, alors que pour la phase CoFe-Ac/p, ce phénomène a lieu à une température de 262°C .
- L'élimination des ions acétates du milieu interlamellaire se produit à une température $T = 342^{\circ}\text{C}$ pour le composé CoFe-Ac/p, par contre pour le composé CoFe-Ac/EC, l'élimination des carbonates intercalés se produit à une température $T = 359^{\circ}\text{C}$

En tenant compte de ces différences observées dans les étapes de décomposition thermique pour les deux matériaux, CoFe-Ac/p et CoFe-Ac/EC, on peut dire que ceci peut être le résultat de la meilleure stabilité thermique des composés contenant des carbonates par rapport à ceux qui contiennent des ions acétates.

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

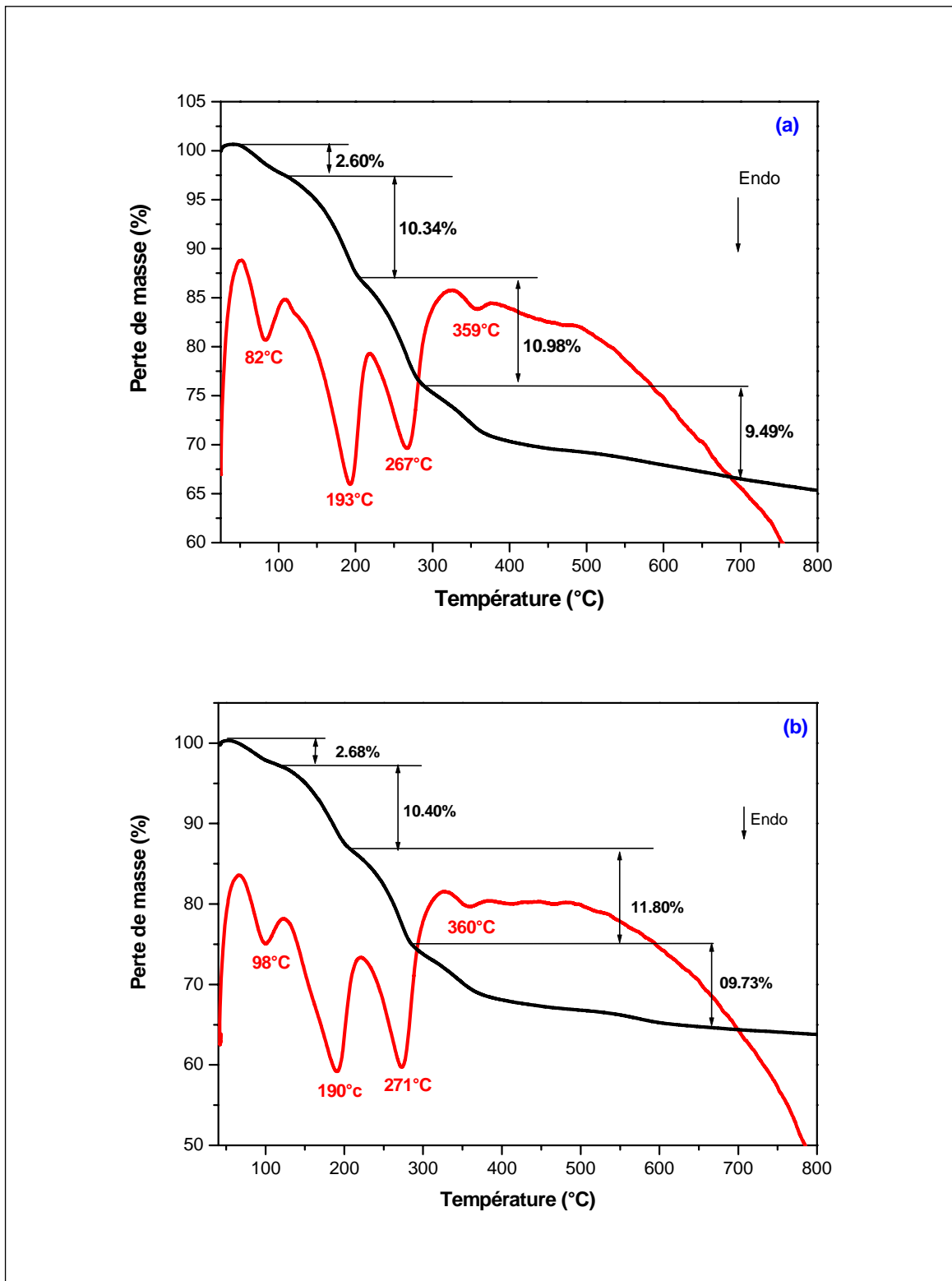


Fig. II.3.3 : TG/DTA pour (a)CoFe-Ac/EC (b) CoFe-CO₃²⁻/A (phase de référence)

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double

Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

II.3.4.4. Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique pour le composé CoFe-Ac/Ec sont rassemblés dans le **Tableau. II.3.2.** On remarque que notre composé conserve toujours le même rapport molaire (Co/Fe= 3) que la phase initiale.

La formule générale proposée pour cette phase est : $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$.

Le dosage de carbone nous a donné une concentration molaire de 0.4%, par contre et d'après la formule chimique du composé, on remarque que la quantité d'ions carbonates intercalés entre les feuillets ne dépasse pas 0.13%.

Donc, le reste de carbone qui existe dans notre matériau est sûrement dû à une importante contamination par les carbonates atmosphériques et les molécules de polyol adsorbés à la surface. Cela est confirmé par la spectroscopie IR, où on observe la présence de la bande située à 1494 cm^{-1} qui est attribuée aux ions carbonates adsorbés et celles de faible intensité vers 1100 et 1055 cm^{-1} qui sont assignées au polyol en surface.

Tableau. II.3.2 : Analyse chimique du composé échangé CoFe-Ac/Ec

Composé	Fractions massiques%				Rapport molaire $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$		$\text{X}=\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}}$	
	Co	Fe	C	H	solution	solide	solution	solide
CoFe-Ac/Ec	28.58	8.90	4.80	2.76	3.00	3.00	0.25	0.25

II.3.5. Conclusion

Toutes les méthodes d'analyse physico-chimiques (DRX, IR, ATD/ATG et analyse chimique) effectuées pour le matériau CoFe-Ac/Ec échangé avec les carbonates montrent qu'il s'agit d'une phase d'hydroxyde double lamellaire présentant un désordre turbostratique, où des molécules d'eau et des anions carbonates occupent le domaine interfeuille.

La distance interlamellaire observée (7.67Å) est du même ordre que celle de la plupart des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés par coprécipitation en milieu aqueux et contenant des carbonates dans leurs espaces interfoliaires [28, 48, 49].

Le spectre IR de la phase échangée montre qu'un échange global CO_3^{2-} / acétate s'est produit au cours de la réaction d'intercalation, et confirme ainsi les résultats provenant de la caractérisation par diffraction des rayons X.

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

L'étude que nous avons menée sur le comportement thermique (ATD/ATG) de la phase échangée nous a permis de préciser l'influence de l'anion intercalé sur la stabilité et la succession des étapes de décompositions thermique

A la fin, on peut dire qu'au cours de cette étude nous avons pu vérifier l'aptitude des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés en milieu polyol à l'échange anionique qui implique d'importantes variations de la distance interlamellaire sans changement de la structure des feuillets.

**CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double
Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p**

Références Bibliographiques

- [1] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201– 5207.
- [2] F. Millange, R. Walton, L. Lei, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1990– 1994.
- [3] A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna, *J. Colloid and Interface. Sci.* 333 (2009) 63–70.
- [4] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *J. Colloid and Interface Sci.* 300 (2006) 648–654.
- [5] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 298-302.
- [6] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Appl Clay Sci.* 18 (2001) 3-15.
- [7] P. Beaudot, M.E. De Roy, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2691-2698.
- [8] A. Tsyganok, A. Sayari, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1830-1841.
- [9] S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, *J. Colloid and Interface Sci.* 331 (2009) 439–445.
- [10] B. I. Intorre, A. E. Martell., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
- [11] D.L. Bish *Bull Minéral.* 103, (1980), 175.
- [12] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Appl Clay Sci.* 32 (2006) 245-251.
- [13] S. Carlino, *Anionic C.* 34(2003) 135.
- [14] V. Rives, *App. Clay Sci.* 22 (2002) 75.
- [15] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J. P. Besse and J. P. Jolivet, *Chem. Mater.* 13 (2001) 329.
- [16] Y. You, H. Zhao and G. F. Vance, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 907.
- [17] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. Tronto, and J. B. Valim, *J. Colloid and Interface Sci.* vol. 248 (2002) 429-442.

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double
Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

- [18] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, and X. Duan, Mater. Chem. Phys, vol. 85 (2004) 207-214.
- [19] R. Trujillano, M-J. Holgado, J-L. González, V. Rives, Solid State Sci 7 (2005) 931–935.
- [20] J. T. Rajamathi, N. Ravishankar, and M. Rajamathi, Solid State Sci 7 (2005) 195-199.
- [21] W. T. Reichle. Solid States Ionics 22 (1986)135-141.
- [22] S.P. Newman, W. Jones, J. solid State Chem., 148, (1999), 26-40.
- [23] Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada, T. Sasaki, Langmuir 23 (2007) 861.
- [24] H. He, H. Kang, S. Ma, Y. Bai, X. Yang, J. Colloid and Interface Sci 343 (2010) 225-231.
- [25] M. del Arco, A. Fernandez, C. Martin, V. Rives, Appl Sci 36(2007)133-140.
- [26] E-L. Crepaldi, J. Tronto, L-P. Cardoso, J-B. Vlim, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 103-114.
- [27] V. Rives, Mater. Chem. Phys 75 (2002) 19-25.
- [28] J. M. Fernandez, M. A. Ulibari, F. M. Labajos, V. Rives, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2507.
- [29] V. A. Drits, A. S. Bookin, In : V. Rives (Ed), Nova Sci. Pub., New York, (2001) 39-92
- [30] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem.34 (1995) 883- 892.
- [31] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, J. Hazar Mater. 185(2011)1435-1439.
- [32] S. Tezuka, R. Chitrakar, K. Sakane, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida, Bull. Chem. Soc ; Jpn. 77(2004)2101.
- [33] F.Bruna, I.Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. A. Ulibarri, Appl. Clay Sci 33 (2006) 116-124.
- [34] C. Barriga, M. Gaitan, I. Pavlovic, M. A. Ulibari, M. C. Hermosin and J. Cornejo. J.Mater.chem, 12 (2002)1027-1034.

CHAPITRE 3 : Etude des propriétés d'échange anionique des Hydroxydes Double
Lamellaires à partir de la phase CoFe-Ac/p

- [35] M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, A. Hj Yahaya, A. binti Abd Aziz. Mater. Sci Engin B 88 (2002) 98 – 102.
- [36] O.C. Wilson Jr, T. Olorunyolemi, A. Jawarski, L. Oriakhi and M. Lerner. Appl Clay sci, V. 15, Issue 1-2 (1999) 265-279.
- [37] P.Tarte, Spectrochim. Acta, 23A (1967) 2127.
- [38] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, J. Mater. Sci. 27 (1992) 1546.
- [49] M.J. Hernández-Moreno, M.A. Ulibarri, J.L. Rendon, C. Serna, J. Phys. Chem. Miner. 12 (1985) 34.
- [40] L. Guerlou-Demourgues, J. J. Braconnier and C. Delmas, J. Solid State Chem. 104(1993)359.
- [41] M. Taibi, S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fiévet, T. Chauveau, J.M. Greneche, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1052–1055.
- [42] P. Porta, S. Morpurgo, Appl. Clay Sci 10 (1995) 31-44
- [43] H. Zhang, K. Zou, H. Sun, X. Duan, J. Solid State Chem, 178 (2005) 3485–3493.
- [44] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today. 11 (1991) 173.
- [45] W. T. Reichle. J. Catal, 94 (1985) 547-557.
- [46] P. Bera, M. Rajamathi, M. shegde and P-V. Kamath. Bull Mater. Sci, Vol 23, N° 2, (2000) 141-145.
- [47] M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini , F. Fiévet, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 932–937.
- [48] X. Hou, J. Kirkpatrick, P.Yu, D. Moore, Y.Kim, N15 NMR. Am. Mineral. 85 (2000) 173–180.
- [49] S. Möhmel, I.Kurzawski, , D.Ueker, D.Müller, W.Geßner, Cryst. Res. Technol. 37, (2002) 359–369.

PARTIE III

**APPLICATION DES HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRE DANS LA DECOLORATION DES
EAUX**

PARTIE III : Application Des Hydroxydes Doubles Lamellaire Dans La Décoloration Des Eaux.

Introduction

Les colorants qui ont pour but d'améliorer l'aspect d'une fibre textile ou d'un aliment, présente cependant, pour la plupart des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif ; C'est la raison pour laquelle, ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux.

Les expériences réalisées sur les animaux, ont montré que certains colorants sont toxiques, et leur accumulation sur certains sites de l'organisme provoque des cancers.

Il s'est avéré aussi que les amines aromatiques dérivant des hydrocarbures et qui servent à la synthèse des colorants destinés à l'industrie textile sont cancérigènes et provoquent des maladies professionnelles tel que, le cancer de la vessie.

L'industrie textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation des colorants ; Malheureusement, les stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par l'intermédiaire du vent ou poussière ou la chaîne alimentaire (végétales, animales).

En plus la toxicité que présentent les colorants, ils causent de sérieux problèmes en raison de leur élimination et leur biodégradabilité. Traditionnellement des méthodes biologiques et chimiques ont été utilisées pour l'élimination des colorants des effluents industriels provenant du textile, papier, cuir, plastique et de l'industrie alimentaire, mais ces techniques n'ont pas été très réussies à cause de la non-biodégradabilité naturelle de la plupart des colorants.

Les techniques d'adsorption ont été utilisées avec succès pour l'élimination de ces produits organiques colorés. Le charbon actif a été l'adsorbant le plus largement répandu, en raison de sa capacité élevée pour l'adsorption des espèces organiques.

Cependant, en raison de son coût élevé et les difficultés rencontrés pour sa régénération, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'utilisation d'autres matériaux argileux moins coûteux, faciles à préparer et à régénérer.

Le développement et la mise au point de nouveaux adsorbants, plus performants capables de fixer des anions ont orienté les travaux de recherche vers l'utilisation d'une autre catégorie de minéraux. Parmi les quels on trouve les hydroxydes double lamellaire (HDLs), qui sont des argiles anioniques, appartenant à la famille des minéraux naturels, et qui peuvent être synthétisées. Récemment, ce type de matériaux a attiré particulièrement l'attention grâce à ses capacités d'échange anionique et ses applications en tant qu'adsorbant.

PARTIE III : Application Des Hydroxydes Doubles Lamellaire Dans La Décoloration Des Eaux.

Notre étude, dans cette partie, met en évidence l'efficacité de ces matériaux (HDLs) pour la purification de l'eau contenant un colorant. Nous avons choisi le Benzopurpurine 4B qui est une molécule organique toxique appartenant à la famille des colorants directs.

A cet effet, notre travail s'est basé sur le choix des matrices nanostructurées CoFe-Ac, CoNiFe-Ac, CoFe-Ac/Ec synthétisé en milieu polyol.

Pour pouvoir mettre en évidence l'efficacité de ces nouveaux matériaux synthétisés en milieu polyol dans l'élimination du benzopurpurine4B, et valoriser leurs capacités d'adsorption, nous avons trouvé utile d'établir une étude comparative avec le composé CoFeCO_{3/A} synthétisé en milieu aqueux et deux autres matrices qui ont une très bonne réputation pour leur efficacité dans le piégeage et l'élimination des polluants minéraux et organiques toxiques ; c'est l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et son produit calciné à 500°C Mg-Al-500.

Pour ce faire, cette partie comporte trois chapitres ; Le premier, est consacré à une étude bibliographique où un bref rappel sur l'adsorption est donné, la préparation des matériaux adsorbants MgAl-CO₃ et MgAl-500, leur protocole de synthèse, et leurs méthodes de caractérisation, ont fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, le colorant à éliminer des effluents industriels est décrit et les différents facteurs influençant sa fixation sur les différents matériaux tels que Le temps de contact colorant-matériau et les différents paramètres physico-chimiques (concentration, pH, température) ont été étudiés et discutés afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption. Ensuite, nous avons essayé d'évaluer les énergies mise en jeu lors du phénomène d'adsorption. Celles ci sont nécessaires pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) ainsi que la solidité des liaisons colorant- matériau.

Dans le dernier chapitre, on a trouvé utile d'établir une étude de comparaison et de confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du benzopurpurine4B dans les différents matériaux élaborés par l'interprétation des résultats des analyses structurales (DRX et IR) des matériaux après adsorption.

Enfin, une conclusion qui rassemble les principaux résultats de cette étude est établie

CHAPITRE 1

Rappel bibliographique sur le phénomène d'adsorption

SOMMAIRE

III.1.1. Généralités

III.1.2. Les différents types d'adsorption

III.1.2.1. adsorption physique (physisorption)

III.1.2.2. adsorption chimique (chimisorption)

III.1.3. Description du mécanisme d'adsorption

III.1.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption

III.1.5. Isothermes d'adsorption

III.1.6. Classification des isothermes d'adsorption

III.1.6.1. Classe L

III.1.6.2. Classe S

III.1.6.3. Classe H

III.1.6.4. Classe C

III.1.7. Types d'isothermes

III.1.7.1. Isotherme de Langmuir

III.1.7.2. Isotherme de Freundlich

III.1.7.3. Autres expressions

Références bibliographiques

III.1.1. Généralités

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide [1]. Elle fait appel à des solides spéciaux appelés adsorbants pour éliminer des substances des mélanges gazeux ou liquides appelés adsorbats.

Ce phénomène est différent de l'absorption, un processus dans lequel, la substance transférée à partir d'une phase à l'autre (par exemple liquide) interpénètre la deuxième phase pour former une solution. Tandis que la sorption est une expression générale englobant les deux processus

III.1.2. Les différents types d'adsorption [2,3]

III.1.2.1. adsorption physique (ou physisorption)

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant). (Voir Figure III.1.1), il peut s'agir :

- d'interaction de type Van Der Waals qui sont des interactions dipôle-dipôle, additives et qui augmentent avec l'air de contact. Elles peuvent être particulièrement importantes lors de l'adsorption de molécules neutres de poids moléculaire élevé [4].
- des liaisons hydrogène qui sont un cas particulier d'interactions dipôle-dipôle. Leur importance dans l'adsorption de composés polaires non ioniques par les argiles cationiques, les hydroxydes simples et les hydroxydes doubles lamellaires a été démontrée dans de nombreux travaux [5, 6].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées, où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à ≈ 40 kJ).

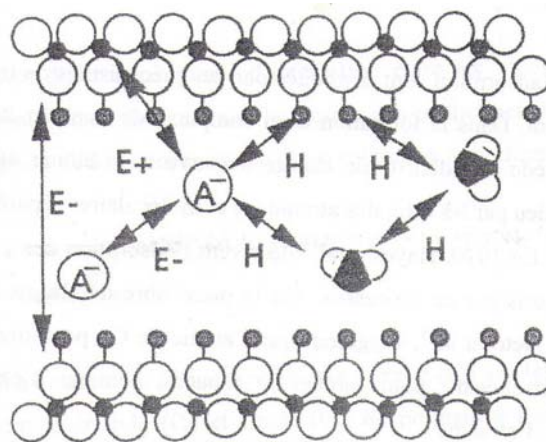


Fig. III.1.1 : Interactions de surface ou interlamellaires pour les phases HDLs (H : Liaison hydrogène, E+ : Attraction électrostatique, E- : Répulsion électrostatique) [7]

CHAPITRE 1 : Rappel bibliographique sur le phénomène d'adsorption

III.1.2.2. adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur). La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles, (pour une chimisorption les énergies d'interaction sont très élevées et varient entre 40 et 400KJ).

III.1.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- a)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- b)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- c)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

III.1.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont opératoires dans les systèmes physiques, biologiques, et chimiques les plus normaux. Des opérations d'adsorption utilisant des solides tels que le charbon actif et les résines synthétiques sont utilisées largement dans des applications industrielles et pour la purification des eaux [2, 3].

III.1.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée.

III.1.6. Classification des isothermes d'adsorption [8].

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition constante). La **figure III.1.1** présente cette classification.

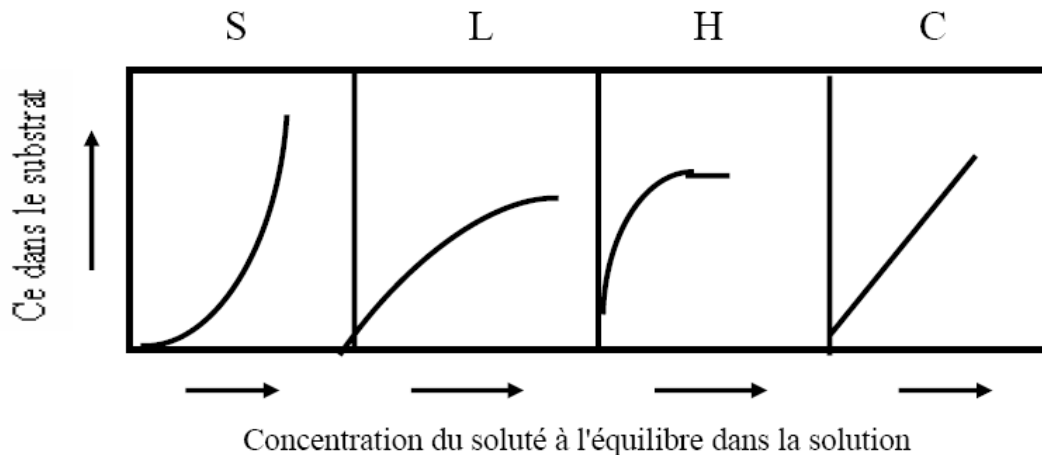


Figure III.1.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. [9].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir

III.1.6.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

III.1.6.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant

III.1.6.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque

CHAPITRE 1 : Rappel bibliographique sur le phénomène d'adsorption

les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté

III.1.6.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

III.1.7. Types d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous développons ci-dessous les deux lois les plus utilisées:

III.1.7.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre [10]. Il définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. Il considère que la fixation se produit sur des centres possédant la même énergie et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées.

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q/Q_m = K.C_e / (1 + K.C_e),$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation : $1/Q = 1/Q_m + (1/K.Q_m). 1/C_e$.

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

III.1.7.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [11]. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et 1/n_f : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique : **Ln Q = Ln K_f + 1/n_f Ln C_e [12].**

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/n_f** et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**

III.1.7.3. Autres expressions

Langmuir et Freundlich sont deux des équations les plus citées et appliquées pour décrire et modéliser les isothermes d'adsorption des colorants sur différents adsorbants. D'autres équations sont aussi utilisées et développées dans la littérature, parmi lesquelles on cite : Temkin, Toth, Elovitch, Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevich [13-16].

Références bibliographiques

- [1] Montgomery. Y. J. M, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [2] F. L. Selko, Technologies d'adsorption, Marcel Dekker, New York, 1985
- [3] M. Suzuki, Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1990
- [4] D. C. Nearpass, Soil Sci., 121(1976)272
- [5] L. Cox, M. C. Hermosin, J. Cornejo, J. Soil. Sci., 46(1995)431.
- [6] M. C. Hermosin, J. Cornejo, Toxicol. Environ. Chem., 31-32(1991)69
- [7] J. Inacio, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal., Clermont-Ferrand, 2002
- [8] Belmouden. M, , Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Agadir, 2000.
- [9] Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, Journal of Chemical Society, Part XI, (1960) 3973-3993.
- [10] Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221-2295.
- [11] Freundlich H. M. F, Z. Phys. Chem., 57 (1906) 385-470,
- [12] J. Inacio, C. Forano, Taviot-Guého, J. P. Besse, Microp Mater, 10 (1997) 67-84.
- [13] M. J. Temkin, V. Pyzhev, Acta Physiochim. URSS 12 (1940) 217-220.
- [14] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, Zh. Fiz. Khim, 21(1947)1373.
- [15] O. Redliche, D. L. Peterson. J. Phys. Chem 63(1959)1024-1206
- [16] J. Toth, III, Acta Chim. Hung.32(1962)39.

CHAPITRE 2

**Synthèse et caractérisation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et
Son produit calciné Mg-Al-500**

SOMMAIRE

III.2.1.Introduction

III.2.2. Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et son produit calciné Mg-Al-500

III.2.2.1.Conditions de synthèse par coprécipitation en milieu aqueux

III.2.2.2. Mode opératoire

III.2.3.Caractérisations physico-chimiques de Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500

III.2.3.1. Diffraction des rayons X

III.2.3.2. Etude Morphologique

III.2.3.3. Spectroscopie IR

III.2.4.Conclusion

Références bibliographiques

III.2.1. Introduction

L'hydrotalcite MgAlCO₃²⁻ appartient à la famille des hydroxydes double lamellaires dont l'espace interlamellaire est occupé par des anions de carbonates hydratés sans aucun anion étranger.

Cette phase lamellaire suscite l'intérêt depuis des années car d'une part, elle est assez facile à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), non toxique et peu coûteuse et d'autre part, elle présente des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la synthèse de cette phase et à son utilisation ainsi que son produit calciné à la fixation de notre polluant (Benzopurpurine4B) en comparant son pouvoir d'adsorption à celui des nouveaux matériaux synthétisés en milieu polyol.

III.2.2. Synthèse de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et son produit calciné Mg-Al-500

III.2.2.1. Conditions de synthèse par coprécipitation en milieu aqueux

Pour la préparation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ par coprécipitation en milieu aqueux, les paramètres suivants ont été respectés [1, 2, 3].

- Le rapport molaire Mg/Al égal à 2
- pH de solution égal à 10
- Température du traitement hydrothermal égale à 80°C
- Le temps du traitement hydrothermal égal à 24 heures

III.2.2.2. Mode opératoire

Des solutions mixtes de Mg²⁺ et Al³⁺ ont été préparées par dissolution de quantités appropriées de chlorure de magnésium et d'aluminium dans 200 ml d'eau distillée.

Selon la valeur du rapport molaire Mg²⁺ /Al³⁺ du mélange de départ, les concentrations de ces solutions ont été prises égales à 1 mole et 0.5mole /l pour les solutions de Mg²⁺ et Al³⁺ respectivement.

De la même manière et séparément des solutions de concentrations 1 et 2 moles/l pour la soude et les carbonates de sodium ont été préparées respectivement, puis mélangées.

A un volume de 200 ml du mélange (Mg²⁺+Al³⁺) est ajoutée goutte à goutte la solution de (NaOH+Na₂CO₃) sous forte agitation jusqu'à la formation d'un gel dense et l'obtention d'un pH fixe.

Le gel obtenu est ensuite transvasé dans un flacon hermétique en verre Pyrex et placé dans une étuve en vue de son traitement hydrothermal.

Le produit de synthèse est ensuite séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le sel NaCl qui se forme lors de la réaction de synthèse. A cet effet le test au nitrate d'argent (AgNO₃) a été utilisé. Enfin le produit final est séché à l'étuve sous air pendant 24 heures à une température de 60°C.

Pour la phase calcinée Mg-Al-500, une quantité d'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ est mise dans le four pour subir un traitement thermique par calcination à une température de 500°C pendant 4 heures.

- Pourquoi choisir la température de calcination T= 500°C ?

W. T. Reichle et al, 1986 et **M. A. Aramendia et al, 1999** en étudiant la calcination d'un échantillon d'hydrotalcite dans un domaine de température compris entre 200 et 1000°C ont obtenus les résultats suivants [2, 4]:

- A 200°C, le produit de calcination se compose toujours d'hydrotalcite en libérant ses molécules d'eau.

- A 500°C, la structure de l'hydrotalcite est détruite à cause de la déshydroxylation du système et le dégagement des molécules H₂O et CO₂ provenant des anions CO₃²⁻. Dans ce cas, seul l'oxyde de magnésium MgO est détecté en présence d'une phase amorphe d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ non détecté par DRX.

- A 800°C, on ne remarque aucun changement ; sauf l'augmentation de la cristallinité de système.

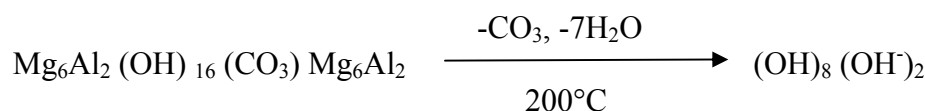
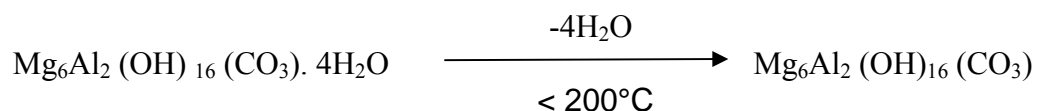
- Finalement, à 1000°C en plus de la détection de l'oxyde de magnésium, on remarque l'apparition des réflexions qui correspondent à l'oxyde mixte MgAl₂O₄ de structure spinelle.

Ces mêmes auteurs ont étudié la variation de la surface BET et le volume poreux en fonction de la température de calcination. Pour le même domaine de température, ils ont pu conclure que plus la température de calcination augmente, plus la surface BET de ces matériaux augmente jusqu'à T = 500°C. Cela est dû au dégagement des molécules H₂O et des anions CO₃²⁻ sous forme CO₂, ce qui influe sur l'augmentation de la porosité du système argileux.

Au-delà de 500 et jusqu'à 1000°C, on remarque une diminution considérable de la surface spécifique à cause de la formation des phases spinelle.

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500

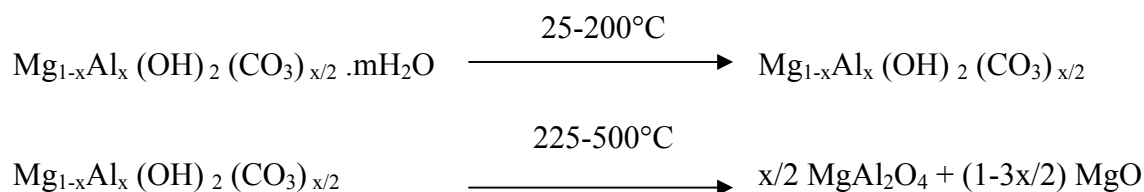
W. T. Reichle, 1985 a également étudié les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation résultant d'une décomposition thermique d'hydrotalcite à différentes températures suivant le mécanisme [5] :



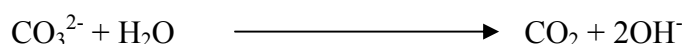
Cependant la calcination des HDLs à une température supérieure à 600°C, ne permet pas la reconstitution de la phase hydrotalcite (effet mémoire) [5,6]. Or ce phénomène joue un rôle très important dans sa régénération et dans l'amélioration de la fixation des polluants anioniques sur ce type de matériaux.

Ces phénomènes sont observés pour le système Mg-AlCO₃²⁻ et même pour les HDLs contenant des métaux de transition par exemple Mg-Cr-CO₃²⁻ [5]

PARTHASARA BERA, 2000 et al, ont aussi expliqué le mécanisme de décomposition des carbonates appartenant à l'hydrotalcite [6].



Tout en supposant que le dégagement de CO₂ suit la réaction suivante



III.2.3. Caractérisations physico-chimiques de Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500

III.2.3.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du composé Mg-Al-CO₃²⁻ présenté sur la **Figure. III.2.1**, met en évidence la présence des principales réflexions caractéristiques de l'hydrotalcite cristallisant dans un système hexagonal, avec une symétrie rhomboédrique et un groupe d'espace R-3m conformément aux résultats bibliographiques [2, 4, 7, 8, 9] ; On observe la présence d'une série de pics (00l) symétriques vers les faibles valeurs de 2 θ, le 1^{er} pic de diffraction (003)

est relié à l'écartement des feuillets (d_{003}) et permet de calculer le paramètre de maille c avec la formule $c = 3d_{003}$, par contre le paramètre a qui désigne la distance inter-atomique métal-métal est calculé par la formule $a = 2 d_{110}$, avec d_{110} est la raie (110) située au voisinage de 70° en 2θ [1,10].

La valeur de la distance interlamellaire ($d_{003} = 7.57 \text{ \AA}$) est en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs pour la synthèse de la même phase d'hydrotalcite intercalée avec des carbonates [11]

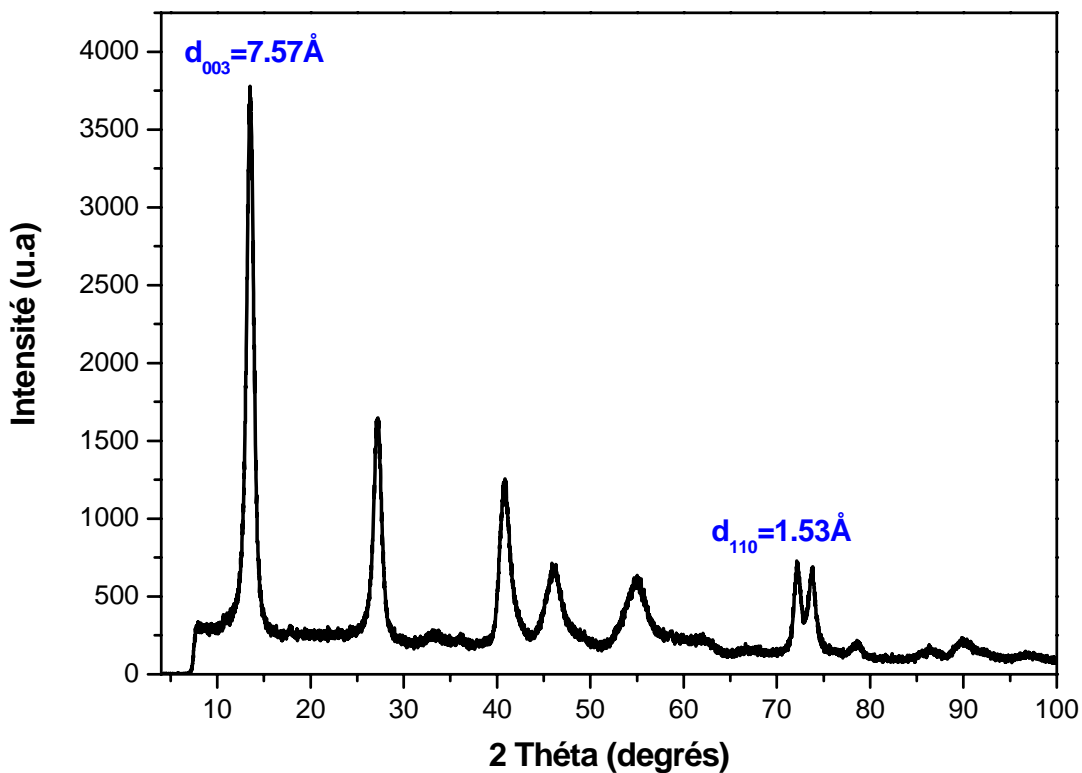


Fig. III.2.1 : Diffractogramme de la phase $Mg-Al-CO_3^{2-}$

D'après le diffractogramme présenté sur la **Figure. III.2.2**, pour la phase calcinée Mg-Al-500, on peut dire que la structure hydrotalcite est détruite à cause de la déshydroxylation du système et la disparition des molécules d'eau et des anions carbonatés [2, 4], et seul l'oxyde de magnésium MgO est détecté. Cette transformation de phase est confirmée par la disparition des réflexions (003) et (006) et l'apparition de deux larges pics ($d_{200} = 2.1 \text{ \AA}$ et $d_{220} = 1.44 \text{ \AA}$) qui correspondent aux principales réflexions caractéristiques de l'oxyde de magnésium MgO [12]. À cette température de calcination ($T=500^\circ C$), les oxydes d'aluminium sont à l'état amorphes et donc non détectables [13,14]

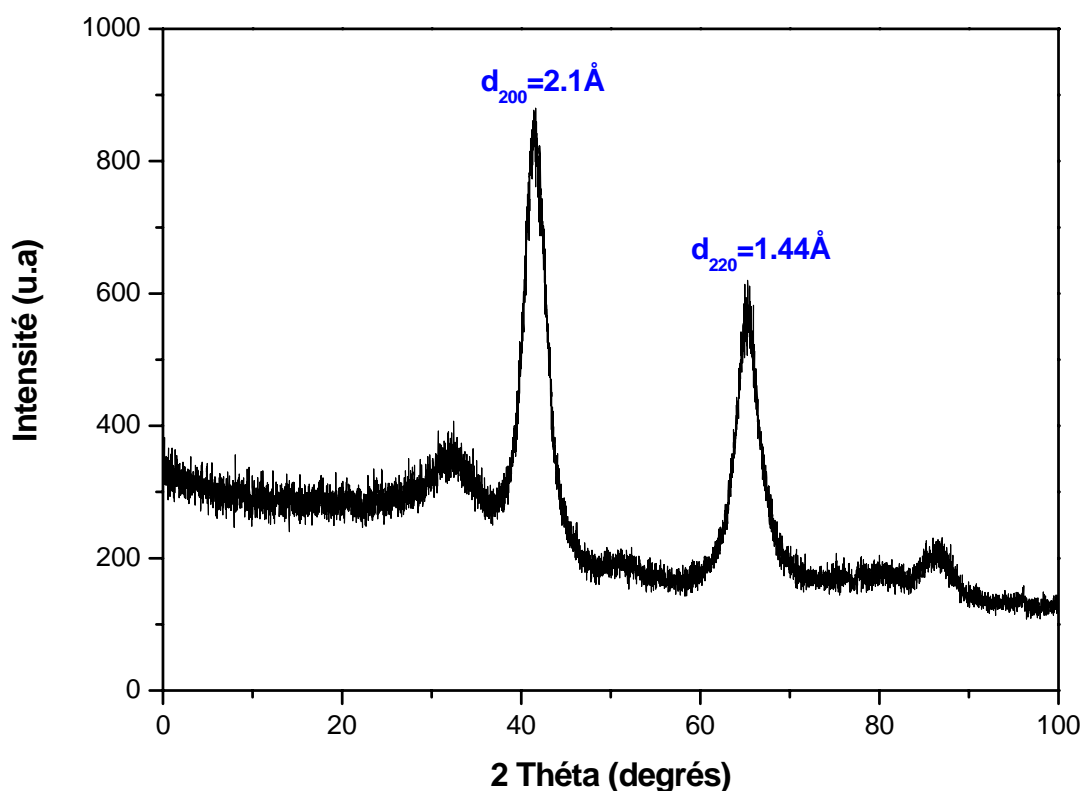


Fig. III.2.2 : Diffractogramme de la phase Mg-Al-500

III.2.3.2. Etude Morphologique

Comme le montre l'image de microscopie électronique à balayage (MEB), La phase Mg-Al-CO₃²⁻ présente un mélange de particules sous forme de petits et de gros blocs sans aucune forme définie, avec la présence de quelques cristallites de forme octaédrique (**voir Fig. III.2.3**). Ce matériau possède une cristallinité médiocre, ce qui est confirmé par la microscopie électronique à transmission (MET) qui montre la présence de films très fins, froissés et enchevêtrés sans définition de forme. (**voir Fig. III.2.4**).

Après calcination et d'après la **Figure. III.2.5** qui présente le cliché MEB de Mg-Al-500, nous remarquons qu'une modification texturale du matériau de base Mg-Al-CO₃²⁻ s'est produite, qui a fait passer ce composé constitué d'agrégats compact, faiblement poreux à un autre avec une surface poreuse plus importante.

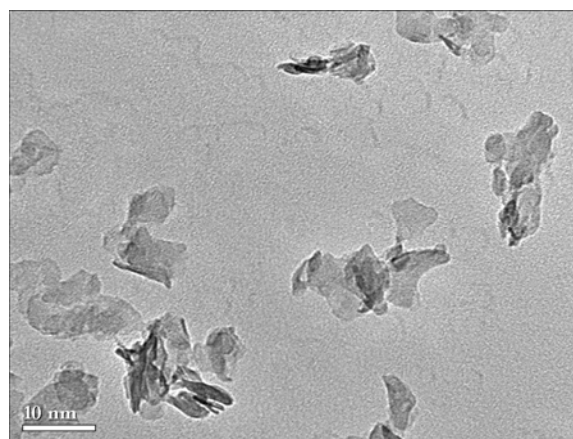
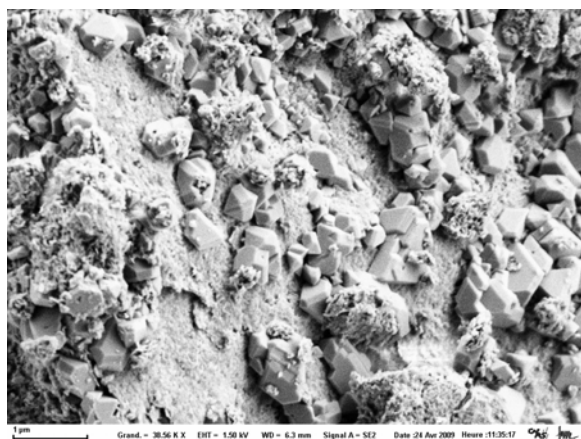


Fig. III.2.3: Image MEB pour $Mg-Al-CO_3^{2-}$, Fig. III.2.4: Image MET pour $Mg-Al-CO_3^{2-}$

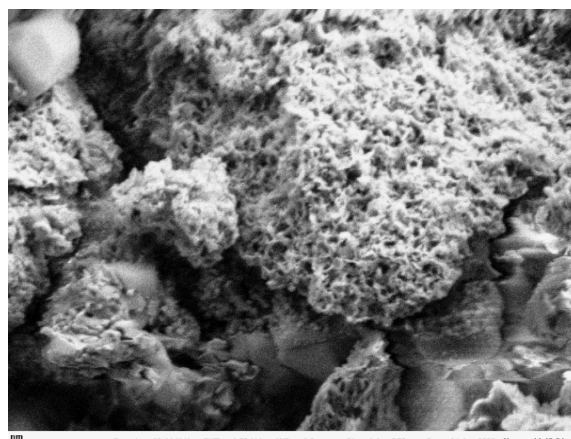


Fig. III.2.5: Image MEB pour $Mg-Al-500$

III.2.3.3. Spectroscopie IR

Le spectre IR du matériau $Mg-Al-CO_3^{2-}$ reporté sur la **Figure. III.2.6**, présente les principaux groupements moléculaires caractéristiques d'une phase d'hydroxyde double lamellaire [15].

Les bandes situées aux environ de 3390 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite incluant les molécules d'eau intercalées et adsorbées physiquement [9,16].

Au milieu du spectre, la bande intense située aux environ de 1579 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau intercalées (δ_{H_2O}) [17]. L'anion carbonaté est représenté par la bande d'adsorption intense située à 1362 et 1472 cm^{-1} [18]. Les bandes d'adsorption inférieure à 800 cm^{-1} caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-M

et M-O [5,19]. Pour la phase Mg-Al-500, les bandes situées aux environ de 1400 cm^{-1} et en dessous de 1000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements Mg-O [20].

On remarque aussi la diminution de l'intensité des pics caractéristiques des anions carbonatés et des molécules d'eau, cela veut dire que la plupart de ces espèces ont été éliminées lors du traitement thermique à 500°C et les bandes détectées par cette analyse sont sûrement celles des espèces adsorbées à la surface.

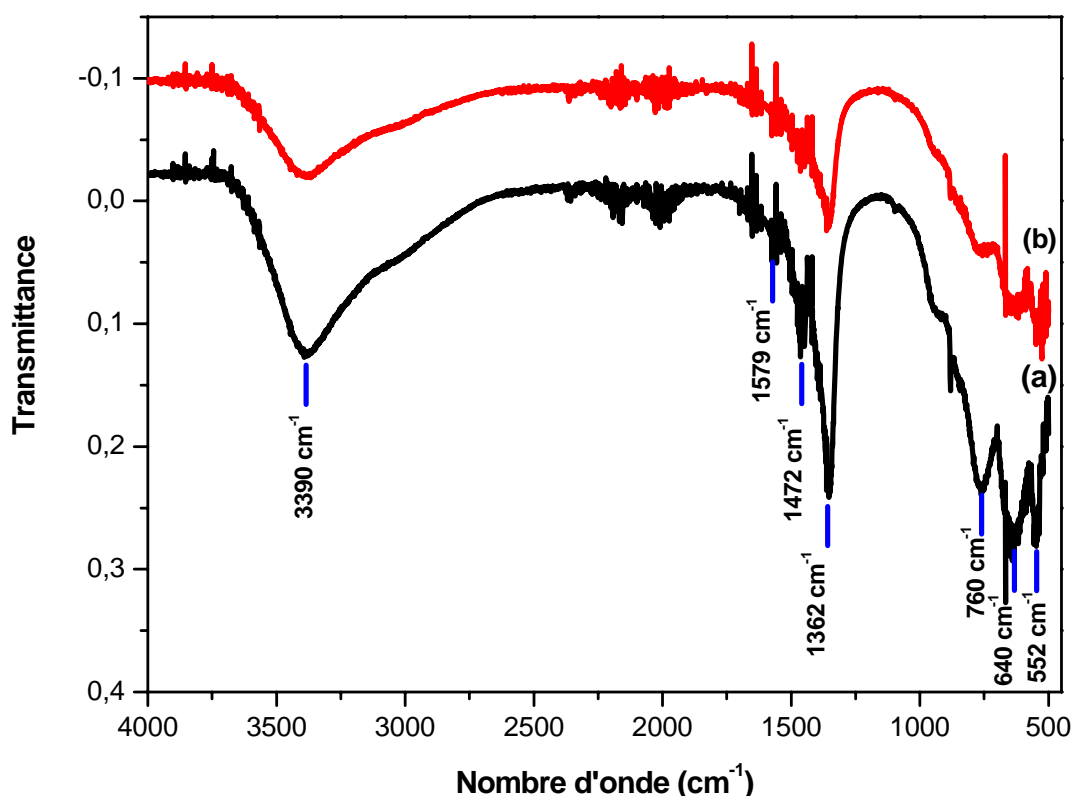


Fig. III.2.6 : Spectre IR de (a) l'hydrotalcite Mg-Al-CO_3^{2-} , (b) Mg-Al-500

III.2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation des deux matériaux (l'hydrotalcite Mg-Al-CO_3^{2-} et son produit calciné à 500°C Mg-Al-500) dont nous avons envisagé l'application dans l'adsorption de notre polluant.

L'hydrotalcite Mg-Al-CO_3^{2-} a été préparé par coprécipitation à pH fixe avec un rapport molaire défini. Ce composé a servi de base pour l'élaboration de la phase Mg-Al-500 par calcination à 500°C pendant 4 heures.

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500

L'analyse structurale par diffraction des rayons X du composé précurseur, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques.

Ce type de matériau présente une cristallinité médiocre avec un empilement de couche turbostratique.

Après calcination à 500°C, l'analyse par diffraction des rayons X révèle l'effondrement de la structure de l'hydrotalcite pour former l'oxyde de magnésium MgO en présence d'une phase amorphe d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ non détectable.

La spectroscopie Infra-rouge montre l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés. Cette technique confirme aussi la déshydratation, la déshydroxylation, et la décarboxylation de l'hydrotalcite calciné. Cette nouvelle structure est confirmée par l'analyse MEB qui montre le développement d'une importante surface poreuse.

Références bibliographiques

- [1] M. C. Gastuche, G. Brown, and M. M. Mortland. *Clay Miner* 7(1967) 177
- [2] W. T. Reichle, *Solid states Ionics* 22 (1986) 135 – 141.
- [3] M. A. Aramendia, V. Borau, C. J. J M. Marinas, F. J. Romeo and J. R. Rinz. *J. solid state Chem* 131(1997) 78-83.
- [4] M. A. Aramendia, Y. Aviles, V. Borau, J. M. Luque, J. M. Mrinas. *J. Mater.Chem*, , 9(1999) 1603-1607.
- [5] W. T. Reichle. *J. Catal* 94 (1985) 547-557.
- [6] P. Bera, M. Rajamathi, M. Shegde and P V. Kamath, *Bull Mater. Sci*, Vol 23, N° 2 (2000) 141-145.
- [7] V. A. Drits, A. S. Bookin, V. rives (Ed.), *Layered double hydroxides: present and Future*, Nova Science Publishers, New York (2001) p.39.
- [8] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J.-P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10(2000)1007-1011.
- [9] C.Barriga, M.Gaitan, I.Pavlovic, M.A.Ulibari, M. C. Hermosin and J. Cornejo. *J. Mater. Chem*, 12(2002)1027-1034.
- [10] G.W.Brindley and S. Kikkaawa, *American Minéralogie*, 64(1979)836 – 843.
- [11] L. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M. Ulibarri, *Solid State Ionics* 729 (1997) 101–103.
- [12] E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valin. *Colloid surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002)103-114.
- [13] J. M. Fernández, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives., *J. Mater. Chem*. 8(1998)2507–2514.

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500

- [14] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance., J. Mater. Chem. 12(2002)907–912.
- [15] V. Rives and S. Kannan. J. Mater. Chem, 10 (2000) 489 – 495.
- [16] M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, and A. Hj Yahaya, A. binti Abd Aziz, Mater. Sci. Eng, B 8 (2002) 98 – 102.
- [17] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M.Marinas, A. Porras and F. J. Urbano, J. Mater. Chem. 9(1999)819-825.
- [18] M. A. Aramendia , V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. J. Romero and F. J. Urbano, J.Mater .Chem, , 9 (1999) 2291-2292.
- [19] I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schurmann, and R. Allmann, Clays. Clay Miner, 34(1986) 507-510.
- [20] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. Deroy and J.P. Besse. Clays. Clay Miner, vol. 45, N° 1(1997) 92 – 98

CHAPITRE 3

**Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine
4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC,
CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500**

SOMMAIRE

III.3.1. Introduction

III.3.2. Propriétés physico-chimiques du Benzopurpurine 4B

(rouge direct 2)

III.3.3. Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents HDLs

III.3.3.1. Etude cinétique

III.3.3.2. Modèles cinétiques de fixation du Benzopurpurine 4B sur les hydroxydes doubles lamellaires

III.3.3.2.1. réaction d'ordre 1

III.3.3.2.2. réaction d'ordre 2

III.3.3.2.3. Le modèle Elovitch

III.3.3.2.4. Détermination de la nature du mécanisme de diffusion

III.3.3.3. Influence de pH

III.3.3.4. Effet de la température sur la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents hydroxydes doubles lamellaires

III.3.3.5. Calcul des grandeurs thermodynamiques

III.3.3. 6. Isothermes d'adsorption

III.3.3. 7. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.3.3. 7.1. Modèle de Langmuir

III.3.3. 7.2. Modèle de Freundlich

III.3.3. 7.3. Modèle de Temkin

III.3.3. 7.4. Modèle d'Elovitch

III.3.3. 7.5. Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R)

III.3.3. 7.6. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)

III.3.3. 7.7. Modèle de Toth

III.3.4. Conclusion

Références Bibliographiques

III.3.1. Introduction

L'adsorption des polluants organiques et inorganiques sur un matériau solide tels que les hydroxydes doubles lamellaires HDLs (Argiles anioniques) dépend de plusieurs paramètres qui influent sur leur fixation.

Dans le but d'obtenir une bonne fixation et un meilleur taux d'élimination du Benzopurpurine 4B sur les matériaux CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500 et pour optimiser les performances d'adsorption on a étudié au cours de ce travail l'influence des quatre principaux paramètres suivants : la concentration du polluant, le temps de contact, le pH et la température.

III.3.2. Propriétés physico-chimiques du Benzopurpurine 4B (rouge direct 2)

Le Benzopurpurine 4B (rouge direct 2) est le colorant choisi pour cette étude, il appartient à la famille des colorants directs (substantifs) qui constituent une classe importante pour la teinte de coton, du papier et toute les fibres cellulosiques dans une solution aqueuse et neutre sans aucun traitement chimique ultérieur.

Il est sous forme de poudre, son poids moléculaire est de 724.73g /l, sa couleur dans l'eau distillée est rouge et sa solubilité dans le même milieu atteint les 10g /l. En solution dans l'eau, le Benzopurpurine 4B se dissocie en cations Na⁺ et en groupe d'acide sulfonique SO₃⁻ lui conférant la charge négative, d'où le caractère anionique (**Voir figure. III.3.1**). Il est caractérisé par une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 498$ nm dans l'UV-Visible [1].

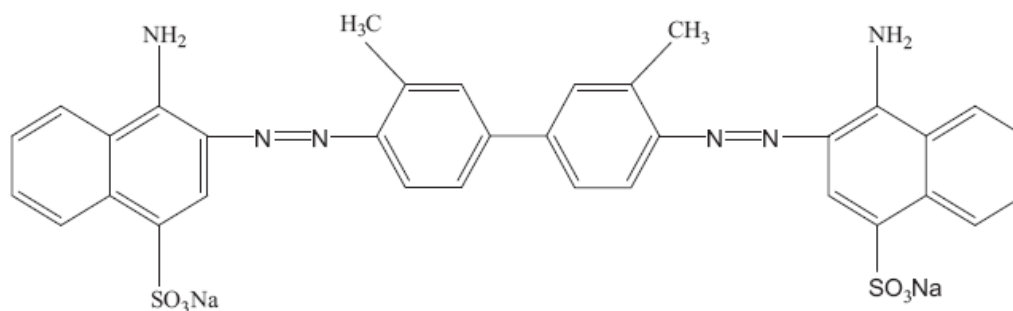


Fig. III.3.1 : Structure développée du colorant Benzopurpurine 4B

III.3.3. Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents HDLs

III.3.3.1. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification.

L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre atteint lors de la fixation du colorant sur les différents matériaux synthétisés.

Elle est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : à une température de 20°C, 100mg d'argile est mise en suspension avec 50ml d'une solution de colorant à 1 gr/l pour des temps de contact variables.

Le temps d'équilibre pour les tests d'adsorption est évalué par la mesure de la quantité du colorant fixée sur les différentes argiles anioniques à différents temps de contact en mesurant la concentration résiduelle par Spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 498 nm.

La quantité fixée est déterminée par la relation suivante :

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{(Eq. III. 3. 1)}$$

Avec,

q_e : la quantité fixée sur l'argile en mg/l.

C_i : la concentration initiale de l'adsorbant en mg /L

C_e : la concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbant en mg/L

V : le volume de la solution en ml

m : la masse de l'adsorbant en gramme

Les courbes cinétiques sont représentées sur la **Figure. III.3.2**, et les temps optimums de fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux sont reportés dans le **Tableau III.3.1**.

Tableau III.3.1 : temps optimums de fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux

Composé	CoFe-Ac/p	MgAl-500	CoNiFe-Ac/p	CoFe-Ac/Ec	MgAl-CO ₃ /A	CoFe-CO ₃ /A
t (mn)	15	45	75	180	210	240

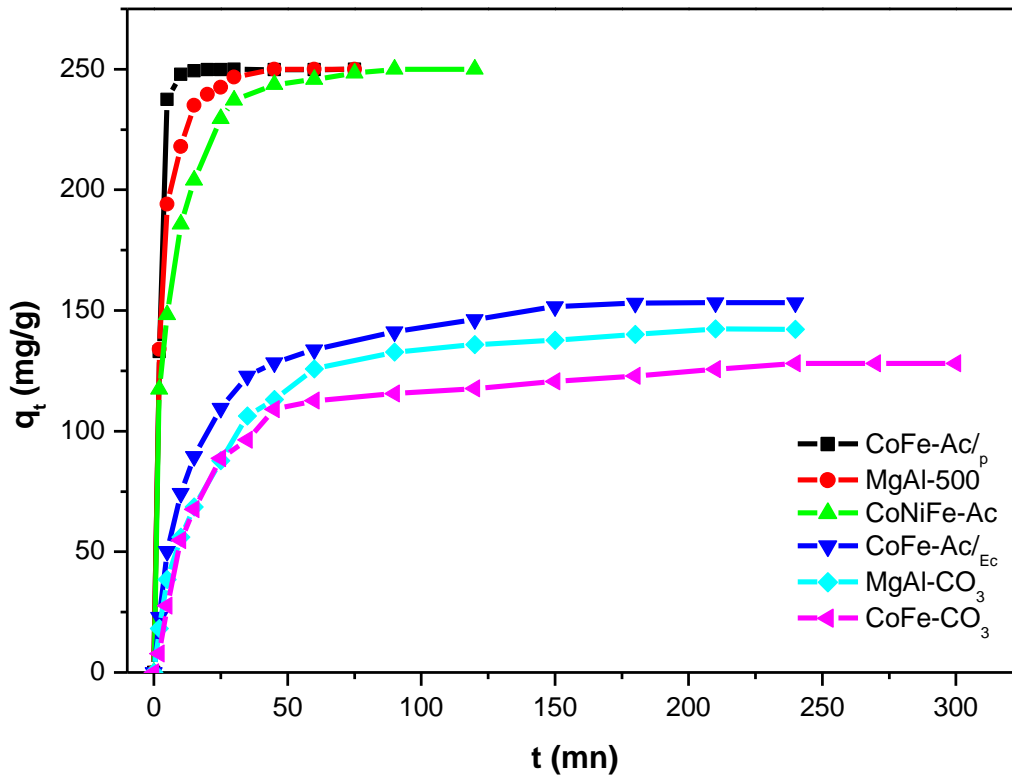


Fig. III.3.2 : cinétique de l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents matériaux synthétisés

• **Discussion**

Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de fixation du colorant sont variables en fonction du matériau utilisé.

La cinétique la plus rapide est observée pour l'hydroxyde double lamellaire à base de CoFe-Ac/p, et l'allure de la courbe indique une diffusion rapide pour la concentration en colorant choisie.

Dans ce cas, la plus grande quantité de colorant (94%) est déjà fixée au bout de 5 minutes suivie d'une étape plus lente jusqu'à atteindre la fixation totale qui correspond à un temps d'équilibre de 15 minutes (voir Fig. III.3.3).

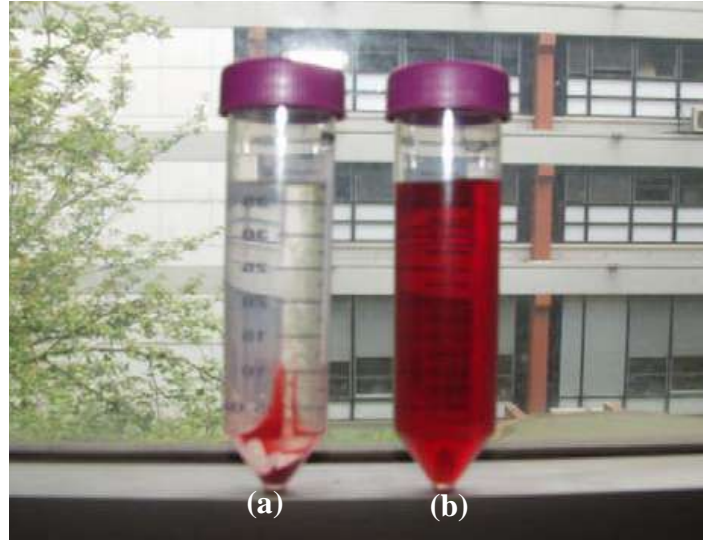


Fig. III.3.3 : L'eau après (a) et avant (b) adsorption par MgAl-500(1g/l), MgAl-CO₃ (300mg/l)

III.3.3.2. Modèles cinétiques de fixation du Benzopurpurine 4B sur les hydroxydes doubles lamellaires

Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption du Benzopurpurine 4B, plusieurs modèles cinétiques ont été testés, la cinétique du pseudo premier ordre, réaction du pseudo second ordre, le modèle d'Elovitch et la diffusion intraparticulaire.

La conformité entre les données expérimentales et les valeurs du modèle prévue est exprimée par le coefficient de corrélation R^2 ; on peut dire qu'un modèle décrit avec succès une cinétique d'adsorption, si R^2 indique une valeur relativement élevée et proche de 1.

III.3.3.2.1. réaction d'ordre 1

En appliquant l'équation de Lagergren (1898) pour une réaction d'ordre 1,

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 \times t}{2.303} \quad (\text{Eq. III. 3. 2}) [2]$$

Afin de déterminer k_1 et q_e nous avons tracé la variation $\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$, où, q_e et q_t sont respectivement la quantité du colorant fixée en mg/g à l'équilibre et à l'instant t et k_1 (mn^{-1}), représente la constante de vitesse pour une adsorption d'ordre 1.

Les droites obtenues sont représentées sur la **Figure III.3.4**.

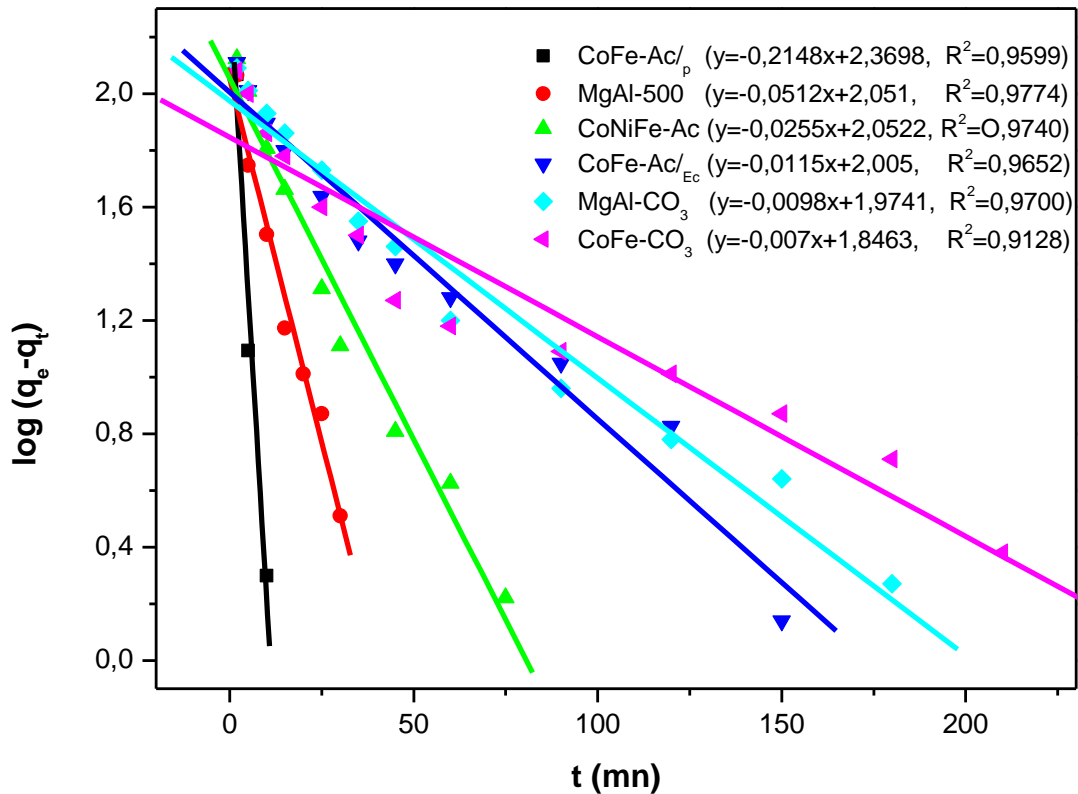


Fig. III.3.4 : Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différents matériaux synthétisés

III.3.3.2.2. réaction d'ordre 2

La réaction d'ordre 2 basée sur la capacité d'adsorption est exprimée selon **Ho et McKay (1980)** par la relation suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \times qe^2} + \left(\frac{1}{qe}\right) \times t \quad (\text{Eq. III. 3. 3}) \quad [3]$$

Avec k_2 (g / (mg mn)) la constante de vitesse pour une réaction d'ordre 2, qe et qt en (mg/g) sont respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à l'instant t . k_2 et qe peuvent être obtenues en traçant $t/qt = f(t)$. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [4]

Les droites obtenues sont représentées sur la **Figure III.3.5**.

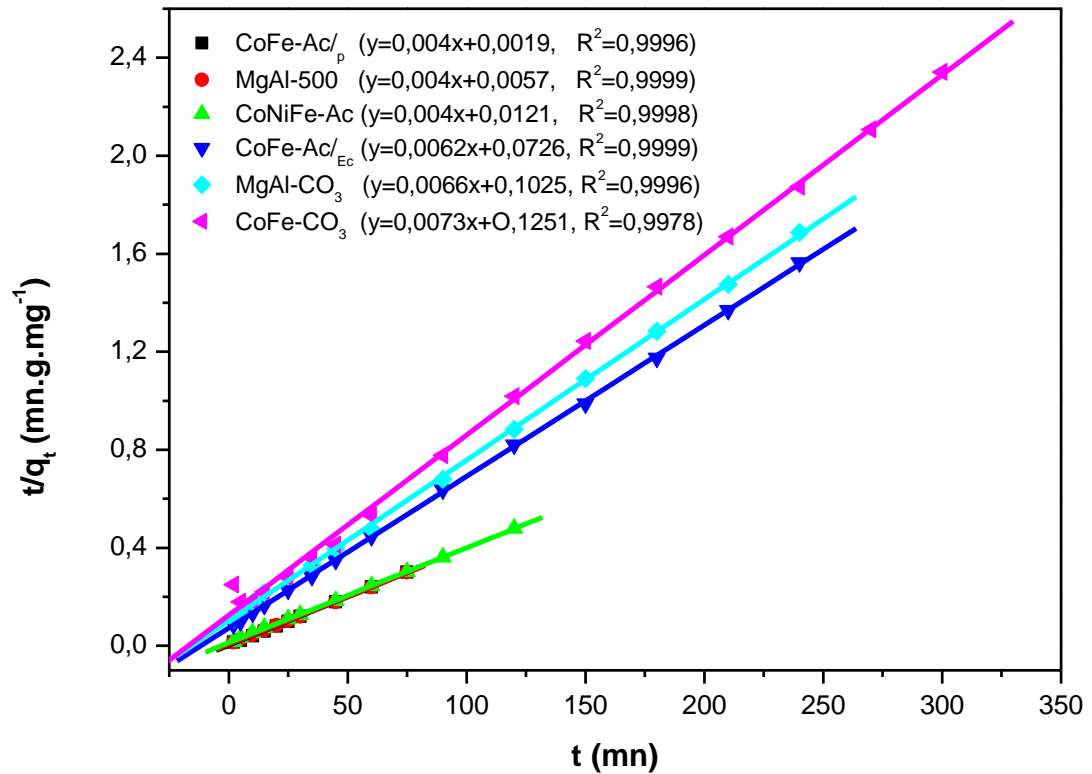


Fig. III.3.5 : Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du benzopurpurine 4B sur les différents matériaux synthétisés

III.3.3.2.3. Le modèle Elovitch

La réaction d'adsorption du Benzopurpurine 4B par les hydroxydes doubles lamellaires a été aussi étudiée en utilisant l'équation d'Elovitch qui est exprimée selon **Chien et Clayton, 1980** par la relation suivante :

$$qt = \beta \times \ln(\alpha \times \beta) + \beta \times \ln t \quad (\text{Eq. III. 3. 4}) [5]$$

Où qt (mg/g) est la capacité d'adsorption au temps t ; α (mg/ (g.mn)) est la constante du taux d'adsorption initial ; et β (g/mg) est la constante de désorption.

Les coefficients d'Elovitch α et β sont obtenus par la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant la courbe $qt = f(\ln t)$.

Les droites obtenues sont représentées sur la **Figure III.3.6**.

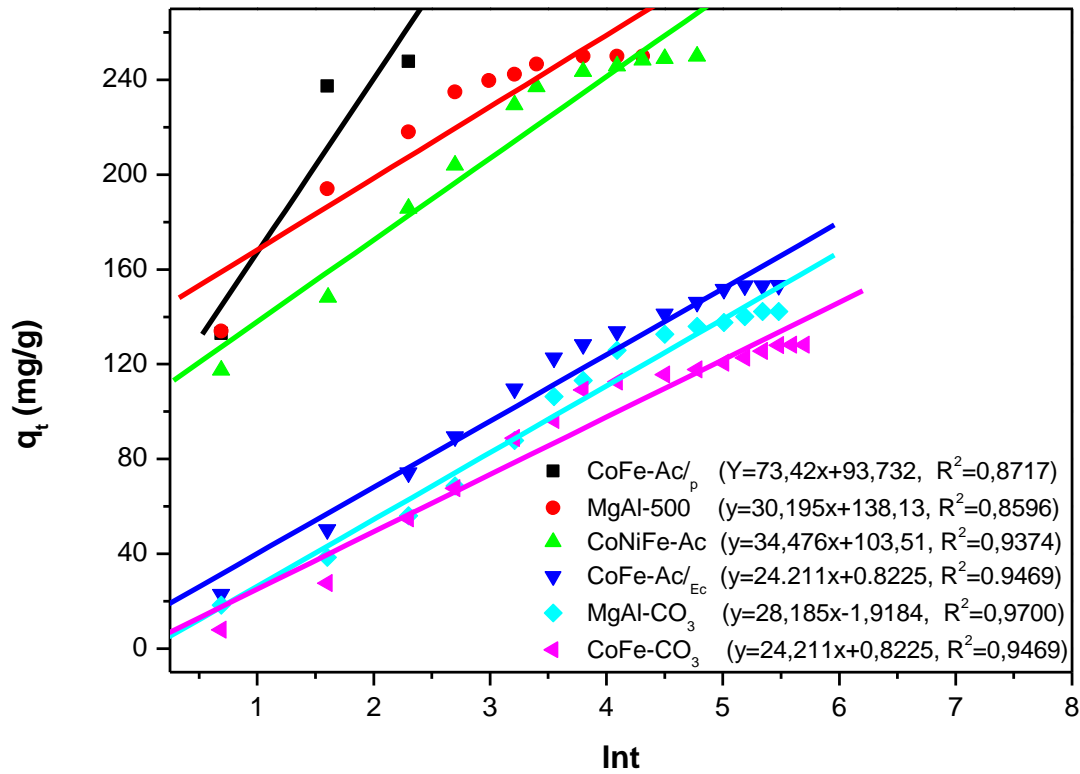


Fig. III.3.6 : Modèle d'Elovitch pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différentes phases synthétisées

III.3.3.2.4. Détermination de la nature du mécanisme de diffusion

Dans leurs études sur l'adsorption de composés organiques sur le charbon actif, Morris et Weber (1963) ont confirmé que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitant l'adsorption si la quantité du composé fixée varie en fonction de la racine carré du temps, en établissant une relation entre la fraction adsorbée et la racine carrée du temps.

$$qt = k_p \times t^{1/2} \quad (\text{Eq. III. 3. 5}) [6]$$

Avec, k_p ($\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-0,5}$) est la constante du taux de la diffusion intraparticulaire, elle peut être obtenue à partir de la partie linéaire de la courbe en traçant $qt = f(t^{1/2})$ [7, 8].

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

Le modèle de diffusion intraparticulaire dérive de la deuxième loi de Fick, Ho et McKay ont démontré que si la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ passe par l'origine, la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitant l'adsorption par contre si le tracé de cette courbe ne passe pas par l'origine, cela veut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitant l'adsorption et que cette dernière est contrôlée par d'autres phénomènes agissant simultanément [9]. L'exploitation des résultats vise en particulier à déterminer la nature du mécanisme de diffusion.

Dans le but de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions colorant-HDL et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps $q_t=f(t^{1/2})$. Les droites obtenues sont représentées sur les **Fig. III.3.7- Fig. III.3.12**.

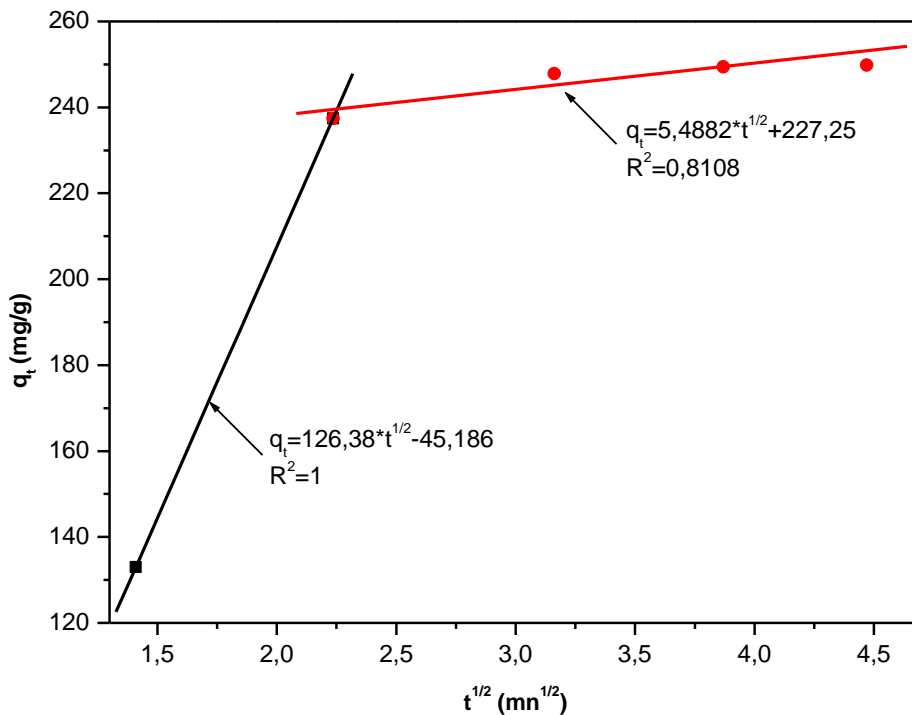


Fig. III.3.7 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac /p

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

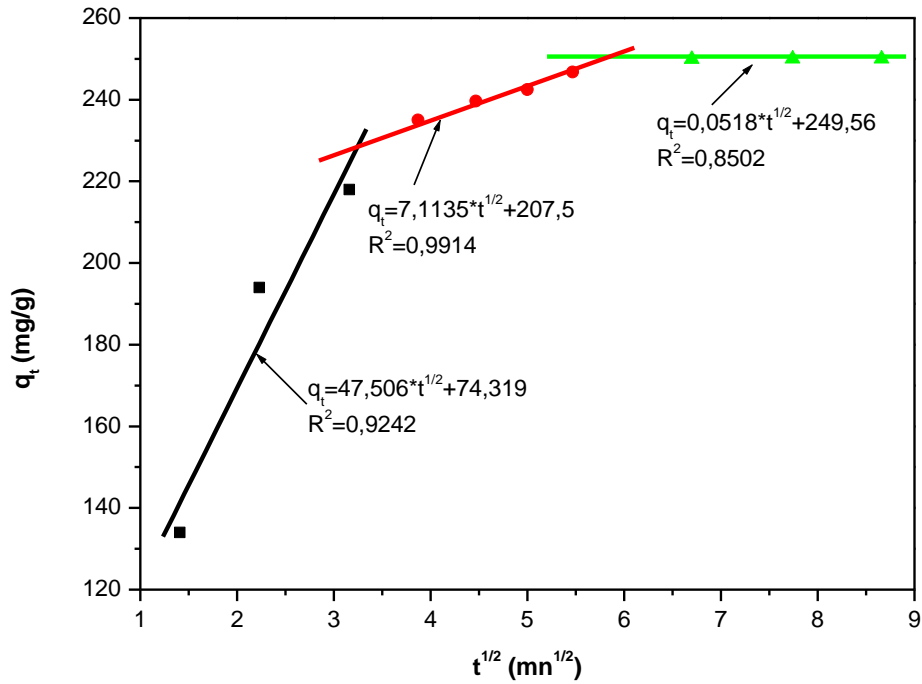


Fig. III.3.8: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500

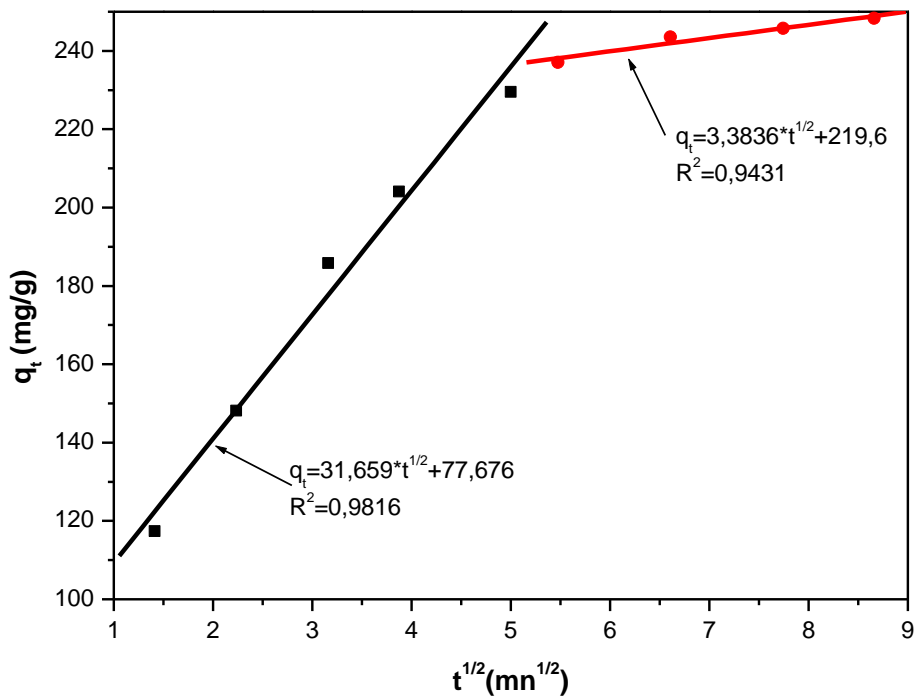


Fig. III.3.9: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe- Ac/p

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²⁻/Δ, Mg-Al-CO₃²⁻/Δ et Mg-Al-500

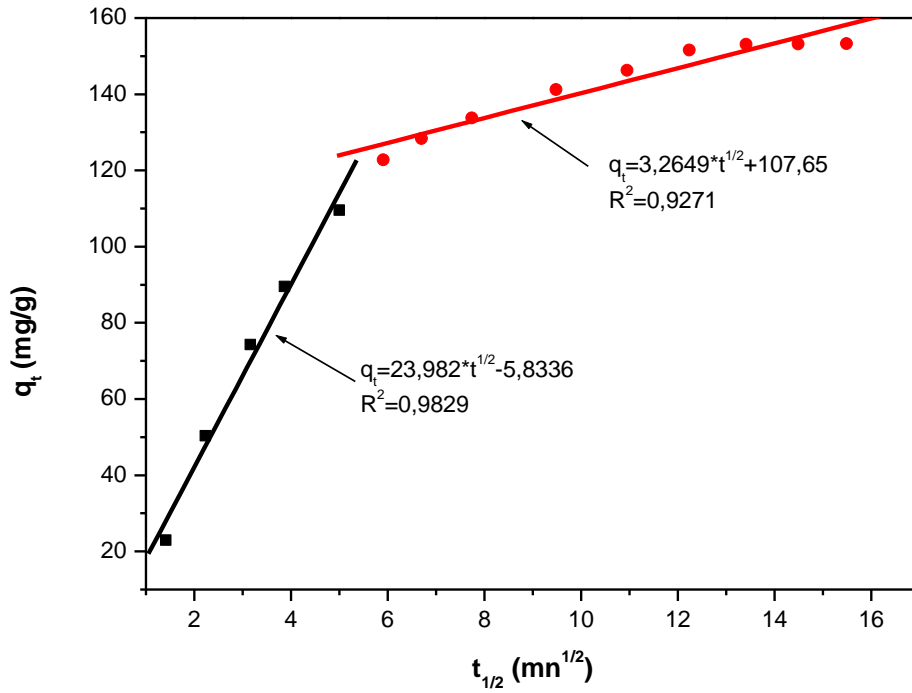


Fig. III.3.10: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/Ec

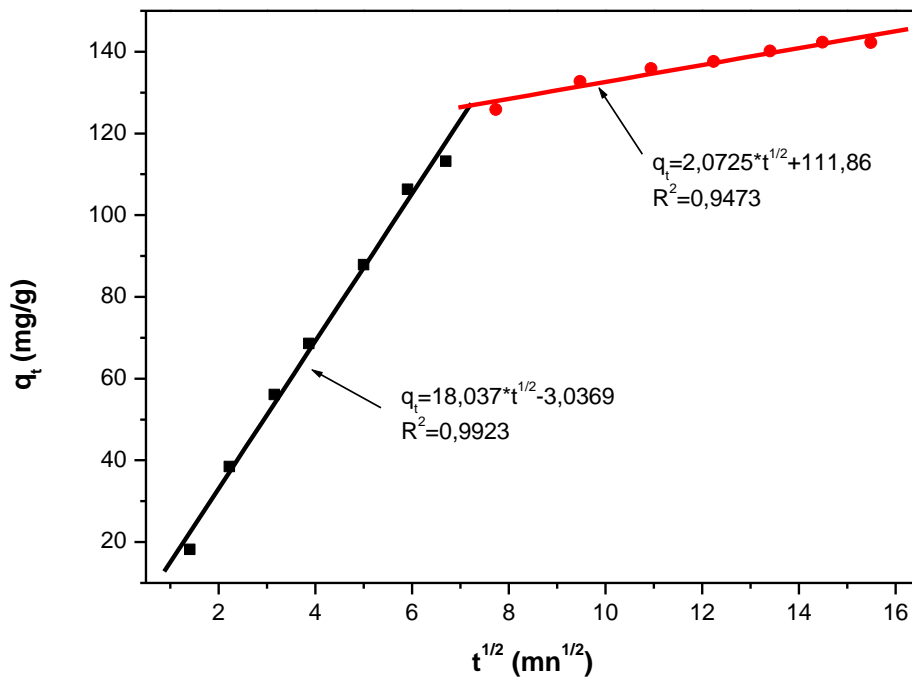


Fig. III.3.11: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAlCO₃

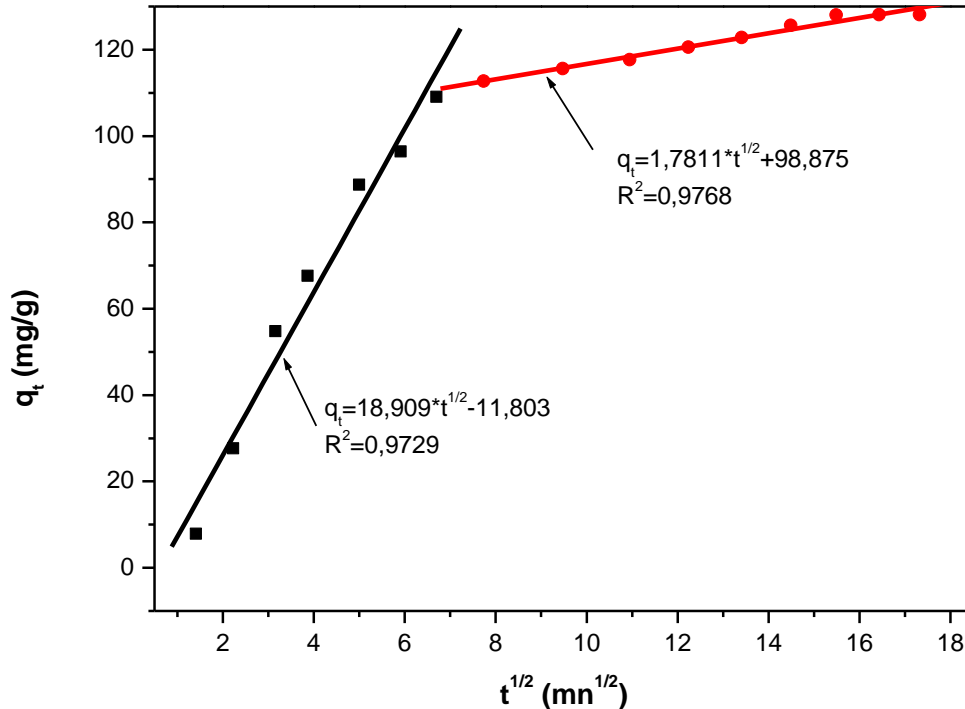


Fig. III.3.12 : Diffusion intraparticulaire pour l’adsorption du benzopurpurine4B sur CoFeCO₃/A

• **Discussion**

Les données expérimentales de l’adsorption du colorant sur les différents composés sont testées par trois modèles cinétiques, 1^{er} ordre, 2^{eme} ordre et le modèle d’Elovitch.

La linéarité des courbe $t/q_t=f(t)$, montre que le modèle de la cinétique d’ordre 2 concorde le mieux avec les données expérimentales.

A partir du **Tableau III.3.2**, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 pour la réaction d’ordre 2 sont proches de 1, et plus importants que ceux pour la cinétique d’ordre 1 et le modèle d’ Elovitch, et que les valeurs de la capacité d’adsorption q_e pour tous les cas obtenues à partir de la réaction d’ordre 2 sont en accord avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme également que le modèle d’ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d’adsorption du Benzopurpurine 4B sur les particules des différents matériaux synthésés.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²/A, Mg-Al-CO₃²/A et Mg-Al-500

Des résultats similaires ont été obtenus par **Özacar et al, 2008** pour l'adsorption du plomb sur des résines de tanin de Valonia [10] et par **Indra D. Mall et al, 2006** pour la fixation du Orange-G et du Violet de Méthyle sur les cendres volantes de bagasse [11] et d'autres ont été trouvés par plusieurs auteurs **Ho et McKay, 1999 ; Ho et al, 2000 et Rudzinski et al, 2006** où ils reportent que la plupart des adsorptions sur des solides suivent le modèle d'une cinétique d'ordre 2 [3, 12, 13].

D'après les résultats résumés dans le même tableau (**Tableau III.3.2**), il est clairement remarqué que les valeurs de la constante k_2 (réaction d'ordre 2) sont inversement liées au temps d'équilibre, une valeur élevée de k_2 , implique une cinétique plus courte pour la même concentration ce qui est le cas dans notre étude. Des résultats similaires ont été obtenus par **Y. Li et al, 2008** dans leur étude concernant l'adsorption de thiocyanate sur l'hydrotalcite calcinée [14].

De même, une valeur plus importante de K_2 indique que l'étape limitant l'adsorption peut être chimique entre le polluant et le matériau étudié (réaction chimique plus signifiante) [3], ce qui est probablement le cas des matériaux MgAl-500, CoFe-Ac /_p et CoNiFe-Ac/_p.

Selon le modèle de la diffusion intraparticulaire et l'équation établie par **Morris et Weber, 1963** [7], le tracé de la capacité d'adsorption (q_t) en fonction de la racine carrée de temps ($t^{1/2}$) pourrait prévoir le mécanisme de l'adsorption. La courbe devrait être linéaire pour une adsorption contrôlée par la diffusion intraparticulaire [15].

La courbe $q_t = f(t^{1/2})$ obtenue pour la fixation du Benzopurpurine 4B sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire calciné MgAl-500 (**Fig. III.3.8**) se compose de trois segments linéaires indiquant la présence de trois étapes dans le processus d'adsorption et confirmant que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul processus impliqué pour ce système puisqu'une courbe linéaire simple serait observée si c'était le cas.

D'après **Lazaridis et Asouhidou, 2003 ; Y. Li, 2008** ; la première partie de la courbe, est l'étape instantanée et elle est attribuée à l'adsorption à la surface externe, la seconde est l'étape progressive de l'adsorption qui est contrôlée par la diffusion intraparticulaire et la troisième étape est l'étape d'équilibre finale qui correspond à la présence d'une réaction chimique [14,15].

Les tracés $q_t = f(t^{1/2})$ du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de Benzopurpurine 4B sur les autres matériaux sont présentés sur les **Figures. III.3.7, III.3.9, III.3.10, III.3.11 et III.3.12**.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/EC₂, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

Dans ces cas, on remarque que les courbes sont composées seulement de deux parties linéaires séparées, la première, c'est l'étape qui contrôle l'effet de la couche limite, elle est attribuée à la diffusion à la surface externe du matériau, une fois cette dernière est saturée, le colorant pénètre dans la surface interne des particules à travers les pores, c'est l'étape qui correspond à la diffusion intraparticulaire.

Des résultats similaires ont été trouvés par **L. Lv et al, 2007** lors de leur étude concernant l'adsorption de fluorure par l'hydrotalcite MgAlCO₃ [16] et par **S. Wang et al, 2006** lors de leurs études sur l'adsorption de colorants basiques par une zéolite de nature australienne [17].

A partir des mêmes tracés, on remarque que les courbes linéaires ne passent pas par l'origine cela peut être due à la différence dans le taux de transfert de masse pendant les étapes initiales et finales de l'adsorption. Elle indique également que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant l'adsorption et qu'une adsorption surfacique peut se produire simultanément. Des résultats similaires ont été trouvés par **B.Noroozi et al, 2009** pour l'adsorption d'un colorant cationique sur des chrysalides de ver de soie [18] et par **B.K. Nandiet al, 2009** dans le cas de l'adsorption du colorant vert brillant sur du kaolin [19].

Dans tous les cas, la pente de la deuxième partie de la courbe donne le coefficient de diffusion intraparticulaire k_p (mg /g.min^{1/2}), et l'intersection de la droite avec l'axe des Y (C) donne l'effet de la couche limite [20]

K_p , C et R^2 sont rassemblés dans le **Tableau III.3.2**, Les valeurs des coefficients de régression (R^2) varient entre 0,8108 et 0,9768 pour tous les systèmes et restent toujours inférieures à celles trouvées pour le modèle pseudo-second ordre sauf pour le composé MgAl-500 ($R^2 = 0,9914$), dans ce cas, on peut dire que l'adsorption peut être aussi régie par la diffusion intraparticulaire. Des résultats similaires ont été obtenus par **N. Atar et al, 2007** pour la fixation du colorant bleu acide 062 par un minerai de colemanite calciné [21].

Les valeurs de la diffusivité obtenues montrent que la diffusion intraparticulaire est affectée par le type de matériau utilisé pour l'adsorption du Benzopurpurine 4B, nous remarquons que la diffusion dans le cas de MgAl-500 est la plus importante ($k_p = 7.1135$ mg/g.mn^{1/2}) ; cela est sûrement dû à l'apparition d'une surface poreuse importante provoquée par la transformation des anions CO₃²⁻ en CO₂ et le dégagement des molécules d'eau ce qui favorise l'accès et facilite la diffusion des anions du Benzopurpurine 4B à l'intérieur des pores de notre système. [22]. Une grande valeur de C, cela veut dire qu'il y a une grande contribution d'adsorption surfacique sur le phénomène de la diffusion intraparticulaire [23].

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃/A, Mg-Al-CO₃/A et Mg-Al-500

Tableau III.3.2: Les paramètres cinétiques et les coefficients (R²) pour les quatre modèles cinétiques appliqués pour l'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les différents hydroxydes doubles lamellaires.

Composé	Pseudo premier ordre $\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 \times t}{2.303}$ (Lagergren, 1898)				Pseudo second ordre $\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t$ (Ho and McKay, 1999)		
	q _{exp} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ .10 ⁻³ (g/mg min)	R ²
CoFe-Ac / _p	250	0,494	234,54	0,9599	250	8,42	0,9996
MgAl-500	250	0,118	112,55	0,9774	250	2,807	0,9999
CoNiFe-Ac/p	250	0,058	112,86	0,974	250	1,322	0,9998
CoFe-Ac/Ec	153	0,026	101,24	0,9652	161,3	0,529	0,9999
MgAl-CO ₃ /A	142	0,022	94,28	0,97	151,51	0,425	0,9996
CoFe-CO ₃ /A	128	0,016	70,24	0,9128	136,98	0,426	0,9978
	Modèle d'Elovitch $qt = \beta \times \ln(\alpha \times \beta) + \beta \times \ln t$ (Chien and Clayton, 1980)			la diffusion intraparticulaire $qt = k_p \times t^{1/2}$ (Weber and al, 1963)			
Composé	α (mg/g.mn)	β (g.mg ⁻¹)	R ²	k _p (mg/g.mn ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	
CoFe-Ac/p	0,0488	73,42	0,8717	5,4882	227,25	0,8108	
MgAl-500	3,212	30,195	0,8596	7,1135	207,5	0,9914	
CoNiFe-Ac/p	0,584	34,476	0,9374	3,3836	219,6	0,9431	
CoFe-Ac/Ec	0,055	27,965	0,9692	3,2649	107,65	0,9271	
MgAl-CO ₃ /A	0,033	28,185	0,97	2,0725	111,86	0,9473	
CoFe-CO ₃ /A	0,042	24,211	0,9469	1,7811	98,875	0,9768	

III.3.3.3. Influence de pH

D'une façon générale, le pH est une variable importante, qui commande l'adsorption aux interfaces eau-adsorbant, sa valeur optimum pour la fixation du colorant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure du colorant étudié.

Lors de l'ajustement des pH acides à 2, 4, et 5 nous avons remarqué la présence de deux phases dans les solutions préparées ; cela est dû à la sédimentation d'un précipité de colorant formé et observé sans l'ajout d'argile.

Cette précipitation est plus importante à des concentrations élevées. En raison de l'observation de ce phénomène et à cause de la destruction partielle de nos hydroxydes doubles lamellaires par la dissolution des couches hydroxylées à des pH inférieur à 5 [24, 25] nous nous sommes limités à travailler à des pH compris entre 7 et 12.

Par conséquent, l'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les différents composés a été examinée à différents pH (7, 9 et 12) en appliquant le mode opératoire suivant : A une température de 20°C et à un volume de 50ml de solution, à différentes concentrations en colorant, nous ajoutons sous agitation une masse d'hydroxyde double lamellaire de 100mg en faisant varier le pH de la solution avec une solution de HCl à 0,1N ou de NaOH à 0,1N selon la valeur de pH désirée. Après agitation et centrifugation, les surnageants sont dosés par UV-Visible.

- **Discussion**

Les isothermes de la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux étudiés en fonction de pH sont représentées sur les Fig. III.3.13 - Fig. III.3.18.

Les résultats obtenus, montrent que toutes les courbes ont la même allure avec un taux de fixation maximal obtenu à des pH de l'ordre 7. Cet effet n'a pas d'influence remarquable pour la phase MgAl-500 à des pH entre 7 et 9. Des résultats semblables ont été obtenus par **L. El Gaini et al, 2009**, pour l'adsorption de l'indigo carmine par l'hydrotalcite MgAlCO₃ calciné [26].

Une diminution dans la quantité de colorant fixée sur tous les matériaux est observée à pH = 12, cette diminution est plus importante à des concentrations de colorant plus élevées ; cela est sûrement dû à l'adsorption compétitive des ions OH⁻ et les CO₃²⁻ avec les ions de colorant sur les HDLs. En effet les ions OH⁻ et les CO₃²⁻ ont une très grande affinité en vers ce type de matériaux [27].

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

Des résultats similaires ont été trouvés par **L. Lv et al, 2006**, lors de l'étude de la fixation de fluorure sur l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃ calciné [25], et par **J. Das et al, 2007** pour la fixation du sélénite sur l'hydroxyde double lamellaire MgFe-CO₃ calciné [28].

Lorsque le pH diminue de 12 à 9 puis à 7, la capacité de fixation de colorant augmente. Dans ce cas on peut dire qu'une diminution de pH peut augmenter la concentration des ions bicarbonate par rapport aux ions carbonate. Dans le cas de ces ions de valence moins élevée, leur effet compétitif vis-à-vis les sites de sorption est moins prononcé [29]. [S.P. Newman, W. Jones, New J. Chem. 22 (1998) 105.], [F. Cavani, F. Trifiro', A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173]

Ce phénomène a été déjà observé par **J. Inacio et al, 2001** lors de son étude sur l'adsorption du pesticide MCPA par l'hydroxyde double lamellaire à base de Mg et Al [30].

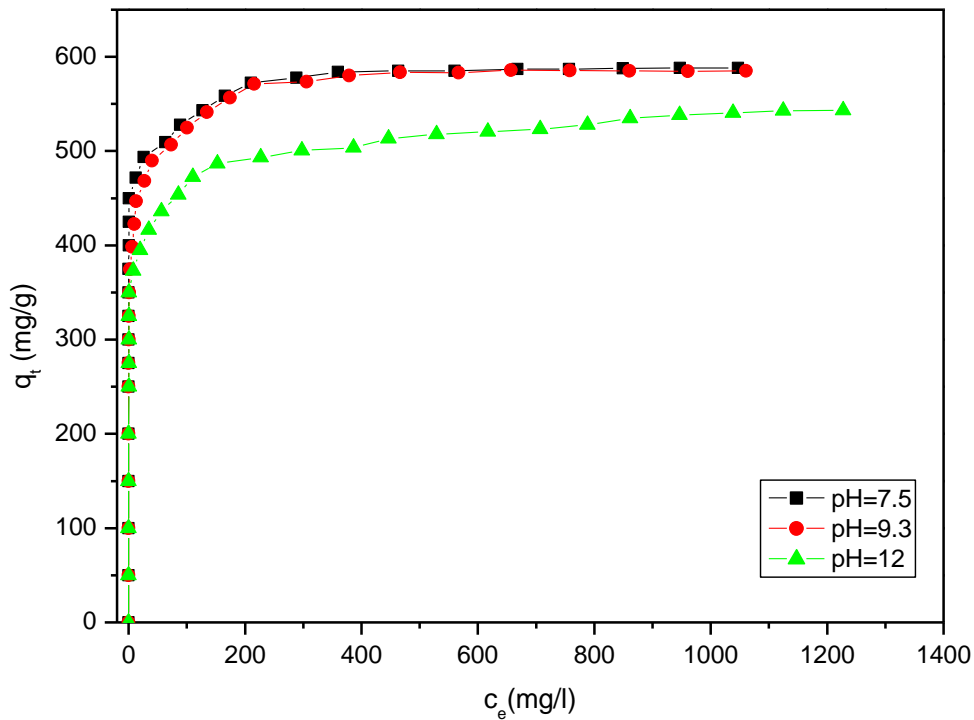


Fig. III.3.13 : Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine 4B sur CoFe-Ac/p

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , CoFe-Ac/EC , $\text{CoFe-CO}_3^{2-/\Delta}$, $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-/\Delta}$ et Mg-Al-500

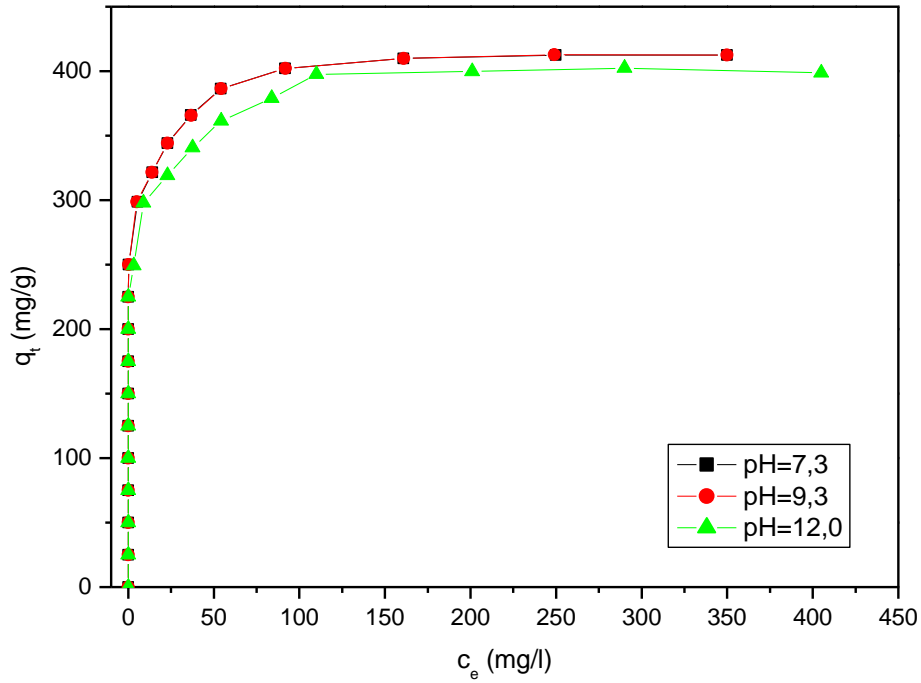


Fig. III.3.14 : Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500

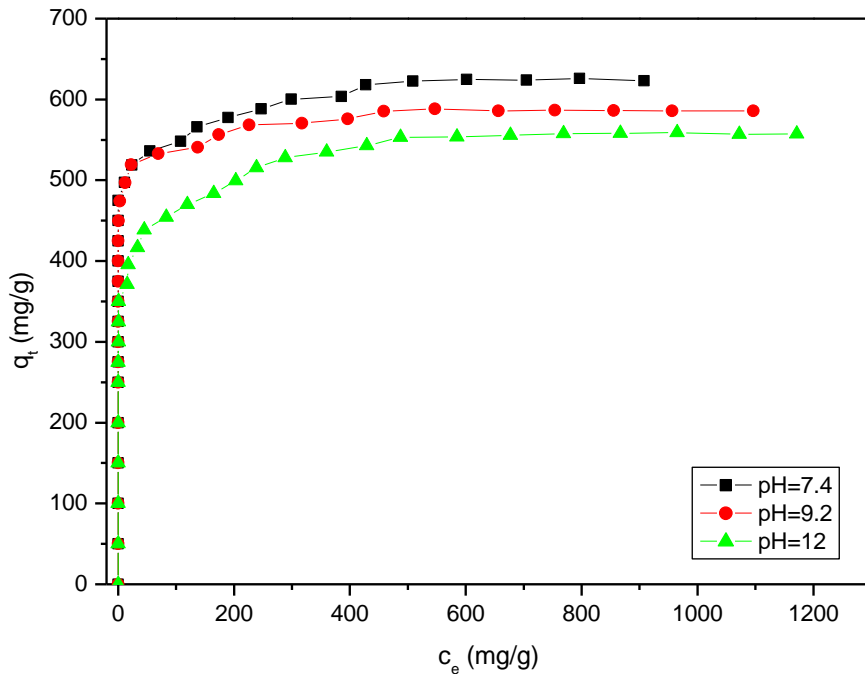


Fig. III.3.15 : Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe-Ac/p

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés $\text{CoFe-Ac}/p_2$, $\text{CoNiFe-Ac}/p_2$, $\text{CoFe-Ac}/Ec_2$, $\text{CoFe-CO}_3^{2-}/\Delta$, $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}/\Delta$ et Mg-Al-500

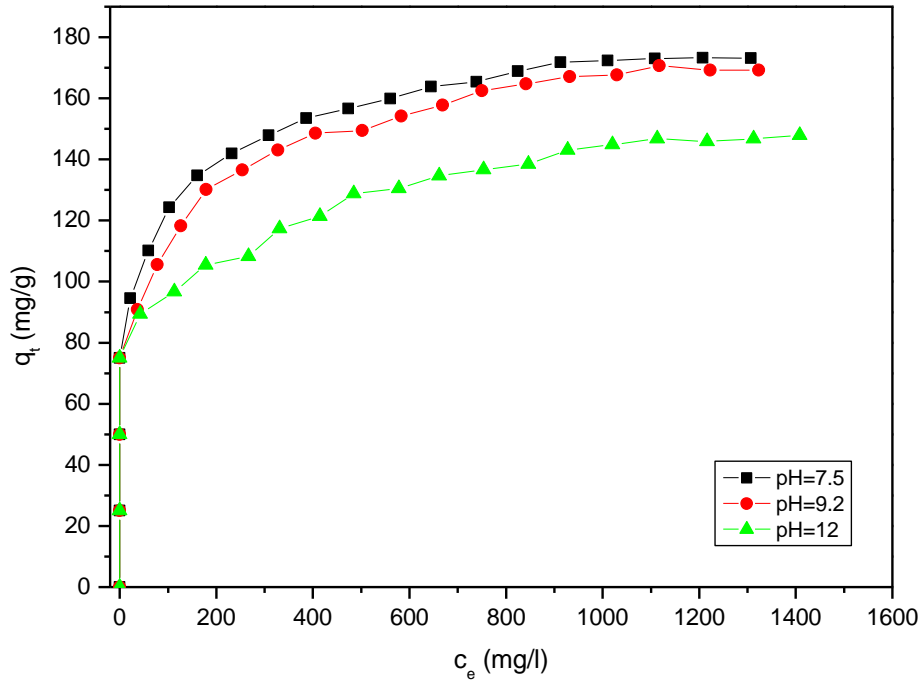


Fig. III.3.16 : Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur $\text{CoFe-Ac}/Ec$

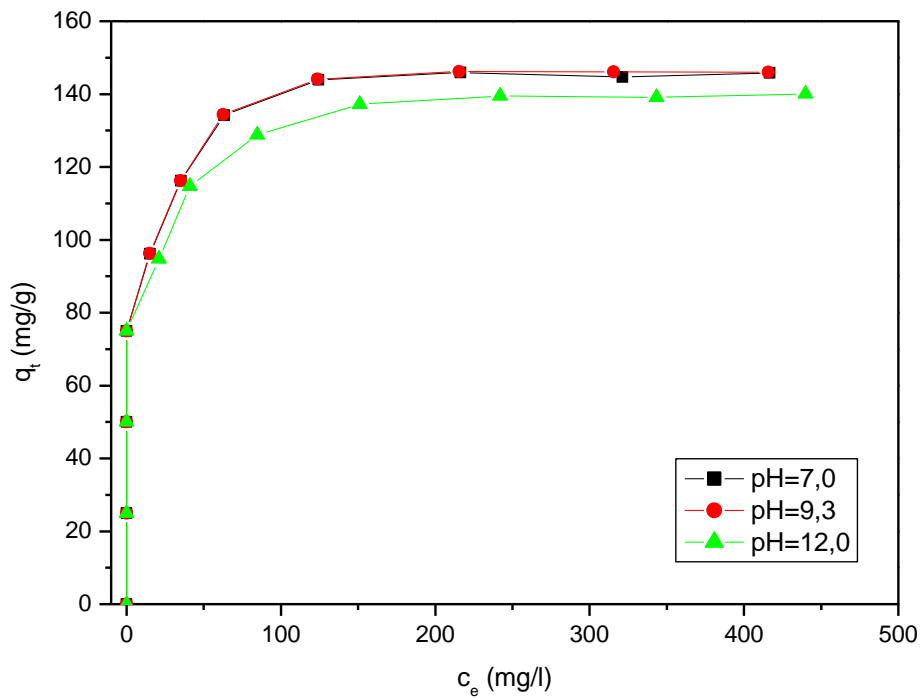


Fig. III.3.17: Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur $\text{MgAl-CO}_3/\Delta$

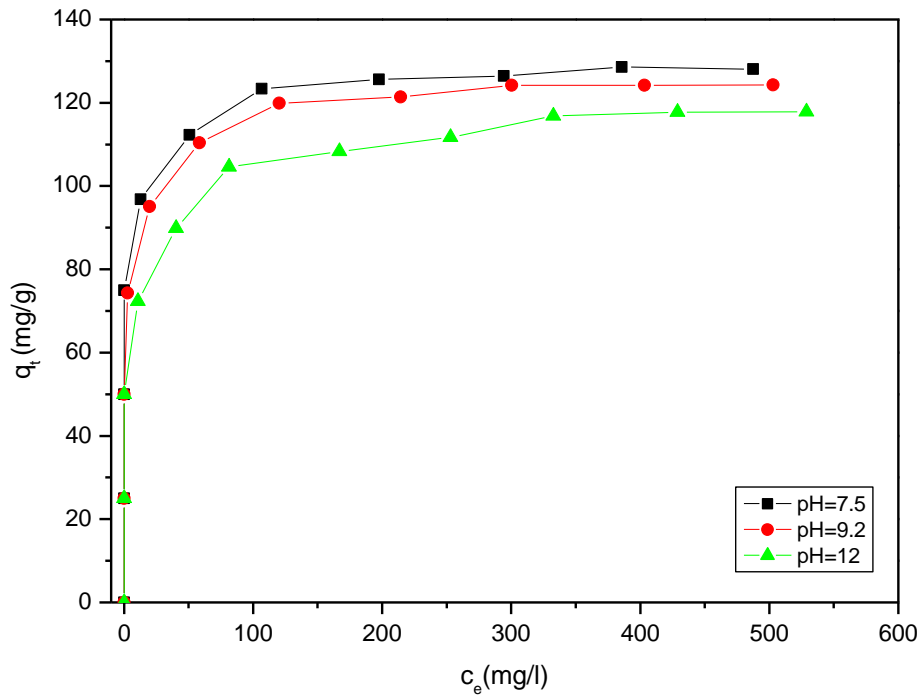


Fig. III.3.18: Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine 4B sur CoFe-CO₃/A

III.3.3.4. Effet de la température sur la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents hydroxydes doubles lamellaires

L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente de point de vue thermodynamique un caractère exo ou endothermique suivant les couples adsorbat- adsorbant considérés. Pour cela on peut dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption.

L'effet de la température sur la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux synthétisés est étudié à des températures comprises entre 10 et 50°C.

Les échantillons sont préparés en dispersant une quantité de matériau dans 50ml de solution de colorant à des concentrations différentes. Ils sont ensuite placés dans un bain-marie équipé d'un cryostat qui nous permet de régler la température à 20 et 50°C. Pour travailler à 10°C, nous avons utilisé une armoire thermostatée.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p_2 , CoNiFe-Ac/p_2 , CoFe-Ac/EC_2 , $\text{CoFe-CO}_3^{2-/\Delta}$, $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-/\Delta}$ et Mg-Al-500

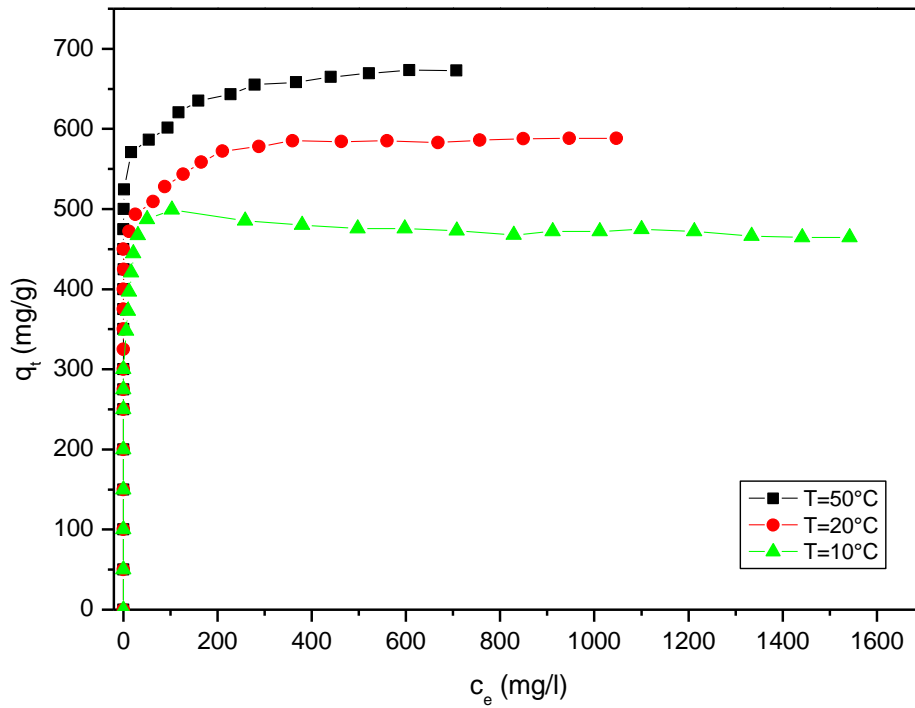


Fig. III.3.19: Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/p

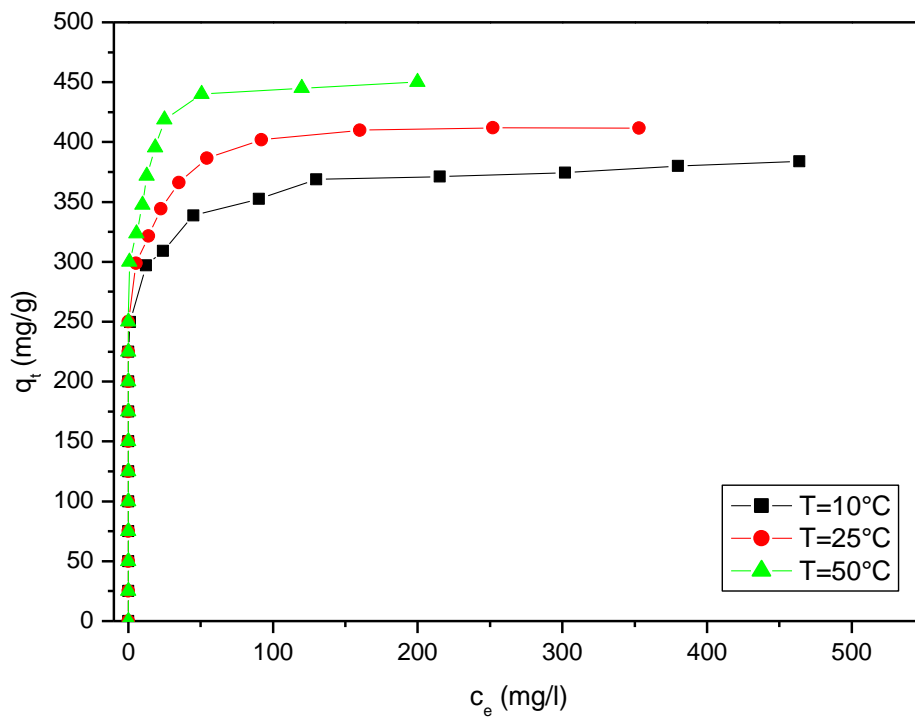


Fig. III.3.20: Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p_2 , CoNiFe-Ac/p_2 , $\text{CoFe-Ac/}_{\text{Ec}}$, $\text{CoFe-CO}_3^{2-}/_{\text{A}}$, $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}/_{\text{A}}$ et Mg-Al-500

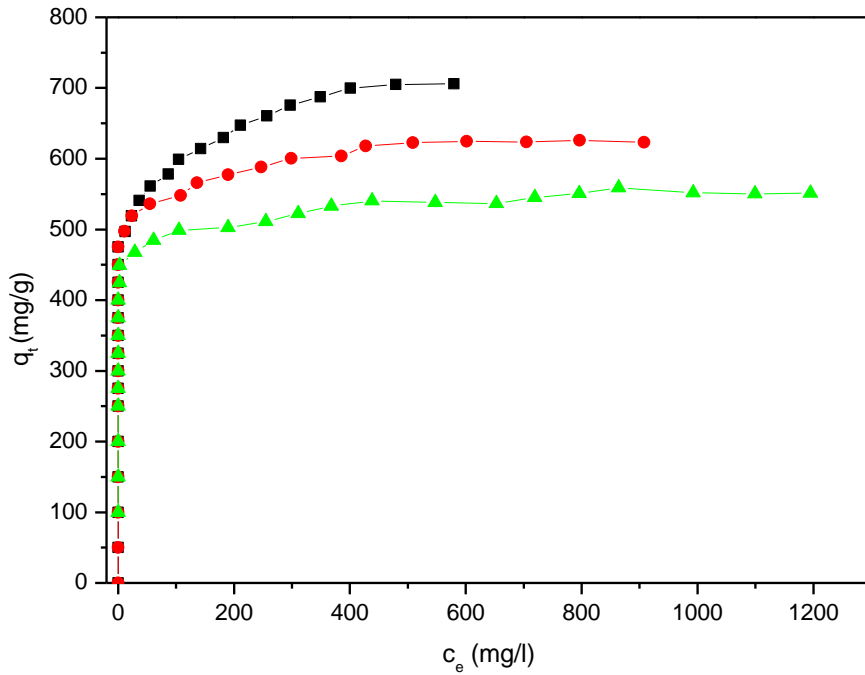


Fig. III.3.21 : Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe-Ac/p

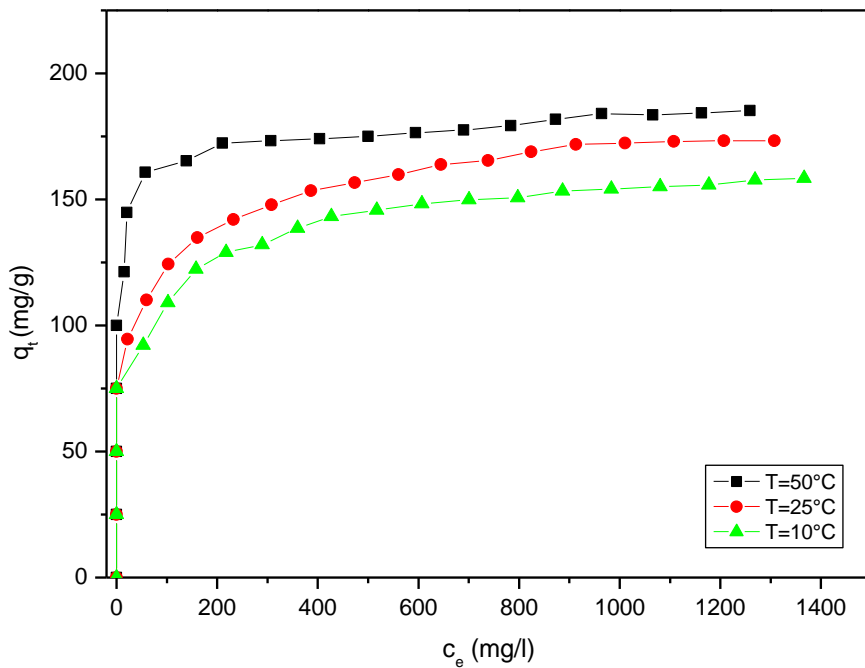


Fig. III.3.22: Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur $\text{CoFe-Ac/}_{\text{Ec}}$

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p_2 , CoNiFe-Ac/p_2 , CoFe-Ac/EC_2 , $\text{CoFe-CO}_3^2/\text{A}$, $\text{Mg-Al-CO}_3^2/\text{A}$ et Mg-Al-500

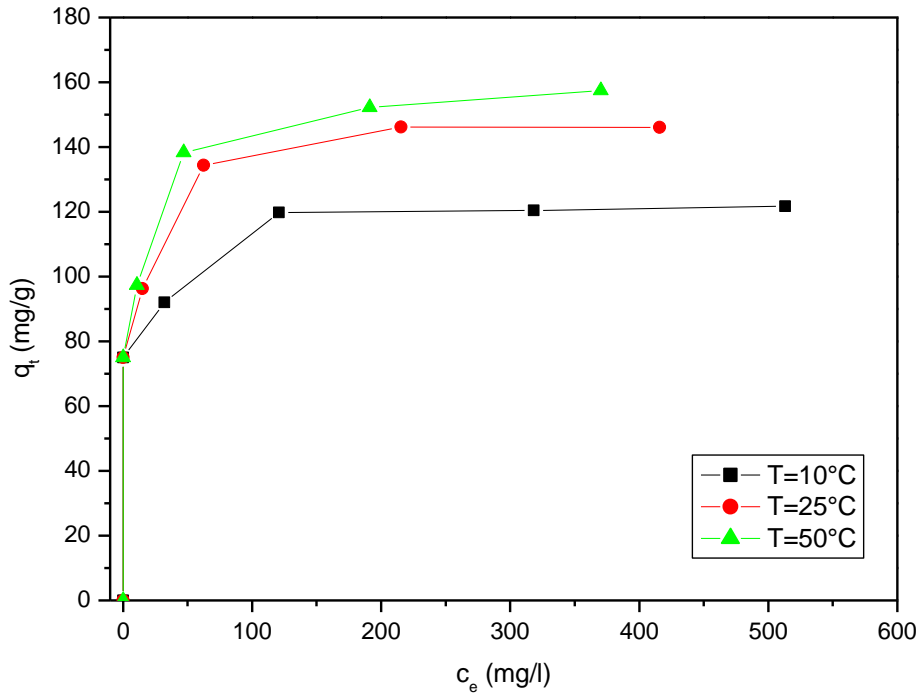


Fig. III.3.23 : Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAlCO_3/A

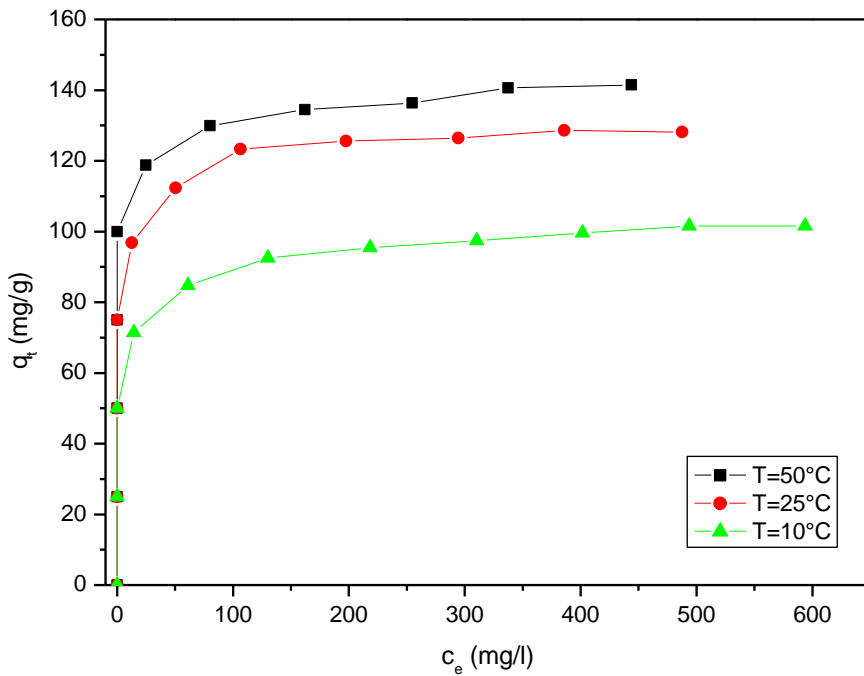


Fig. III.3.24 : Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFeCO_3/A

- **Discussion**

D'après les **Figures. III.3.19 - Figures. III.3. 24** ; On constate que l'augmentation de la température entraîne une augmentation dans la quantité de colorant fixée sur les différents hydroxydes doubles lamellaires

A des concentrations élevées, plus la température est élevée, plus la fixation est meilleure. Ceci, nous laisse penser que l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés suit un phénomène endothermique. Les mêmes résultats ont été trouvés par **Zhe-Ming Ni et al, 2007**, pour le traitement du méthyle orange par l'hydroxyde double lamellaire calciné ZnAl-CO₃ [31].

L'élévation de la température fait augmenter la mobilité des ions de colorant en leur facilitant la pénétration dans la structure interne des HDLs et par conséquent elle fait augmenter leur diffusion dans les pores des matériaux [32,33]. Dans ce cas la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie des interactions chimiques entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et l'adsorbat. Ce phénomène a été déjà observé dans de nombreuses études concernant la fixation des molécules organiques par des matériaux similaires [16, 28].

III.3.3.5. Calcul des grandeurs thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution k_d , nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°) du Benzopurpurine 4B sur les différentes surfaces solides à partir des équations suivantes [34-38].

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K \quad \text{Eq. III. 3. 6}$$

$$\ln k_d = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \times \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad \text{Eq. III. 3. 7}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad \text{Eq. III. 3. 8}$$

ΔG° est l'énergie libre d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. Le coefficient de distribution est déterminé par la relation $k_d=qt/ce$ [cm³/g], et après avoir tracé $\ln k_d = f(1/T)$ (**voir Fig. III.3.25**) ; Les grandeurs thermodynamiques sont calculées, et représentées dans le **Tableau III.3.3**.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

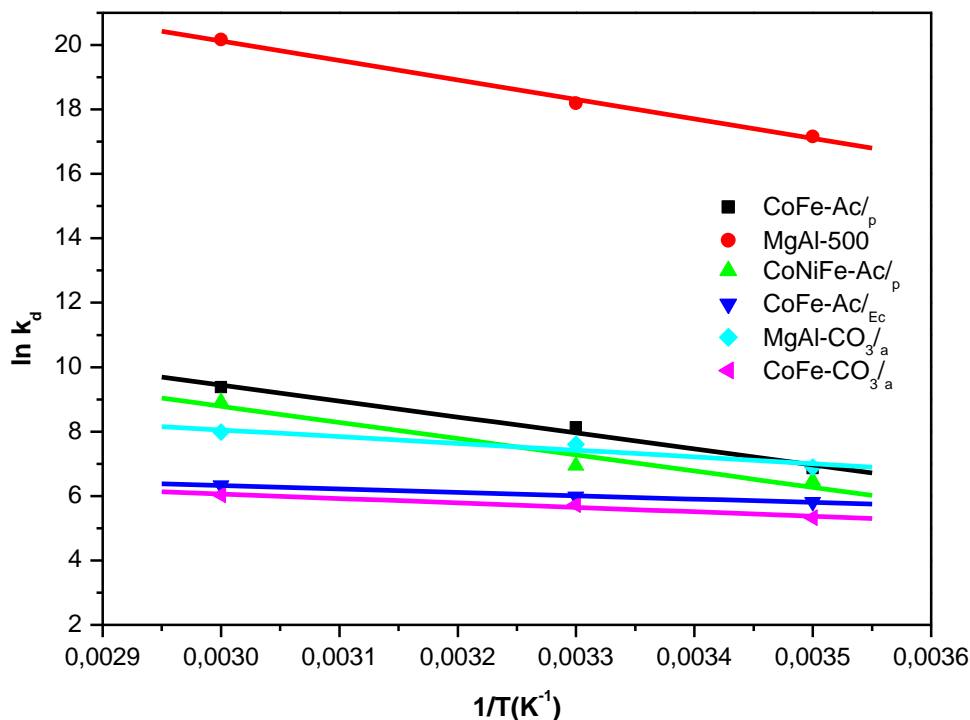


Fig. III.3.25 : Détermination du coefficient de distribution pour la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux

Tableau III.3.3 : les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents matériaux à différentes températures

Matériaux	ΔH° (KJ /mole)	ΔS° (J/mole ^{°K})	ΔG° (KJ/mole)		
			283°K	298°K	323°K
CoFe-Ac/p	41.31	202.54	-16.00	-19.04	-24.11
MgAl-500	50.26	310	-38.17	-44.53	-52.49
CoNiFe-Ac/p	41.84	198.63	-14.37	-17.35	-22.31
CoFe-Ac/EC	8.75	78.89	-13.57	-14.76	-16.73
MgAl-CO₃/A	17.41	120	-15.72	-18.11	-21.09
CoFe-CO₃/A	11.48	84.88	-12.54	-13.81	-15.93

- **Discussion**

En examinant les courbes présentées sur la **Fig. III.3.25**, on remarque que dans tous les cas, le tracé $\ln k_d = f(1/T)$ nous donne une pente négative qui correspond à $\Delta H^\circ/R$, et l'intersection de la droite avec l'axe des Y correspond à $\Delta S^\circ/R$.

D'après les résultats présentés dans le **Tableau. III.3.3**, Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ > 0$) confirment que le processus de la fixation de notre colorant sur les différents matériaux synthétisés est endothermique [39], comme il a été déjà prévu dans la discussion précédente concernant l'étude de l'effet de température.

Pour les matériaux CoFe-Ac/EC, MgAl-CO₃/A et CoFe-CO₃/A, ces valeurs sont inférieures à 40KJ/mole ($\Delta H^\circ < 40\text{KJ/mole}$), cela veut dire que le processus d'adsorption dans ces cas est régi par un phénomène physique (physisorption) dans lequel les molécules de colorant adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de petites énergies, par contre pour les matériaux CoFe-Ac/p, MgAl-500 et CoNiFe-Ac/p et d'après les valeurs de ΔH° qui varient entre une physisorption et une adsorption chimique, on peut dire que le processus de fixation du Benzopurpurine 4B sur ces matériaux est caractérisé par une adsorption physique suivie d'un effet chimique (réaction d'intercalation), dans lequel les molécules adsorbées sont liées par des forces de grandes énergies, généralement supérieures à 40KJ/mole.

Des résultats semblables ont été reportés dans la littérature concernant la sorption des colorants azoïques sur des matériaux similaires [39-41].

Pour une adsorption physique, la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° est le critère de base de la spontanéité d'une réaction, une valeur négative de ΔG° indique que la réaction est spontanée et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

D'après le **Tableau. III.3.3**, on peut remarquer aussi que plus la température est élevée, plus la valeur de ΔG° est négative. Cela veut dire que le processus est plus favorable dans ces conditions. Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS° reflètent l'affinité de nos matériaux vers le Benzopurpurine 4B en milieu aqueux et plus ces valeurs de ΔS° sont élevées plus on a une augmentation de désordre à l'interface solide-solution pendant l'adsorption.

Dans notre étude, le matériau qui possède le plus grand désordre est MgAl-500 en raison de l'intervention du phénomène de reconstruction structurale de l'hydrotalcite en même temps que l'adsorption à la surface et la réaction d'intercalation [28, 42, 43].

III.3.3. 6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Benzopurpurine 4B) ont été réalisées sous air à une température $T=25^\circ\text{C}$, en mettant en contact une quantité de solide M avec 50 ml d'une solution de colorant à différentes concentrations initiales.

Les suspensions sont laissées 24 heures sous agitation dans des réacteurs fermés d'une capacité de 100 ml. Le solide et le surnageant sont ensuite séparés par centrifugation à 8000 tour/min durant 10 min. La détermination quantitative de soluté (colorant) restant en solution est faite par spectroscopie U.V - Visible, par contre la quantité de polluant retenu par l'hydroxyde double lamellaire est calculée en faisant la différence entre la concentration initiale C_i et la concentration finale C_e (à l'équilibre) du polluant par gramme d'adsorbant. D'où la relation suivante :

$$q_e \text{ (mg/g)} = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq. III. 3. 9}$$

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en traçant la quantité de polluant adsorbé (q_e en mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (C_e en mg/l), et elles sont regroupées sur la **Figure III.3.26**.

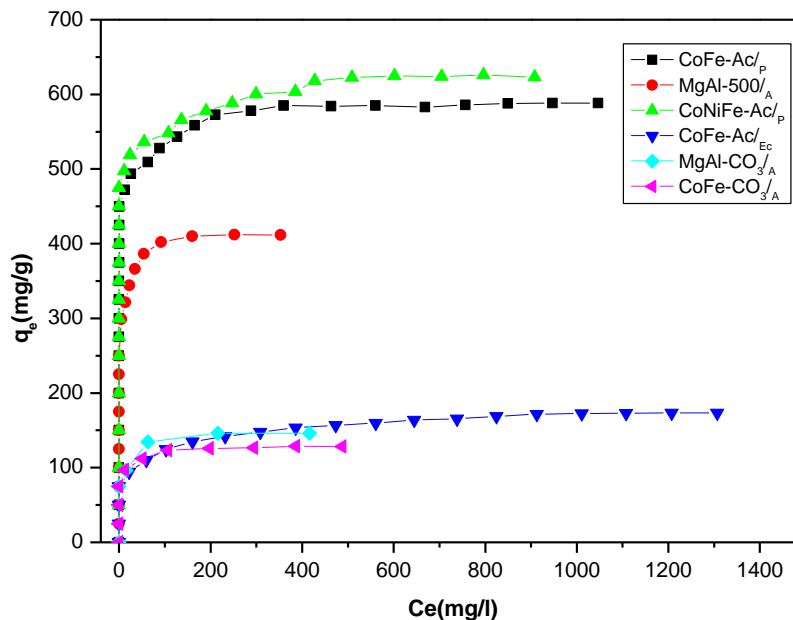


Fig. III.3.26 : Isothermes d'adsorption du Benzopurpurine 4B par les différents HDL synthétisés

- **Discussion**

D'après l'allure des isothermes de fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux illustrés sur la **Figure. III.3.26**, on peut dire que la quantité de colorant adsorbée apparaît très importante. Par exemple dans le cas du matériau CoNiFe-Ac/p₂ et à une concentration initiale de 1900mg/l, la concentration du colorant dans la solution après adsorption est quasiment nulle. Donc les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Selon la classification proposée par Giles et al [44, 45], ces isothermes d'adsorption sont de type L (Sous-groupe 2) indiquant une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et correspondant à la formation d'une monocouche de colorant. Elles sont observées aussi bien en physisorption qu'en chimisorption quand l'adsorbant possède une grande affinité pour les molécules adsorbées [46].

Cependant, la littérature montre que les auteurs portent moins d'attention sur le type d'isotherme obtenue, ils se concentrent plus sur le modèle mathématique qui traduit les résultats expérimentaux. Pour cela et afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant par les différents matériaux synthétisés, une modélisation linéaire des isothermes d'adsorption est effectuée en utilisant plusieurs modèles.

III.3.3. 7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme de sorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Afin de mieux comprendre le mécanisme adsorbat-adsorbant, aujourd'hui il existe d'autres modèles pour traiter une isotherme d'adsorption parmi lesquels on trouve le modèle de Redlich-Peterson, Dubinin et Radushkevich, Temkin, Radko-Praunitz et les équations de Toth [47].

III.3.3. 7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir [48] est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Il est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche, il nous permet de présenter les isothermes d'adsorption dont la fixation se produit dans des sites d'adsorption homogènes possédant la même énergie.

L'importance du modèle de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme. Dans ce cas, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule sans

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/Ec₂, CoFe-CO₃²⁻/Δ, Mg-Al-CO₃²⁻/Δ et Mg-Al-500

aucune interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de ce modèle est donnée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad \text{Eq. III. 3. 10}$$

D'où :

K_L : constante d'adsorption de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption et au système adsorbant-adsorbat en étude (l/ mg), Q_{\max} : la capacité d'adsorption maximale (mg/g), C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l) et q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg / g)

Cette équation peut être linéaire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq. III. 3. 11}$$

Q_{\max} et K_L sont calculés à partir de la pente $1/Q_{\max}$ et l'interception avec l'axe des Y, $1/Q_{\max} \cdot K_L$ en traçant la courbe linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

Les courbes $C_e/q_e = f(C_e)$ obtenues sont représentées sur la **Figure III.3.27**.

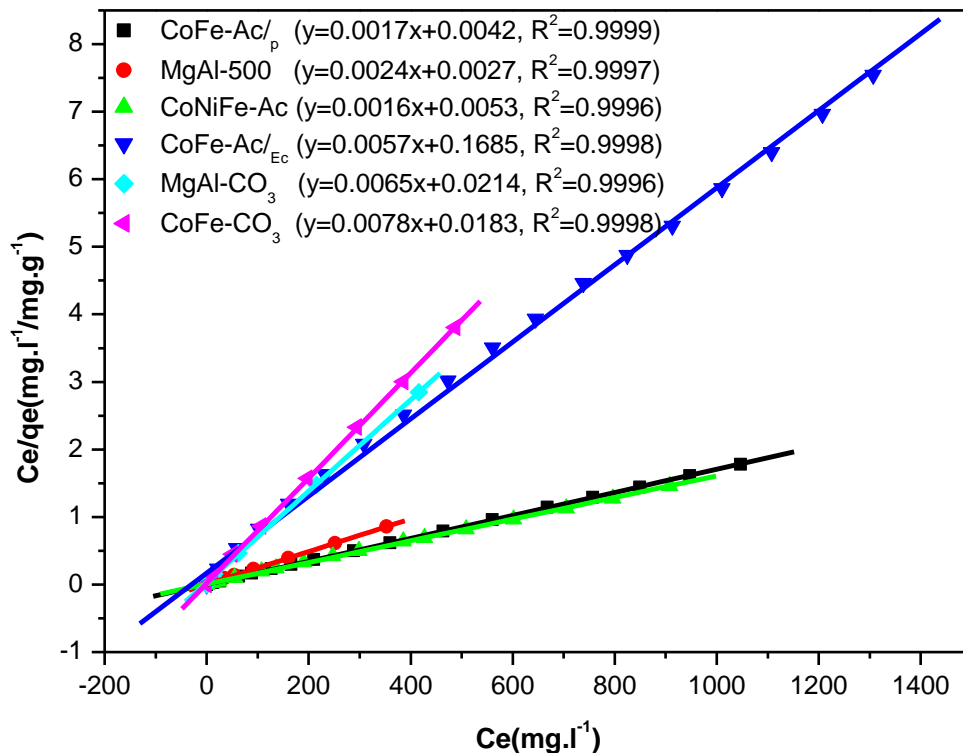


Fig. III.3.27 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃/A, Mg-Al-CO₃/A et Mg-Al-500

Tableau. III.3.4 Valeurs des paramètres de Langmuir Q_{max} et K_L

Composés	Langmuir		
	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$ (I. Langmuir, 1918)		
Composés	Q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²
CoFe-Ac/p	588.23	0.404	0.9999
MgAl-500	416.66	0.889	0.9997
CoNiFe-Ac/p	625	0.301	0.9996
CoFe-Ac/EC	175.44	0.034	0.9998
MgAl-CO ₃ /A	153.84	0.303	0.9996
CoFe-CO ₃ /A	128.205	0.426	0.9998

III.3.3. 7.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich [49] est l'une des équations empiriques les plus explorées récemment pour des systèmes hétérogènes, et elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface dont les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

L'expression pour le modèle de Freundlich est comme suit

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad \text{Eq. III. 3. 12}$$

D'où

K_f et n sont les constantes de Freundlich qui dépendent de la température, ils représentent respectivement, la capacité d'adsorption (mg/g) et l'intensité d'adsorption [42].

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad \text{Eq. III. 3. 13}$$

Et les valeurs de K_f et 1/n sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe y et la pente de la courbe ln q_e = f (ln C_e) [50].

Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure. III.3.28.**

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

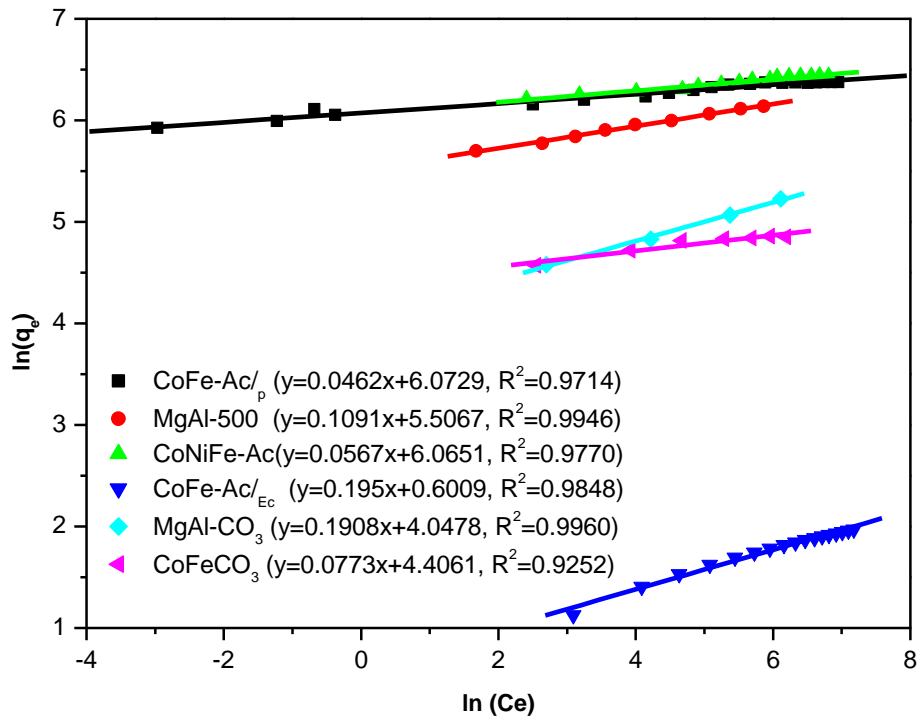


Fig. III.3.28 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

Tableau. III.3.5 : Valeurs des paramètres de Freundlich K_f et n

Composés	Freundlich		
	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \times \ln C_e$ (H. M. F. Freundlich, 1906)		
Composés	K _f (mg/g)	n	R ²
CoFe-Ac/p	433.93	21.64	0.9914
MgAl-500	245.9	9.17	0.9946
CoNiFe-Ac/p	430.56	17.63	0.9770
CoFe-Ac/EC	1.82	5.12	0.9848
MgAl-CO ₃ /A	57.27	5.26	0.9960
CoFe-CO ₃ /A	81.95	12.93	0.9252

III.3.3. 7.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum [51-53].

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante

$$q_e = \left(\frac{R \times T}{b_T} \right) \times \ln (A_T \times C_e) \quad \text{Eq. III. 3. 14}$$

Cette équation peut être exprimée sous la forme linéaire suivante :

$$q_e = B_T \times \ln A_T + B_T \times \ln C_e \quad \text{Eq. III. 3. 15}$$

Avec,

$$B_T = R \times \frac{T}{b_T} \quad \text{Eq. III. 3. 16}$$

B_T est la constante de Temkin liée à l'énergie d'adsorption et A_T est la constante de liaison à l'équilibre correspondant au maximum de l'énergie de liaison, R : constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol), C_e : la concentration à l'équilibre des ions de colorant (mg/l), T : la température absolue (°K).

Les isothermes de Temkin pour la fixation du Benzopurpurine4B sur les différents matériaux sont présentées sur la **Figure. III.3.29**, en traçant la courbe $q_e = f(\ln C_e)$. A partir de ces courbes les constantes de Temkin B_T et A_T sont calculées et rassemblées dans le **Tableau. III.3.6**

Tableau. III.3.6 : Valeurs des paramètres de Temkin A_T et B_T

Composés	Temkin		
	$q_e = B_T \times \ln A_T + B_T \times \ln C_e$ (M.J. Temkin, 1940)		
	B_T (l/g)	A_T (l/min)	R^2
CoFe-Ac/p	22.836	20.04 ^{E7}	0.9633
MgAl-500	29.597	5372.48	0.9370
CoNiFe-Ac/p	32.109	38.53 ^{E4}	0.9724
CoFe-Ac/EC	20.476	4.337	0.9950
MgAl-CO ₃ /A	16.343	28.548	0.9700
CoFe-CO ₃ /A	8.73	7118.09	0.9366

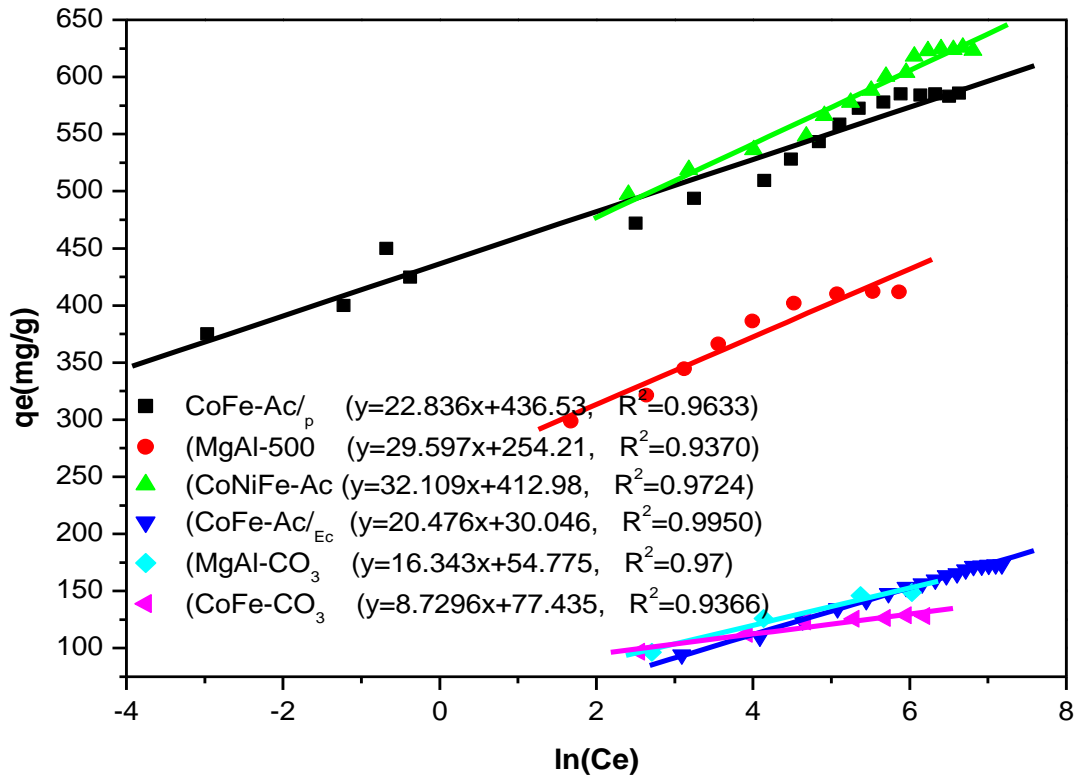


Fig. III.3.29 : Isothermes de Temkin pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

III.3.3. 7.4. Modèle d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch [54] est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption et il est exprimé par la relation :

$$\frac{qe}{qm} = \theta = K_E \times Ce \times \exp(-qe/qm) \quad \text{Eq. III. 3. 17}$$

Avec, K_E est la constante d'Elovich (en L.mg⁻¹). Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln \left(\frac{qe}{Ce} \right) = - \left(\frac{qe}{qm} \right) + \ln (K_E \times qm) \quad \text{Eq. III. 3. 18}$$

Les paramètres d'Elovich q_m et K_E sont déterminés en traçant la courbe ln (qe/Ce) = f (qe), et les courbes sont présentées sur la **Figure. III.3.30**

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

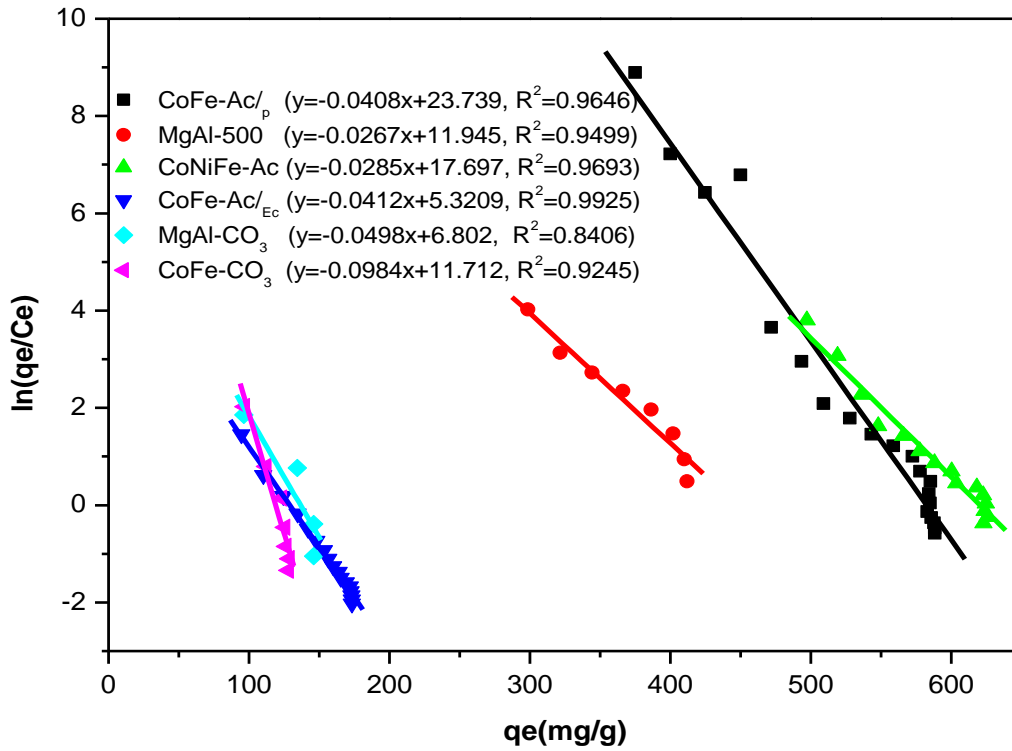


Fig. III.3.30 : Isothermes d’Elovitch pour l’adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

Tableau. III.3.7 : Valeurs des paramètres d’Elovitch q_m et K_E

Composés	Elovitch		
	$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = - \left(\frac{q_e}{q_m} \right) + \ln (K_E \times q_m)$ (Elovitch et Larinov, 1962)		
Composés	q _m (mg /g)	K _E	R ²
CoFe-Ac/p	24.509	8.325 ^E 8	0.9646
MgAl-500	37.453	4.113 ^E 3	0.9499
CoNiFe-Ac/p	35.087	1.382 ^E 6	0.9693
CoFe-Ac/EC	24.271	8.428	0.9925
MgAl-CO ₃ /A	20.08	44.803	0.8406
CoFe-CO ₃ /A	10.162	1.2008 ^E 4	0.9245

III.3.3. 7.5. Modèle de Dubinin Radushkevich (D–R)

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [55, 56]. Ce modèle cité par **KENNEDY et al, 2007 [57]** ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est donnée par l'équation :

$$q_e = q_m \times \exp(-B\varepsilon^2) \quad \text{Eq. III. 3. 19}$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi, $\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$

q_e : la quantité d'ions adsorbés par poids spécifique (mg/g),

q_m : la capacité d'adsorption (mg/ g)

C_e : la concentration en équilibre des ions en solution (mg/ L)

B: une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

R: la constante universelle de gaz ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T: température ($^{\circ}\text{K}$)

L'isotherme de D–R peut être exprimée sous sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - B \times \varepsilon^2 \quad \text{Eq. III. 3. 20}$$

B est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$.

L'énergie moyenne d'adsorption E (Kj.mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de B [58], en employant l'équation suivante :

$$E = (2 \times B)^{-1/2} \quad \text{Eq. III. 3. 21 [59, 60]}$$

Cette énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R peut fournir des informations importantes au sujet des propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique [53].

- $E < 8 \text{KJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.

- E compris entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.

- $E > 16 \text{kJ mol}^{-1}$: la sorption est dominée par la diffusion intraparticule [59].

Les courbes $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ pour les isothermes de D-R sont présentées sur la **Figure. III.3.31**, et les valeurs des constantes de D-R, q_m et E sont reportées dans le **Tableau. III.3.8**

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

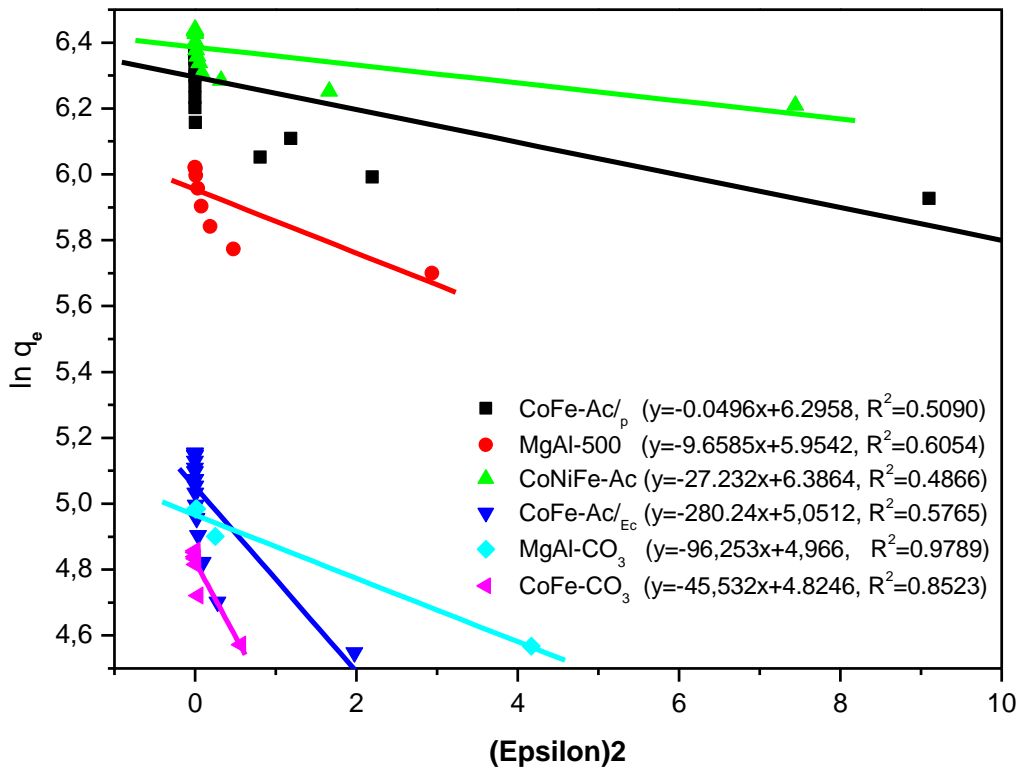


Fig. III.3.31 : Isothermes de Dubinin Radushkevich (D–R) pour l’adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthésés.

Tableau. III.3.8 : Valeurs des paramètres Dubinin Radushkevich (D–R) qm, B et E

Composés	Dubinin Radushkevich (D–R)			
	qm	B	E	R ²
CoFe-Ac/p	542.29	0.05	3.175	0.5090
MgAl-500	385.37	9.66	0.227	0.6054
CoNiFe-Ac/p	593.71	27.23	0.136	0.4866
CoFe-Ac/EC	156.21	280.24	0.043	0.5765
MgAl-CO ₃ /A	143.45	96.25	0.072	0.9789
CoFe-CO ₃ /A	124.54	45.53	0.105	0.8523

III.3.3. 7.6. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)

Redlich et Peterson [61] ont incorporé trois paramètres dans une isotherme empirique. Cette isotherme appelée L'isotherme de **Redlich-Peterson (R-P)** approche le modèle de Freundlich aux concentrations élevées et elle est en accord avec la limite de l'équation de Langmuir à basses concentrations [62-64], pour cela on peut dire que L'équation du modèle Redlich-Peterson (R-P) est une équation polyvalente, elle est souvent appliquée comme modèle compris entre celui de Freundlich et de Langmuir, comme elle peut être appliqué pour l'étude des systèmes homogènes ou hétérogènes.

Dans la publication initiale (**Redlich et Peterson, 1959**), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme :

$$q_e = \frac{A \times C_e}{1 + K \times C_e^\beta} \quad \text{Eq. III. 3. 22 [65, 66]}$$

Avec,

A (L/mg) et K (L/g) sont les constantes de l'isotherme de R-P, et β est un exposant qui varie entre 0 et 1.

Notons que le calcul de la constante A nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant β variant entre 0 et 1 confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand $\beta = 1$ et la forme de la loi d'Henry pour $\beta = 0$ [67, 68].

En admettant que la constante de Langmuir $K_L = A/q_m$, et que le coefficient β est de type n la constante de Freundlich comprise entre 0 et 1, **Hinz, 2001 et Limousin et al, 2007**, ont pu modifier l'écriture de l'équation de ce modèle comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \times C_e}{1 + K \times C_e^n} \quad \text{Eq. III. 3. 23}$$

Et $K = (K_L)^{n \text{ (ou } \beta)}$ et θ est le taux de recouvrement

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)^n} \quad \text{Eq. III. 3. 24}$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = n \times \text{Ln} (C_e) + \text{Ln} K \quad \text{Eq. III. 3. 25}$$

En introduisant les valeurs des constantes de Langmuir K_L et q_m , dans l'Equation. III.3.25, on peut tracer $\text{Ln} [(q_m K_L C_e/q_e)-1] = f(\text{Ln} (C_e))$ [69, 70].

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃/Δ, Mg-Al-CO₃/Δ et Mg-Al-500

L'ajustement mathématique des données expérimentales à l'équilibre avec les isothermes de Redlich-Peterson est illustré sur la **Figure. III.3.32**

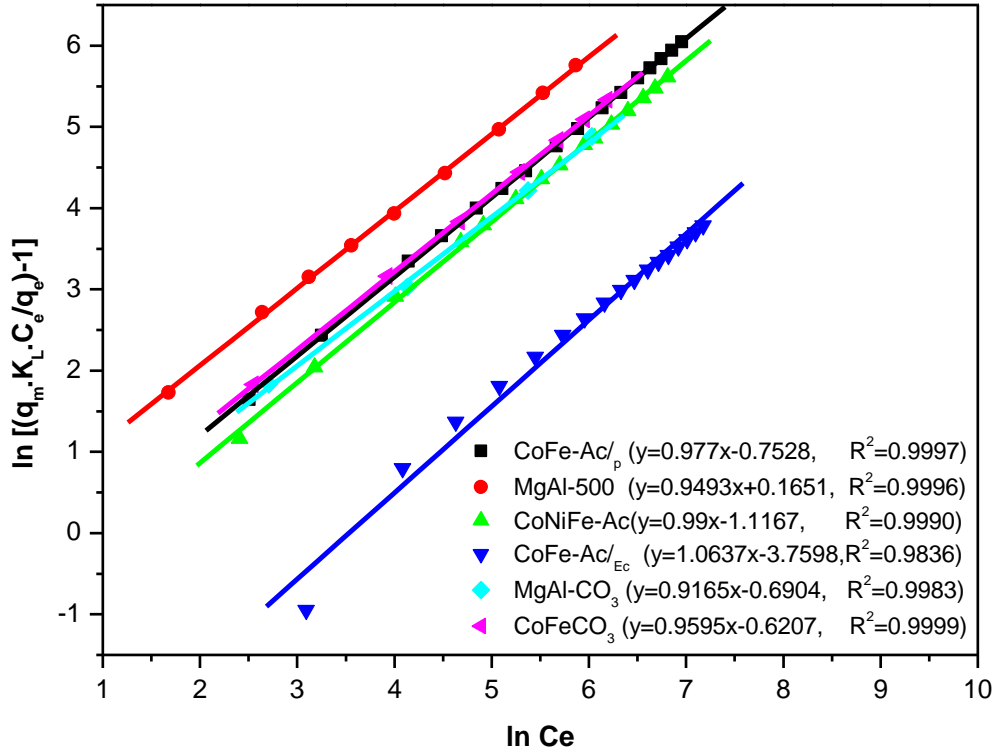


Fig. III.3.32 : Isothermes de Redlich-Peterson (R-P) pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

Tableau. III.3.9 : Valeurs des paramètres Redlich-Peterson (R-P) a_R et β

Composés	Redlich-Peterson (R-P)		
	$K = a_R$	β	R^2
CoFe-Ac/p	2.123	0.980	0.9997
MgAl-500	1.180	0.953	0.9996
CoNiFe-Ac/p	0.327	0.990	0.9990
CoFe-Ac/Ec	0.024	1.064	0.9836
MgAl-CO ₃ /Δ	0.502	0.917	0.9983
CoFe-CO ₃ /Δ	0.538	0.965	0.9999

III.3.3. 7.7. Modèle de Toth

Ce modèle a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse [71] à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson

$$q_e = \frac{q_m \times K_T \times C_e}{(1 + (K_T \times C_e)^n)^{1/n}} \quad \text{Eq. III. 3. 26}$$

Où,

K_T : la constante d'équilibre de Toth, C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l), q_m : la capacité maximum de Toth (mg/g), n : l'exposant du modèle de Toth.

D'après **W. Rudzinski et al, 2007**, une linéarisation de l'isotherme de Toth est possible [72].

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m \times K_T}\right)^n + \left(\frac{1}{q_m}\right)^n \times (C_e)^n \quad \text{Eq. III. 3. 27}$$

Le tracé de $(C_e/q_e)^n = f(C_e^n)$ doit être linéaire si le modèle est vérifié. A partir des courbes de la **Figure. III.3.33**, La constante de Toth K_T et la capacité d'adsorption q_m sont calculées et rassemblées dans le **Tableau. III.3.10**.

Tableau. III.3.10 : Valeurs des paramètres Toth q_m et K_L

Composés	Toth		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2
CoFe-Ac/p	578.77	0.436	0.9999
MgAl-500	411.165	1.068	0.9997
CoNiFe-Ac/p	627.37	0.299	0.9996
CoFe-Ac/EC	175.49	0.0252	0.9979
MgAl-CO ₃ /A	148.878	0.298	0.9996
CoFe-CO ₃ /A	128.125	0.431	0.9998

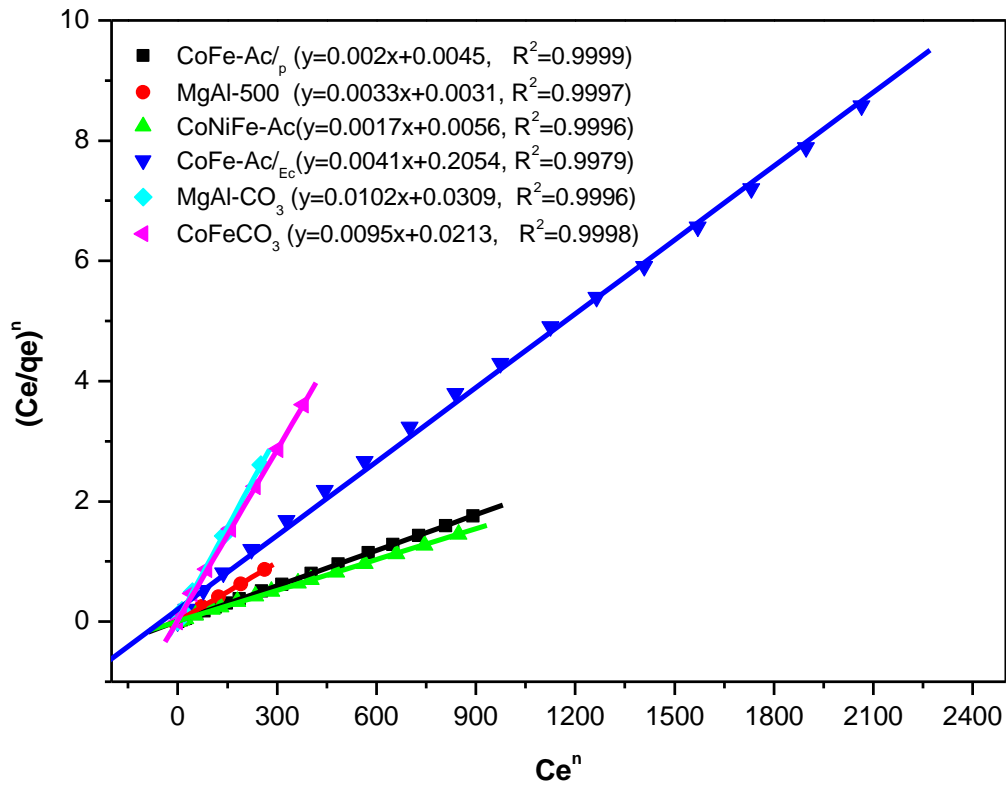


Fig. III.3.33 : Isothermes de Toth pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.

• **Discussion**

Le degré d'adéquation des modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques (R²). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption si le coefficient R² est supérieur à 95 %.

D'après les courbes des différents modèles testés (Langmuir, Freundlich, Elovitch, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich et Toth) et suite aux valeurs des coefficients de régression (R²) très élevés et proches de 1, on note que les modèles de Langmuir, Redlich-Peterson et Toth conviennent pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur les différents matériaux étudiés.

Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés (≈0.97), cela est confirmé par les valeurs de la constante de Redlich-Peterson β qui sont très proches ou égales à 1 et qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour d'écrire les isothermes

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃/A, Mg-Al-CO₃/A et Mg-Al-500

d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface des matériaux testés. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

Pour le modèle de Toth, on peut aussi dire qu'il décrit bien cette adsorption ($R^2=0.999$), cela confirme aussi l'adaptation du modèle de Langmuir pour une bonne description de cette adsorption, puisque le modèle de Toth est une isotherme de Langmuir qui a été modifiée afin de minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites [73]. Donc comme on l'a déjà dit en définition, l'équation de Toth est une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson.

L'exploitation des équations des droites de Langmuir, nous a permis de calculer les paramètres Q_{max} et K_L , qui sont regroupés dans le **Tableau. III.3.4.**

Les capacités d'adsorption maximales calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement. La plus grande capacité d'adsorption maximale est observée pour le matériau CoNiFe-Ac/p ($Q_{max}= 625\text{mg/g}$). On peut dire que ce composé présente la plus grande affinité envers les ions de colorant par rapport aux autres composés, cela peut être dû à sa grande surface spécifique, et/ ou à l'échange anionique favorisé par la facilité de déplacer les ions acétate présents dans l'espace interfoliaire.

La valeur de la constante de Langmuir K_L est plus importante dans le cas de l'adsorption de colorant par le matériau MgAl-500 ($K_L= 0.8891/\text{g}$) indiquant une grande et forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, cela peut être interprété à la lumière du fait qu'en plus du processus d'adsorption sur la surface externe, il y a également un processus d'intercalation des anions de colorant lors de la reconstruction du domaine interlamellaire [74].

III.3.4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié la capacité d'adsorption du Benzopurpurine4B sur les matériaux MgAl-CO₃/A, MgAl-500, CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec et CoFe-CO₃/A en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux qui sont le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale de colorant.

L'étude cinétique a montré que les temps d'équilibre de fixation du colorant sont variables en fonction du matériau utilisé, et la cinétique la plus rapide est observée pour l'hydroxyde double lamellaire à base de CoFe-Ac /p.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur les différents matériaux, une modélisation des données cinétiques a été réalisée

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²/A, Mg-Al-CO₃²/A et Mg-Al-500

par l'application de plusieurs modèles théoriques dont on cite : réaction d'ordre 1, réaction d'ordre 2, Le modèle Elovitch et la diffusion intraparticulaire.

Cette modélisation a révélé que le modèle d'ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les particules des différents matériaux synthétisés, indiquant que l'étape limitant l'adsorption pour les matériaux CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p et MgAl-500 est probablement chimique, sauf que dans le cas du composé MgAl-500, cette adsorption peut être aussi régie par la diffusion intraparticulaire.

La capacité d'adsorption du colorant sur les différents matériaux a été déterminée sur une gamme de pH allant de 7 à 12. Cet effet n'a pas d'influence remarquable pour la phase MgAl-500 à des pH entre 7 et 9, par contre à de fortes concentrations, une diminution de la quantité de colorant fixée sur tous les matériaux est observée à pH=12.

Pour les matériaux CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃/A et MgAl-CO₃/A, une augmentation du pouvoir adsorbant est observée lorsque le pH diminue de 12 à 9 puis à 7.

Dans tous les cas et aux faibles concentrations de colorant, la température n'a pas d'effet sur le phénomène d'adsorption, par contre, à des concentrations plus fortes, il a été démontré que la capacité d'adsorption est optimisée par une augmentation de la température. Cela montre le caractère endothermique de l'adsorption du benzopurpurine 4B sur les différents hydroxydes doubles lamellaires synthétisés.

Les courbes expérimentales des isothermes d'adsorption qui sont de type L pour tous les composés, et qui révèlent une adsorption en monocouche jusqu'à saturation, ont été modélisées par les équations théoriques de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch, Dubinin Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P) et Toth.

Cette étude a révélé que les modèles de Langmuir, Redlich-Peterson et Toth décrivent d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption.

Les capacités d'adsorption maximales calculées par le modèle de Langmuir, sont très proches de celles obtenues expérimentalement. La plus grande capacité d'adsorption maximale est observée pour le matériau CoNiFe-Ac/p ($Q_{max} = 625 \text{ mg/g}$). On peut dire que ce composé présente la plus grande affinité envers les ions de colorant par rapport aux autres composés, cela peut être dû à sa grande surface spécifique, et/ ou à l'échange anionique favorisé par la facilité de déplacer les ions acétate présents dans l'espace interfoliaire.

Dans le but de caractériser d'avantage ce processus, des facteurs thermodynamiques incluant la variation d'enthalpie libre ΔG° , la variation de l'enthalpie ΔH et la variation de l'entropie d'adsorption ΔS ont été déterminées.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

L'analyse des résultats obtenus a montré que l'adsorption du colorant sur les matériaux CoFe-Ac/Ec, MgAl-CO₃/A et CoFe-CO₃/A est régie par une physisorption, par contre pour les matériaux CoFe-Ac/p, MgAl-500 et CoNiFe-Ac/p, le processus de fixation du Benzopurpurine 4B est caractérisé par une adsorption physique suivie d'un effet chimique (réaction d'intercalation)

En comparant les résultats d'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux élaborés, la quantité de colorant fixée se fait dans l'ordre suivant :

CoNiFe-Ac/p > CoFe-Ac/p > MgAl-500 > CoFe-Ac/Ec > MgAl-CO₃/A, > CoFe-CO₃/A.

Par conséquent et compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés surtout par la méthode d'hydrolyse forcée en milieu polyol peuvent être considérés comme des matériaux assez prometteurs pour être utilisés en tant qu'adsorbants efficaces pour la décoloration des effluent contaminés par des colorants anioniques.

Références Bibliographiques

- [1] H. Kanazawa and T. Onam. Bull.chem. soc. Jpn ,68(1995) 2483-2489.
- [2] S. Lagergren, Handlingar 24 (1898) 1–39
- [3] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451–465.
- [4] Y.S.Ho, , G. McKay, , D.A.J. Wase, , C.F. Foster,., Adsorp. Sci. Technol. **18**(2000)639–650.
- [5] R. Juang, M. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997)813–820.
- [6] J. R. Weber, J.C. Morris, J. Sanit Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31–59
- [7] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, Water Res. 30 (1996) 465–475
- [8] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Environ. Pollut. 56 (1989) 39–50.
- [9] Y.S. Ho, G. McKay, Adsorp. Sci. Technol. 16 (1998) 243.
- [10] M. Ozacar, I. A. S. Engil and H. Turkmenler, Chem. Eng. J. 143(2008) 32-42
- [11] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, Dyes and Pigments 69(2006) 210-223
- [12] W. Rudzinski, W. Plazinski. 1 Phys. Chem. B, 110(2006)16514-16525
- [13] Y.S.Ho, J. Y. Ng, G.McKay. Sep. Purif. Methods, 29(2) (2000)189-232].
- [14] Y. Li, B. Gao, T. Wu, W. Chen, X. Li, B. Wang, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 325 (2008) 38–43.
- [15] N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou. Water Res. 37(2003) 2875–2882
- [16] L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, Z. Zhou, water Research 41 (2007) 1534 – 1542.
- [17] S.Wang, Z.H. Zhu, J. Hazard. Mater B136 (2006) 946–952.
- [18] B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, J. Hazard. Mater. B 139 (2007) 167–174.
- [19] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. J. Hazard. Mater 161 (2009) 387–395.
- [20] Y. Li, B. Gao, T. Wu, B. Wang, X. Li. J. Hazard Mater 164 (2009) 1098–1104.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

- [21] N. Atar, A. Olgun. J. Hazard. Mater 146 (2007) 171–179..
- [22] P. Bera, M. Rajamathi, M. shegde and P. Vishnu Kamath. Bull Mater. Sci, 23, n° 2(2000)141-145.
- [23] K. Kannan, M.M. Sundaram, Dyes Pigments 51 (2001) 25.
- [24] Y. You, G. F. Vance, H. Zhao. Appl. Clay Sci. 20(2001)13-25.
- [25] L. Lv, J. He, D. G. Evans, X. Duan, J. Hazard. Mater B133(2006)119-128.
- [26] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse. J. Hazard. Mater 161 (2009) 627–632.
- [27] S. Miyata, Clay Miner. 31 (1983) 305–311.
- [28] J. Das, B. Sairam Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida. J. Colloid and Interface Sci 316 (2007) 216–223.
- [29] X. Duan, D.G. Evans, M.P. Mingos, editor, Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [30] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J-P. Besse. Appl. Clay Sci. 18(2001)255-264.
- [31] Z-M. Ni, S-J. Xia, L-G. Wang, F-F. Xing, G-X. Pan. J. Colloid and Interface Sci 316 (2007) 284–291.
- [32] H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka, Chem. Eng. Sci. 48 (1993) 2267–2272.
- [33] S. M. Venkat, D. M. Indra, C.S.Vimal, Dyes Pigm. 73 (2007) 269–278.
- [34] X. Jin, S. Wang, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 254(2005) 241-248.
- [35] J. Das , B.S. Patra, N.Baliarsingh, K.M. Parida. App. Clay Sci., 32(2006) 252-260.
- [36] E. A. Deliyanni, E. N. Peleka, N.K. Lazaridis. Sep. Purif. Technol., 52(2007) 478-486.
- [37] Z. Aksu, Process Biochem. 38 (2002) 89–99.
- [38] Y-H. Huang, C-L. Hsueh, C-P. Huang, L-Chih. Su, C-Y. Chen. Sep. Purif. Technol 55 (2007) 23–29.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/Ec₂, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

- [39] L. Lian, L. Guo, C. Guo. J. Hazard. Mater 161 (2009) 126–131.
- [40] Y. Kkohno, K. Totsuka, S. Ikoma, K. Yoda, M. Shibata, R. Matsushima, Y. Tomita, Y. Maeda, K. Kobayashi, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009)117–121.
- [41] R. Marangoni, M. Bouhent, C. Taviot-Gue´ ho, F. Wypych, F. Leroux, J. Colloid Interface Sci. 333 (2009) 120–127.
- [42] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghsersht, M. Wilson, G.Q. Lu, J. Colloid Interface Sci. 308 (2007) 191-199.
- [43] M.-X. Zhu, Y.-P. Li, M. Xie, H.-Z. Xin, J. Hazard. Mater. B 120 (2005) 163.
- [44] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith. J. Chem. Soc 3(1960)3973-3993.
- [45] F. Leroux, J.-P. Besse, Chem. Mater. 13 (2001) 3507
- [46] M. El Moujahid, J.-P. Besse, F. Leroux, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3324.
- [47] O. Abdelwahab, Egyp. J. aquatic research, vol. 33 n° 1 (2007) 125-143
- [48] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc 40 (1918)1361-1403.
- [49] H. M. F. Freundlich, Z. Phys. Chem, 57(1906)385-470.
- [50] A. Afkhami, R. Moosavi, J. Hazard Mater 174 (2010) 398–403.
- [51] M. J. Temkin, V. Pyzhev, Acta Physiochim. URSS 12 (1940) 217-220.
- [52] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengraj, J. Yi, Environ. Sci. Technol.38 (2004) 924.
- [53] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, J. Chem. Thermodynamics, 39 (2007) 488–492.
- [54] S. Y. Elovitch, O. G. Larinov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk 2(1962) 209-216.
- [55] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, Zh. Fiz. Khim, 21(1947)1373.
- [56] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, Zh. Fiz. Khim, 21(1947)1351.
- [57] L. J. Kennedy, J. Judith Vijaya, G. Sekran, K. Kayalvizhi, J. Hazard Mater. 149 (2007) 134-143.

CHAPITRE 3 : Etude des paramètres influençant la fixation du Benzopurpurine 4B sur les composés CoFe-Ac/p₂, CoNiFe-Ac/p₂, CoFe-Ac/EC, CoFe-CO₃²⁻/A, Mg-Al-CO₃²⁻/A et Mg-Al-500

- [58] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, *Bio resour. Technol.* 89 (2003) 41–48.
- [59] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, *J. Hazard. Mater.* (2007).
- [60] S. M. Hasany, M. H. Chaudhary. *Appl Radiat Isot* 47(1996)467-471.
- [61] O. Redliche, D. L. Peterson. *J. Phys. Chem* 63(1959)1024-1206.
- [62] K.V. Kumar, K. Porkodi, *J. Hazard Mater*, 38(2006)633-635.
- [63] R.K.Sing, S. Kumar, A. Kumar, *J. Hazard Mater*, (2008), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.117 .
- [64] F.Gimbert, M. Crinin, F.Renault, P.M.Badot, G. Crini (2008), *J. Hazard Mater*, doi :10.1016/j.jhazmat .2007.12.072.
- [65] V.C.Srivastava, M.M.Swamy, D.Malli, B.Prasad, I.M.Mishra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(2006)89-104.
- [66] O. Hamdaoui, E. affrechoux, *J. Hazard Mater*, 147(2007b) 401-411.
- [67] Y.S.Ho, and A.E.Ofomaja, *Process. Biochem.* 40(2005)3455-3461.
- [68] Y.S. Ho, *Pol. J. Environ. Stud.* 15(2006)81-86
- [69] C. Hinz, *Geoderma*, 99(2001)225-243.
- [70] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, *Appl. Geochem*, 22(2007)249-275.
- [71] J. Toth, III, *Acta Chim. Hung.*32(1962)39.
- [72] W. Rudzinski, W. Plazinski, *J. Appl. Surf. Sci.*, 253(2007), 5827-5840.
- [73] N.T. Loux, D. S. Brown, C. R. Chafin, J. D. Allison, S. M. Hassan, *J. Chem. Speciation Bioavailability*, (1989).
- [74] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. *Water Res.* 37(2003)1545–1550.

CHAPITRE 4

Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

SOMMAIRE

III.4.1. Introduction

III.4.2. Interprétation des spectres DRX

III.4.2.1. Pour les matériaux $MgAlCO_3$ et Mg-Al-500

III.4.2.2. Pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p

III.4.2.3. Pour les matériaux CoFe-Ac/Ec et CoFe-CO₃/A

III.4.3. Interprétation des spectres IR

III.4.4. Conclusion

Références Bibliographiques

III.4.1. Introduction

Dans le but de confirmer le mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans les différents hydroxydes doubles lamellaires élaborés, des caractérisations par DRX et IR de ces matériaux avant et après adsorption ont été réalisées.

III.4.2. Interprétation des spectres DRX

III.4.2.1. Pour les matériaux $MgAlCO_3$ et Mg-Al-500

Afin de confirmer l'adsorption du colorant sur les adsorbants $MgAlCO_3$ et Mg-Al-500, Des diagrammes de diffraction de rayon X des produits d'adsorption dans le point maximum d'adsorption ($C_{iMgAlCO_3}=300mg/l$ et $C_{iMg-Al-500}=1000mg/l$), ont été enregistrés et comparés à celui de l'adsorbant original dans chaque cas.

L'examen des diffractogrammes (**Fig. III.4.1**), montre qu'en adsorbant le colorant, les deux matériaux $MgAlCO_3$ et Mg-Al-500 présentent un comportement différent.

Après fixation du colorant sur $MgAlCO_3$, ce dernier présente une distance interlamellaire $d_{001}=7.7\text{\AA}$, qui est presque égale à celle du matériau précurseur $MgAlCO_3$ ($d_{001}=7.57\text{\AA}$), cela peut être expliqué par la grande affinité que présentent les carbonates, envers ce type de matériaux et qui rend leur échange dans la couche intercalaire de l'hydroxyde double lamellaire très difficile, par la présence d'importantes forces électrostatiques et des liaisons d'hydrogène entre ces ions et les feuillets hydroxylés adjacents.

Des résultats similaires ont été trouvés par **Mao-Xu Zhu et al, 2005**, en étudiant la fixation du colorant bleu brillant R (BBR) par $MgAlCO_3$ [1] et par **Liang Lv et al, 2008**, en étudiant la fixation des ions de bromide par le même matériau [2]

En conséquence, la fixation du Benzopurpurine 4B sur $MgAlCO_3$ se produit principalement à la surface par une adsorption physique [3].

En examinant le spectre DRX du matériau MgAl500 après sorption du Benzopurpurine4B, (**Fig. III.4.1**), on peut dire que la reconstruction de la phase lamellaire (effet mémoire) est confirmée avec une diminution de cristallinité traduite par la présence des raies élargies et l'absence des principaux pics caractérisant ce type de matériaux, en donnant un nouvel espace interlamellaire de 23.77\AA . Cette distance est en accord avec celles rapportées dans la littérature par plusieurs auteurs pour des hydroxydes doubles lamellaires contenant entre les feuillets des colorants azoïques ayant presque la même taille que le Benzopurpurine4B, comme le bleu d'Evans, le bleu de Niagara3B et le ciel de Chicago 6B [4, 5].

CHAPITRE 4 : Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans composés synthétisés

Ceci confirme l'intercalation de l'anion colorant entre les feuillets et par conséquent, la très grande capacité de sorption que possède le matériau MgAl500 par rapport à MgAlCO₃ qui est sûrement due à la grande surface spécifique qui caractérise l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ après sa calcination à T= 500°C , à la présence d'un volume poreux très élevé lors de la disparition des anions CO₃²⁻ et des molécules H₂O [3] et à la reconstruction de la structure hydrotalcite (effet mémoire). Cette reconstruction est irréalisable pour un matériau subissant une calcination en dessus de 600°C [6, 7].

En conséquence, en plus l'adsorption physique à la surface, la fixation du Benzopurpurine 4B est régie par son intercalation entre les feuillets de la phase lamellaire ; cette intercalation apparait le processus principal dominant cette sorption.

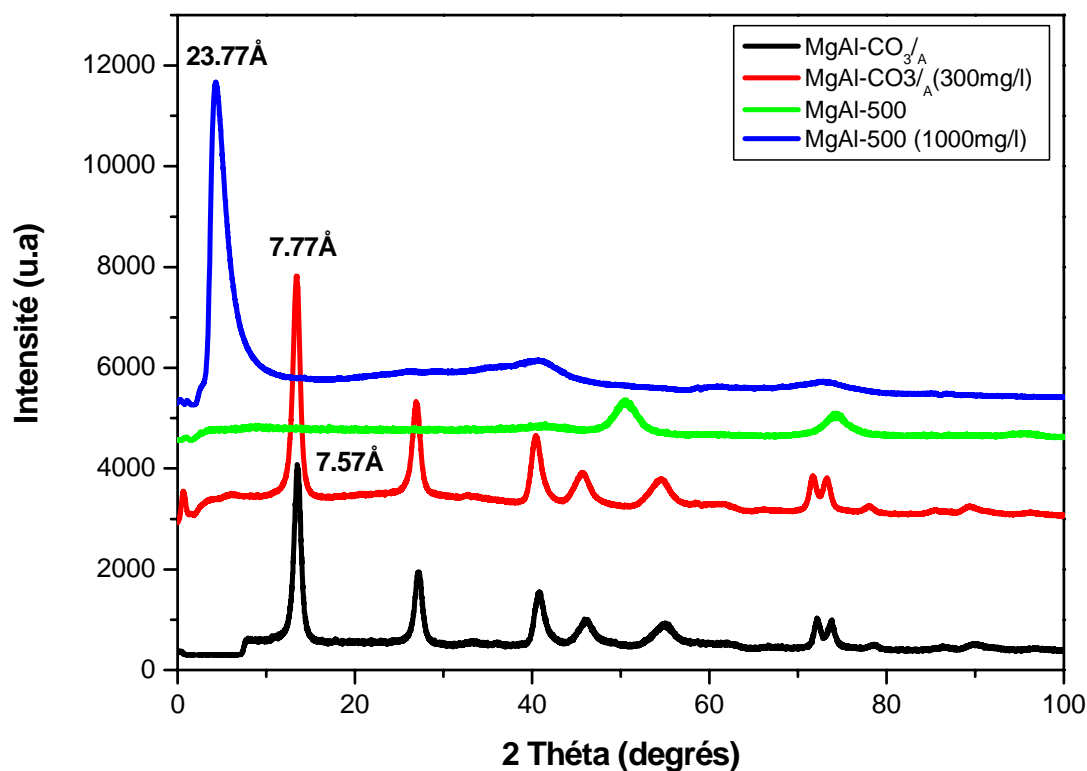


Fig. III.4.1 : Diffractogramme de la phase HDL MgAl-CO₃ et MgAl-500 avant et après adsorption du benzopurpurine4B

III.4.2.2. Pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p

Les diffractogrammes des phases lamellaires CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p avant et après adsorption du Benzopurpurine4B à différentes concentrations initiales sont présentés sur les **Figures. III.4.2** et **Figures. III.4.3**.

On remarque, qu'à faible concentrations de colorant, ces diffractogrammes restent inchangés, donnant des distances interlamellaires presque égales à celles caractérisant les matériaux précurseurs. Cela veut dire que le colorant est adsorbé à la surface externe des deux matériaux sans aucune modification structurale.

Par contre à des concentrations plus élevées, les diffractogrammes des matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p après adsorption, mettent en évidence avec certitude la présence du colorant entre les feuillets par la disparition de la raie 003 caractérisant la présence des acétates entre les feuillets des deux composés et la présence d'une nouvelle raie de diffraction (003) donnant une distance interlamellaire de 23.7Å. Cette valeur est en accord avec celle trouvée pour le matériau MgAl-500 et confirme l'intercalation des ions de colorant entre les feuillets de chaque matériau et leurs échange anionique avec les acétates.

Cependant, à proximité de cette raie une autre raie de diffraction à une distance interlamellaire de 8.28 Å est apparue qui peut être attribuée à des ions carbonates co-intercalés. Cette valeur apparaît légèrement plus élevée que celle observée pour un hydroxyde double lamellaire intercalé par des carbonates $7.57 \leq d \leq 7.8 \text{Å}$ [8, 9], cela est sûrement dû à la présence d'un grand nombre de molécules d'eau intercalée entre les feuillets de chaque matériau au cours de l'adsorption du colorant.

Dans ce cas, on peut dire que les anions acétates ne sont pas seulement échangés par les ions de colorant, mais aussi par des ions carbonates présents dans l'air et dans les solutions de colorant. Ce phénomène n'est pas surprenant, étant donné que les hydroxydes doubles lamellaires ont une grande affinité en vers les carbonates car toutes les expériences d'adsorption sont effectuées à l'air libre. Des résultats similaires ont été trouvés par **Jean-C. Dupin et al, 2004**, en étudiant l'intercalation de l'hydrotalcite MgAl-CO₃ après calcination par le dichlophénac [10], par **Eduardo L. Crepaldi et al, 2002**, en étudiant la sorption du téréphtalate par l'hydrotalcite et son produit calciné [11] et par **F. Bruna et al, 2008**, dans leur étude sur la rétention de l'herbicide terbuthylazine par l'hydrotalcite à base de MgAl. [12].

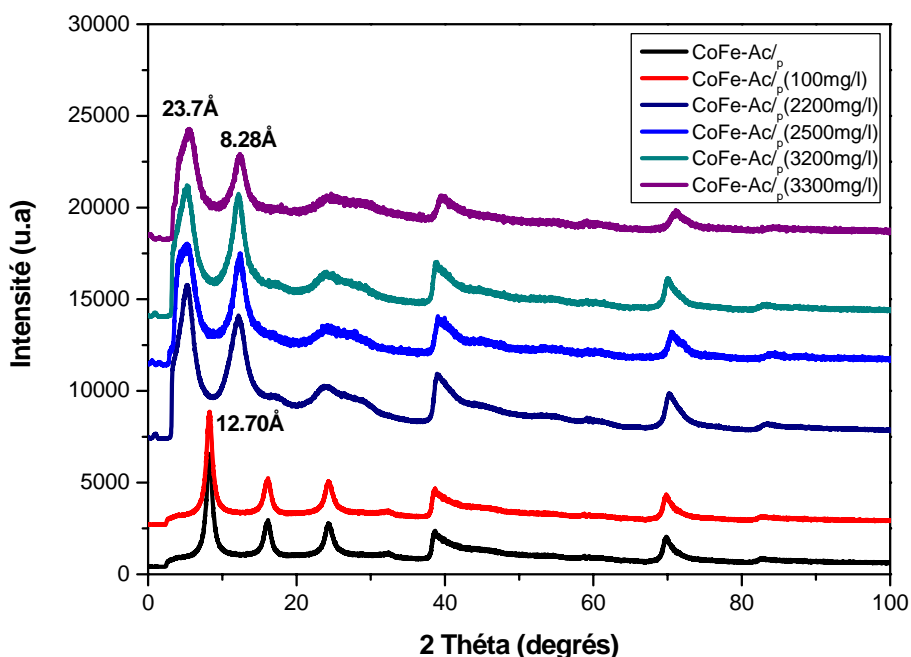


Fig. III.4.2 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/p avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations

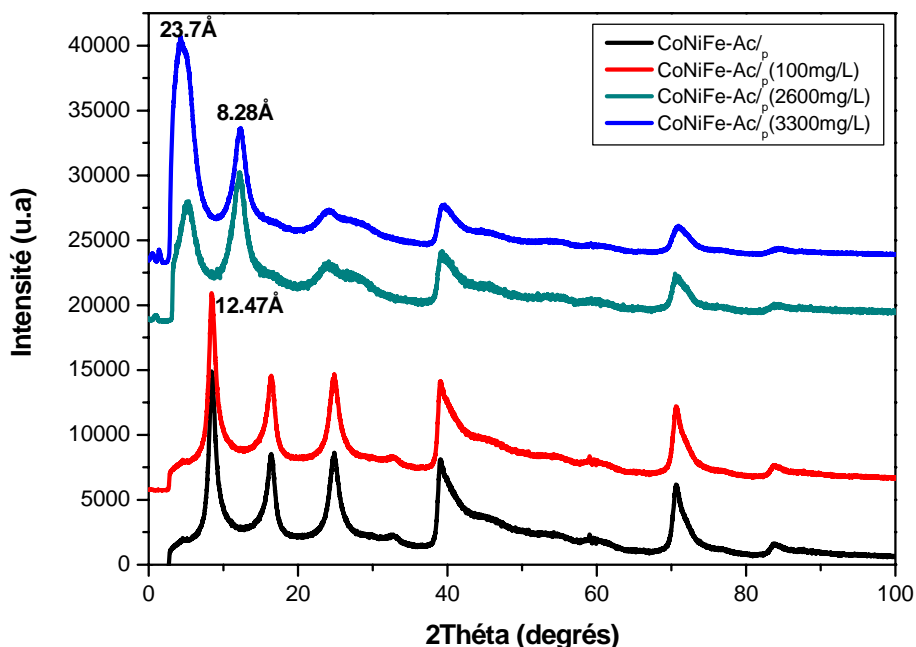


Fig. III.4.3 : Diffractogramme de la phase HDL CoNiFe-Ac/p avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations

III.4.2.3. Pour les matériaux CoFe-Ac/Ec et CoFe-CO₃/A

L'examen des diffractogrammes des matériaux CoFe-Ac/Ec et CoFe-CO₃/A avant et après adsorption à plusieurs concentrations en colorant (voir Fig. III.4.4 et Fig. III.4.5), nous montre aucune différence entre les matériaux précurseurs et ceux après adsorption. On remarque la présence des principale raies 00l caractéristiques d'une phase d'hydroxyde double lamellaire intercalée avec les carbonates ($d_{003}=7.67\text{\AA}$ pour CoFe-Ac/E et $d_{003}=7.57\text{\AA}$ pour CoFe-CO₃/A), cela veut dire que les ions de colorants sont seulement adsorbés à la surface, et aucune intercalation ou échange anionique ne s'est produit entre les feuillets.

Ce phénomène a déjà été rencontré en étudiant la fixation du colorant sur la phase MgAlCO₃, confirmant ainsi que les ions carbonates sont très difficiles à échanger à cause de leur grande affinité envers ce type de matériaux [18-21].

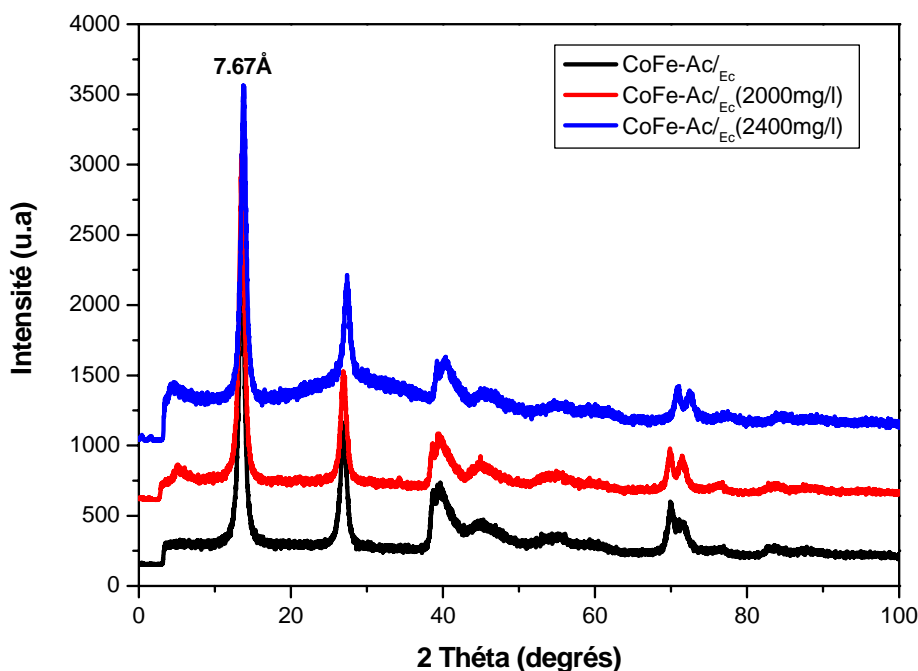


Fig. III.4.4 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/Ec avec les carbonates avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations

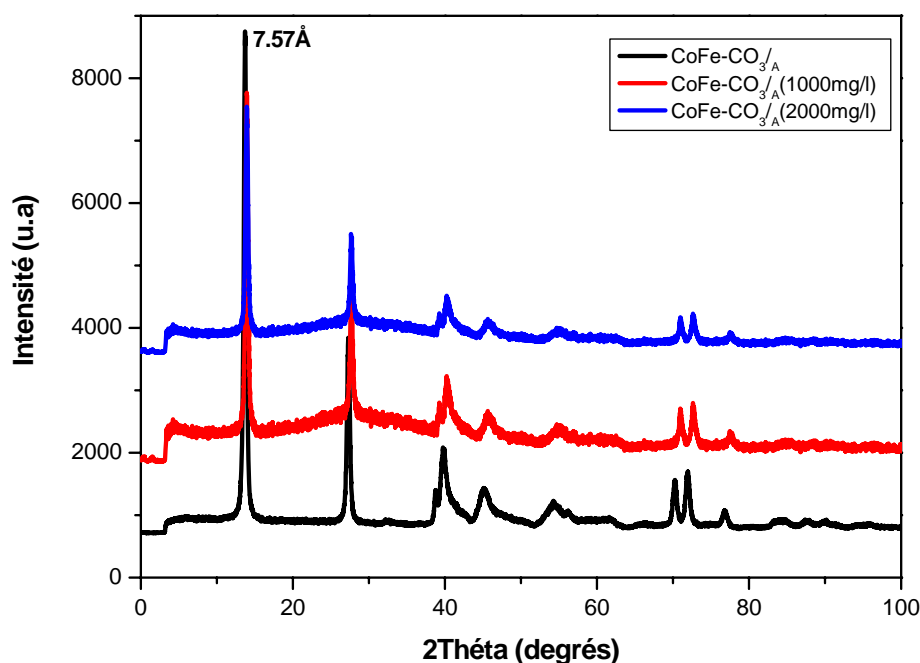


Fig. III.4.5 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-CO_{3/A} avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations

III.4.3. Interprétation des spectres IR

La caractérisation des différentes phases étudiées après adsorption de colorant a été aussi effectuée par spectroscopie IR.

Les résultats des **Figures. III.4.6 - Figures. III.4.10** obtenus pour tous les composés utilisés pour l'adsorption du colorant et après comparaison avec les spectres IR des matériaux de base et celui du Benzopurpurine 4B pure on remarque l'apparition des principales bandes caractérisant le colorant ce qui confirme sa fixation sur ces derniers.

On observe notamment la présence des bandes d'absorption situées entre 1250 et 1000 cm⁻¹ qui sont assignées aux vibrations des groupements SO₃⁻ [22-24], et la bande d'absorption située aux environs de 1600 cm⁻¹ qui caractérise les vibrations de valence des liaisons C-C du cycle aromatique [25]. La présence des ions carbonates co-intercalés dans la structure lamellaire après adsorption du colorant est aussi confirmée par la présence de la bande d'absorption située à 1364cm⁻¹.

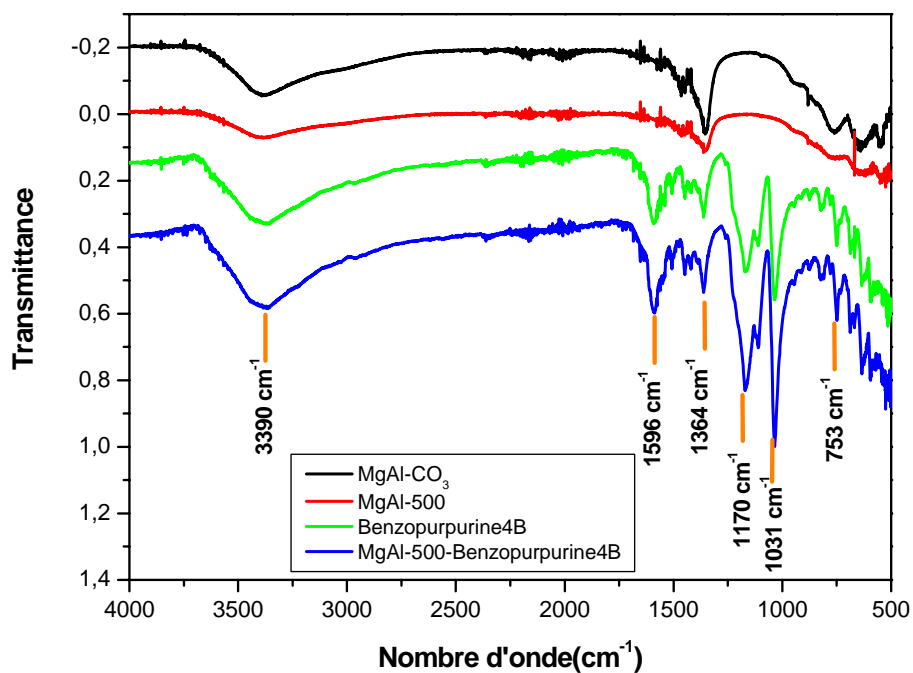


Fig. III.4.6 : Spectre IR pour HDL MgAl-CO₃ et MgAl-500 avant et après adsorption du benzopurpurine4B

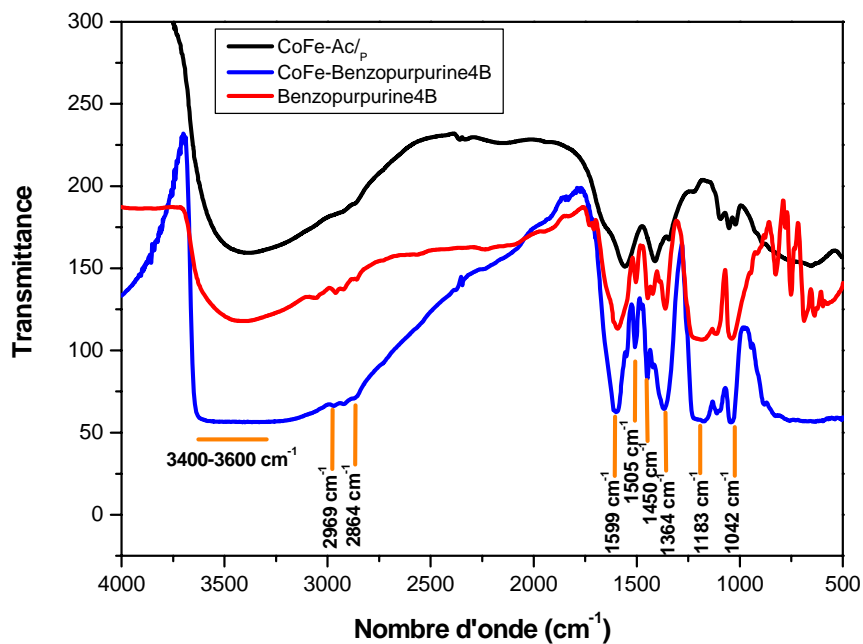


Fig. III.4.7 : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac /p avant et après adsorption du benzopurpurine4B

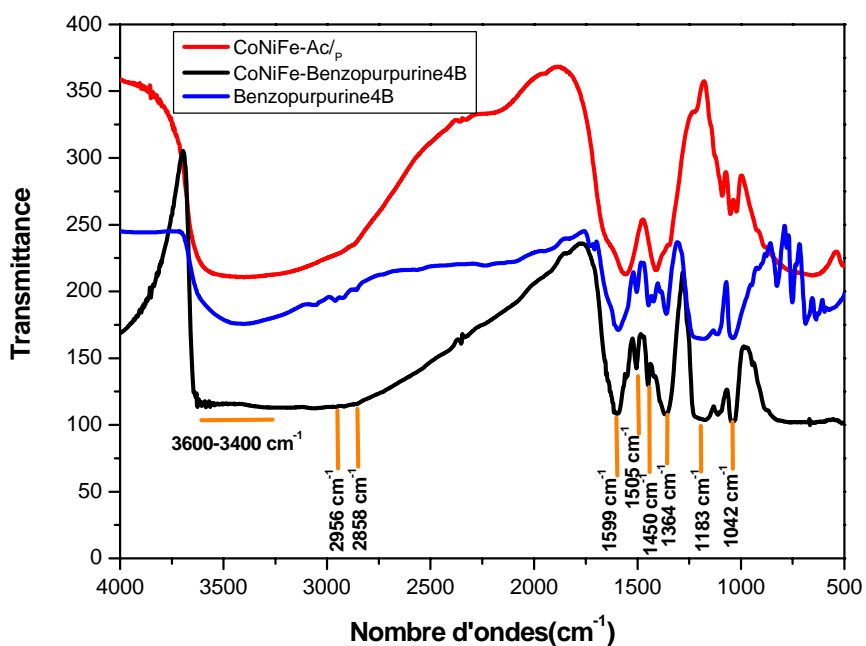


Fig. III.4.8 : Spectre IR pour HDL CoNiFe-Ac /_p avant et après adsorption du benzopurpurine4B

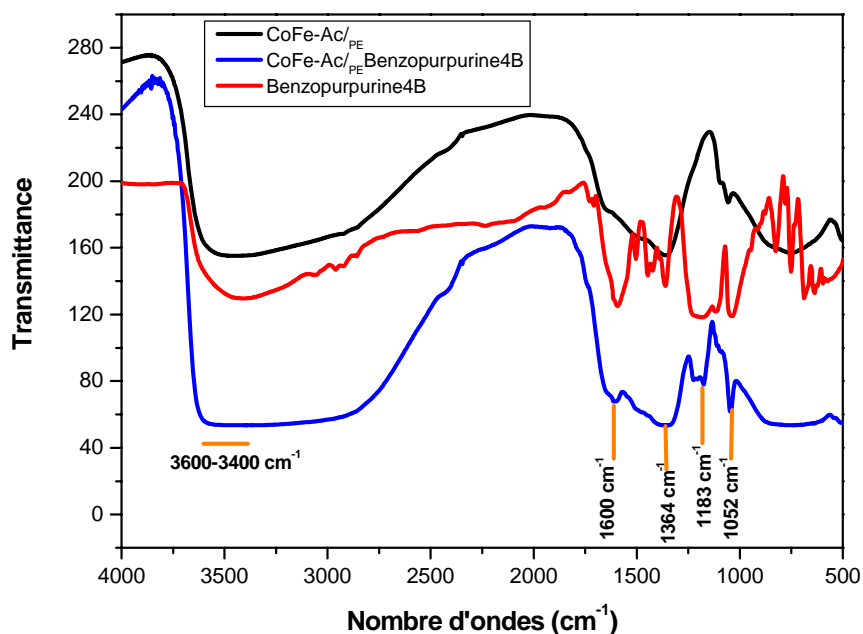


Fig. III.4.9 : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac /_{Ec} avant et après adsorption du benzopurpurine4B

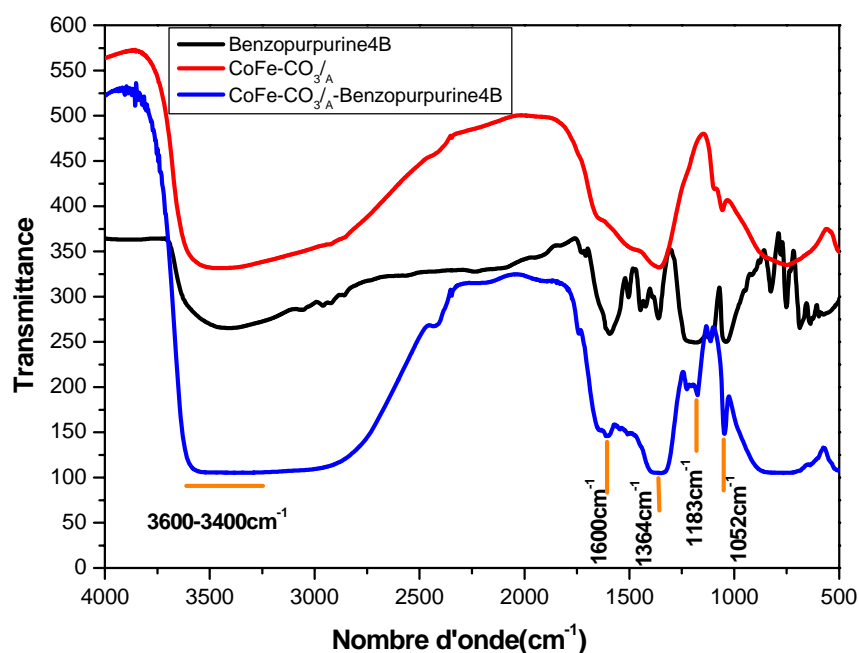


Fig. III.4.10 : Spectre IR pour HDL CoFe-CO_{3/A} avant et après adsorption du benzopurpurine4B

III.4.4. Conclusion

L'ensemble des résultats structuraux (DRX, IR) fournis par cette étude pour les différents matériaux avant et après adsorption, montre que le mécanisme d'adsorption pour les deux matériaux MgAl-CO₃ et MgAl500 est tout à fait différent, le colorant est fixé sur l'hydrotaalcite par une physisorption, par contre pour le produit calciné MgAl500, la fixation s'effectue par un phénomène d'adsorption physique suivie d'une réaction d'intercalation (adsorption chimique) avec une capacité de sorption très élevée par rapport à MgAl-CO₃.

A faibles concentrations de colorant, la fixation du Benzopurpurine4B sur les deux matériaux CoFe-Ac /_p, CoNiFe-Ac /_p se fait par physisorption par contre à des concentrations plus élevées cette fixation est caractérisée par une adsorption physique et une intercalation des ions de colorant par échange anionique avec les ions acétate qui peut être à l'origine d'une chimisorption.

En tenant compte qu'il y a d'autres anions qui sont intercalés entre les feuillets (CO₃ et OH⁻) durant le processus de sorption, on peut dire que l'échange anionique entre le colorant et les

CHAPITRE 4 : Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans composés synthétisés

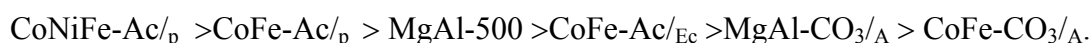
ions acétate n'est pas total, cela est dû à la présence d'un effet de compétition entre les ions de colorant et les carbonates pour s'installer dans l'espace interlamellaire [10, 13-15].

La distance interlamellaire de la phase intermédiaire (intercalée par les carbonates) est un légèrement plus élevée que celles de la littérature [16], suggérant la co-intercalation d'un excès d'ions OH⁻ avec les ions carbonate dans la structure et / ou une modification de l'orientation des carbonates dans l'espace interfoliaire.

Dans notre étude la réaction d'intercalation des matériaux MgAl-500, CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p par le colorant a induit une amorphisation des trois phases échangées, traduite par un élargissement des raies caractérisant les nouvelles phases intercalées avec ce dernier [17], par contre, une conservation de la distance d_{110} est observée, montrant que l'adsorption s'est produite par une réaction d'échange anionique topotactique sans aucun changement de la structure lamellaire

Pour les matériaux CoFe-Ac/Ec et CoFe-CO_{3/A}, l'adsorption du Benzopurpurine4B sur ces deux composés suit un phénomène physique et seul le processus de rétention à la surface est observé (fixation à la surface).

En se basant sur les isothermes d'adsorption et en comparant les taux de fixation du colorant sur les différents matériaux, on peut établir le classement suivant :



Le composé CoNiFe-Ac/p, présente la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres matériaux ($\approx 593\text{mg/g}$). En le comparant avec le composé CoFe-Ac ($\approx 542\text{mg/g}$), on peut interpréter cette différence dans leur taux de fixation à plus fortes concentrations par la différence de leurs surface spécifique ($51\text{m}^2/\text{g}$ pour CoNiFe-Ac/p et $48\text{m}^2/\text{g}$ pour CoFe-Ac/p). De même on remarque que ces deux composés (CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac) présentent un taux de fixation meilleur par rapport à MgAl-500 ($\approx 385\text{mg/g}$). Sachant que dans les trois cas, la fixation se fait par adsorption à la surface et par intercalation, cette différence est sûrement due à l'influence de la méthode de synthèse en milieu polyol sur la modification profonde des propriétés de surface qui a permis aux composés CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/p d'avoir une morphologie en particules nanométrique bien dispersées, ce qui a fait augmenter le pouvoir adsorbant de ces derniers par rapport à MgAl-500 issu du matériau MgAl-CO₃ synthétisé en milieu aqueux.

La même interprétation intervient en comparant la capacité d'adsorption des deux composés CoFe-Ac/Ec ($\approx 156\text{mg/g}$) et CoFe-CO_{3/A} ($\approx 124\text{mg/g}$).

CHAPITRE 4 : Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans composés synthétisés

Pour interpréter l'augmentation de la capacité d'adsorption de la phase MgAl-CO_{3/A} (≈143mg/g) par rapport à la phase CoFe-CO_{3/A} (≈124mg/g), on peut dire que cette différence est probablement due à la grande affinité que possède le système CoFe-CO_{3/A} en vers les anions CO₃ par rapport au système MgAl-CO_{3/A}, lors de l'échange anionique à la surface ou l'un des ions de la solution essaye de déplacer un autre ion de même signe se trouvant à la surface du solide (Adsorption physique due aux interactions électrostatiques).

Cette affinité peut être s'expliquer par la présence des métaux de transition dans la structure CoFe-CO_{3/A}. Ces derniers ont un caractère polaire plus élevé (réact_{Co}²⁺=1.9, réact_{Fe}³⁺= 1.8) par rapport à celui des cations Mg²⁺ et Al³⁺ (réact_{Mg}²⁺= 1.2, réact_{Al}³⁺=1.5). Cette polarité augmente la charge effective dans les feuillets, qui attire fortement les anions CO₃ et qui contraint probablement leur échange.

Si on considère que cette interprétation est juste, on remarque une contradiction en ce qui concerne la comparaison de la capacité de fixation du Benzopurpurine4B sur le matériau CoFe-Ac/_{Ec} (≈156mg/g) par rapport au matériau MgAl-CO_{3/A} (≈143mg/g), cela nous donne une idée sur la capacité de la synthèse en milieu polyol à offrir au matériaux des propriétés de surface nettement meilleure pour être utilisé dans la rétention des polluants par rapport à la synthèse en milieu aqueux.

L'ensemble des résultats fournis par cette étude, montre que les composés MgAl500, CoFe-Ac/_p et CoNiFe-Ac/_p sont plus efficaces pour la fixation des colorants anioniques aux fortes concentrations, par rapport aux matériaux MgAl-CO₃, CoFe-Ac/_{Ec} et CoFe-CO_{3/A} qui ne peuvent être utilisés que pour l'épuration des eaux contenant de faibles quantités de colorant.

A travers cette étude, nous avons aussi réussi à confirmer l'intérêt que présente la méthode de synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol pour l'élaboration des composés qui peuvent être considérés grâce à leur morphologie en particules nanométriques dispersées comme des matériaux assez prometteurs et efficaces en tant qu'adsorbants susceptibles d'être utilisés avec succès pour l'épuration des eaux contenant des quantités importantes de colorant anionique.

Références Bibliographiques

- [1] M.-X. Zhu, Y.-P. Li, M. Xie, H.-Z. Xin, J. Hazard. Mater. B 120 (2005) 163.
- [2] L. Lv, Y. Wang a, M. Wei, J. Cheng, J. Hazard. Mater 152 (2008) 1130–1137.
- [3] M. J. d. Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004) 487–492.
- [4] R. Marangoni, M. Bouhent, C. Taviot-Gue' ho, F. Wypych, F. Leroux, J. Colloid Interface Sci. 333 (2009) 120–127.
- [5] M.Z. Bin Hussein, A. Hj Yahaya, L.M. Ping, Dyes Pigments 63 (2004) 135–140.
- [6] W. T. Reichle. J. Catal, 94 (1985) 547-557.
- [7] P. Bera, M. Rajamathi, M. shegde and P V. Kamath, Bull Mater. Sci, Vol 23, N° 2 (2000) 141-145.
- [8] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, Microp. Mesop. Mater. 47(2001) 275-284.
- [9] M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, A. Hj. Yahaya, A. binti Abd. Aziz, Mater Sci. Eng B88 (2002) 98–102.
- [10] J-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Appl. Clay Sci 27 (2004) 95– 106.
- [11] E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valim., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 103-114.
- [12] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M. A. Ulibarri. Appl. Clay Sci. 42(2008)194-200.
- [13] I. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M.A. Ulibarri, Solid State Ionics, 101 (1997) 729.
- [14] M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives. Appl. Clay Sci 36 (2007) 133–140
- [15] H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J-I. Kadokawa, k. Chiba, Microp Mater 7 (1996)151- 158.
- [16] J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2507.

CHAPITRE 4 : Etude comparative et confirmation du mécanisme d'adsorption et d'intercalation du colorant dans composés synthétisés

- [17] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34(1995)883-892.
- [18] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharya, D.K. Dutta, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 21–34.
- [19] T. Torashi, S. Nagasaki, S. Tanaka, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 17–23.
- [20] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217–226.
- [21] J. Das, B. Sairam Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida. *J. Colloid and Interface Sci* 316 (2007) 216–223
- [22] K. Nakamoto, in: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Wiley, New York, 1997.
- [23] V. Rives and S. Kannan, *J.Mater. Chem*, 10 (2000) 489 – 495.
- [24] M. Khaldi, A. DeRoy, M. Chaouch, and J.P. Besse. *J. Solid state Chem.*130(1997) 66-73.
- [25] V. Prevot, C. Forano, J.P.Besse. *J.Mater. Chem* (2000) (126-132).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution à la recherche menée dans notre laboratoire, concernant l'élaboration de nouveaux composés nano-structurés de type hydroxyde double lamellaire à base de métaux de transition, par une nouvelle méthode dite « hydrolyse forcée en milieu polyol » et leur application dans l'environnement (purification des eaux colorées).

Dans la première partie expérimentale de ce travail, nous avons pu confirmer l'intérêt de cette méthode pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires et mettre en évidence l'importance du contrôle du taux d'hydrolyse et de la température dans l'orientation de la réaction vers la formation de ce type de matériaux.

Grâce à cette méthode, facile et simple à mettre en œuvre, sans ajustement de pH, nous avons élaboré de nouveaux composés lamellaires à base de Co-Fe, Co-Ni-Fe, Zn-Co-Fe et Zn-Ni-Fe intercalés aux anions acétates sans contamination par les anions carbonate, ce que les méthodes de préparation en milieu aqueux ne peuvent éviter.

La caractérisation structurale et morphologique des nouvelles phases préparées a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques d'analyse.

Les diffractogrammes des RX des différentes phases lamellaires synthétisées présentant une grande similitude avec celui des hydroxydes doubles lamellaires, témoignent du caractère turbostratique de ces phases et mettent en évidence les principales réflexions caractéristiques de ces composés avec une distance interlamellaire $d_{003}=12.70$ et 12.47\AA pour les phases CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p et $d_{003}=14.69$ et 13.64\AA pour les phases ZnCoFe-Ac/p et ZnNiFe-Ac/p.

Les analyses par microscopie électronique de ces phases mettent en évidence la morphologie caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires : morphologie en plaquettes pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p et en films froissés et enchevêtrés pour ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p.

La caractérisation IR montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite, Ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires, aux vibrations des

groupements hydroxylés et de connaître les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques.

L'examen des formules chimiques des composés en objet, montre des compositions qui correspondent très bien aux incertitudes analytiques près à un rapport $M^{II}/M^{III} = 3$ prévu par la synthèse pour les matériaux CoFe-Ac/p et CoNiFe-Ac/p.

Par contre des écarts ont été observés entre le dosage et les valeurs calculées pour les phases ZnNiFe-Ac/p et ZnCoFe-Ac/p qui peuvent s'expliquer par la présence d'une gamme plus étendue dans laquelle on peut obtenir ce type de matériaux.

A partir de l'analyse thermique des différents matériaux élaborés, trois étapes de décomposition typique des hydroxydes doubles lamellaires sont distinguées, dont l'évolution thermique est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation (départ d'eau adsorbée et d'eau interlamellaire), à des températures plus élevées commence la déshydroxylation qui aboutit à la destruction de la charpente lamellaire, et à plus hautes températures, les composés lamellaires se décomposent simultanément en oxyde et en spinelles. Cette décomposition est généralement précédée par l'élimination de l'anion interlamellaire.

La mésoporosité de ces matériaux semble être majoritaire, générée par des phénomènes d'agrégation avec des surfaces spécifiques relativement faibles allant de 33 m²/g pour la phase ZnCoFe-Ac/p, jusqu'à 51 m²/g pour la phase ZnNiFe-Ac/p.

Vu que les composés synthétisés, présentent une cristallinité médiocre et un caractère turbostratique qui empêche toute détermination structurale, nous avons trouvé utile de faire appel à d'autres techniques expérimentales comme la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Mössbauer afin de préciser au mieux les principales caractéristiques structurales de ces nouvelles phases lamellaires.

Les résultats obtenus à partir de ces deux analyses, pour les éléments cobalt, nickel et fer, et à partir de l'étude bibliographique établie pour le zinc, on peut dire que les cations cobalt, nickel, zinc se trouvent en coordinence octaédrique sous leur forme bivalente (Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) et le fer sous sa forme trivalente (Fe⁺³), conformément à une structure de type hydrotalcite.

Concernant la réaction d'échange anionique entre les acétates et les anions carbonatés à partir de la phase modèle CoFe-Ac, toutes les méthodes d'analyse physico-chimiques (DRX, IR, ATD/ATG et analyse chimique) effectuées sur le matériau CoFe-Ac/Ec échangé et par comparaison avec une phase lamellaire à base de CoFeCO₃²⁻/A synthétisée en milieu aqueux, montrent qu'il s'agit d'une phase d'hydroxyde double lamellaire présentant un désordre

turbostratique, avec une nouvelle distance interlamellaire $d_{003} = 7.67\text{\AA}$ qui correspond parfaitement à la présence des anions carbonates et des molécules d'eau dans le domaine interfeuillelet.

Grâce à cette étude, l'aptitude à l'échange anionique des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés a été vérifiée en impliquant d'importantes variations de la distance interlamellaire sans affectation de la structure des feuillet.

Actuellement les hydroxydes doubles lamellaires sont largement étudiés pour l'élimination des polluants chimiques, grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques ou inorganiques.

Pour cette raison, l'objectif principal de la troisième partie de notre travail était de tester les capacités de fixation des hydroxydes doubles lamellaires vis à vis d'un colorant textile modèle qui est la Benzopurpurine4B.

Pour ce faire, notre choix s'est porté sur l'utilisation des quatre composés CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , $\text{CoFe-CO}_3/\text{Ec}$ et $\text{CoFe-CO}_3/\text{A}$.

Dans le but d'étudier d'avantage le processus d'adsorption de notre colorant sur les matériaux choisis, une étude de comparaison avec une phase connue par ses applications dans le domaine de l'environnement MgAl-CO_3^{2-} synthétisée en milieu aqueux et son produit de calcination MgAl-500 a été établie.

Les résultats de cette étude montrent que la fixation du colorant sur les différents matériaux se fait selon deux processus majeurs :

1- adsorption physique à la surface pour les matériaux $\text{CoFe-CO}_3/\text{Ec}$, $\text{CoFe-CO}_3/\text{A}$, et MgAl-CO_3^{2-} dont la meilleure capacité d'adsorption est observée pour la phase $\text{CoFe-CO}_3/\text{Ec}$

2- adsorption physique à la surface suivie d'un effet chimique (par intercalation) pour les matériaux CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p et MgAl-500 dont la meilleure capacité d'adsorption est remarquée pour la phase CoNiFe-Ac/p . Ces résultats sont confirmés par l'étude thermodynamique et les analyses structurales (DRX et IR) des différents adsorbants avant et après fixation du colorant.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimique (temps de contact, pH, température et concentration) pour la fixation de la benzopurpurine4B sur les différents matériaux a révélé les résultats suivants :

L'étude cinétique a montré que les temps d'équilibre de fixation du colorant sont variables en fonction du matériau utilisé, et la cinétique la plus rapide est observée pour l'hydroxyde double lamellaire à base de CoFe-Ac/p .

La modélisation des données cinétiques a révélé que le modèle d'ordre 2 est le meilleur pour décrire la cinétique d'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les particules des différents matériaux synthétisés, sauf que dans le cas du composé MgAl-500, l'adsorption peut être aussi régie par la diffusion intraparticulaire.

Le pH n'a pas d'influence remarquable pour la phase MgAl-500 à des valeurs entre 7 et 9, par contre à de fortes concentrations, une diminution de la quantité de colorant fixée sur tous les matériaux est observée à pH=12.

Une augmentation du pouvoir adsorbant est observée lorsque le pH diminue de 12 à 9 puis à 7 pour les matériaux CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-Ac/Ec, CoFe-CO₃/A et MgAl-CO₃/A.

Dans tous les cas et aux faibles concentrations de colorant, la température n'a pas d'effet sur le phénomène d'adsorption, par contre, un effet endothermique apparaît aux fortes concentrations dans la plage de températures considérées.

Les courbes expérimentales des isothermes d'adsorption sont de type L, et les paramètres d'adsorption relatifs aux isothermes théoriques de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch, Dubinin Radushkevich (D-R) et Redlich-Peterson (R-P) ont été déterminés, mettant en valeur une bonne corrélation des données expérimentales à l'équilibre avec le modèle de Langmuir, Redlich-Peterson et Toth, dans les conditions opératoires utilisées.

Par ailleurs, le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que les systèmes d'adsorption étudiés sont favorables, endothermiques et spontanés.

En comparant les résultats d'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux élaborés, la quantité de colorant fixée se fait dans l'ordre suivant :

CoNiFe-Ac/p > CoFe-Ac/p > MgAl-500 > CoFe-Ac/Ec > MgAl-CO₃/A, > CoFe-CO₃/A

En définitive, et compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude, la méthode d'hydrolyse forcée en milieu polyol, constitue une voie originale, facile à mettre en œuvre, pour l'élaboration des hydroxydes double lamellaires à base de métaux de transition exempts de contamination par les carbonates, de morphologie contrôlée et de taille nanométrique présentant un faible taux d'agglomération, avec un espace interfoliaire plus grand, une surface d'échange plus importante, et par conséquent une bonne dispersion de particules et un meilleur pouvoir adsorbant. Ces caractéristiques confèrent à ces matériaux un intérêt majeur dans la rétention des polluants contenus dans les effluents industriels.

ANNEXES

ANNEXE I

Techniques expérimentales

Introduction

La caractérisation structurale et morphologique de nos matériaux à nécessiter l'utilisation de plusieurs méthodes physico-chimiques : Diffraction des rayons X, Microscopie électronique (MEB, MET), Spectroscopie Infra-rouge, Analyse chimique, Analyse thermogravimétrique (ATG, ATD), Analyse volumétrique (Modèle BET), Spectroscopie UV-visible, Spectroscopie Mössbauer.

1. Diffraction des Rayons X

La diffraction X sur poudre permet de vérifier la pureté des phases préparées et de remonter à leurs caractéristiques structurales (dimensionnalité, état de désordre, paramètres de maille,.....). le calcul de la taille des cristallites L, a été entrepris en utilisant la relation de Scherrer : $L = K \cdot \lambda / \Delta' \cdot \cos\theta$, avec $\Delta' = (B^2 - b^2)^{1/2}$

K : constante de forme (K a été choisie égale à 0.9

λ : longueur d'onde du tube de rayon X ($\lambda_{Co\alpha 1} = 1.7889 \text{ \AA}$, $\lambda_{Cu\alpha 1} = 1.5404 \text{ \AA}$).

θ : angle de diffraction de la raie considérée (radian).

B : largeur à mi-hauteur de la raie considérée (radian).

b : élargissement instrumental de la raie considérée (radian).

- **Appareillage** : Les diagrammes de diffraction X à température ambiante ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque Inel équipé d'un tube à anticathode de cobalt et d'un monochromateur ($\lambda_{Co\alpha 1} = 1,7889 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire compris entre 2 et 80° en 2 θ avec un temps de comptage de 17 secondes pour un pas de 0,03°.

- **Préparation des échantillons** : Les échantillons sont dispersés dans de l'éthanol puis déposés sur une lamelle en verre (Siemens). Après évaporation de l'éthanol, une couche très fine de poudre est obtenue.

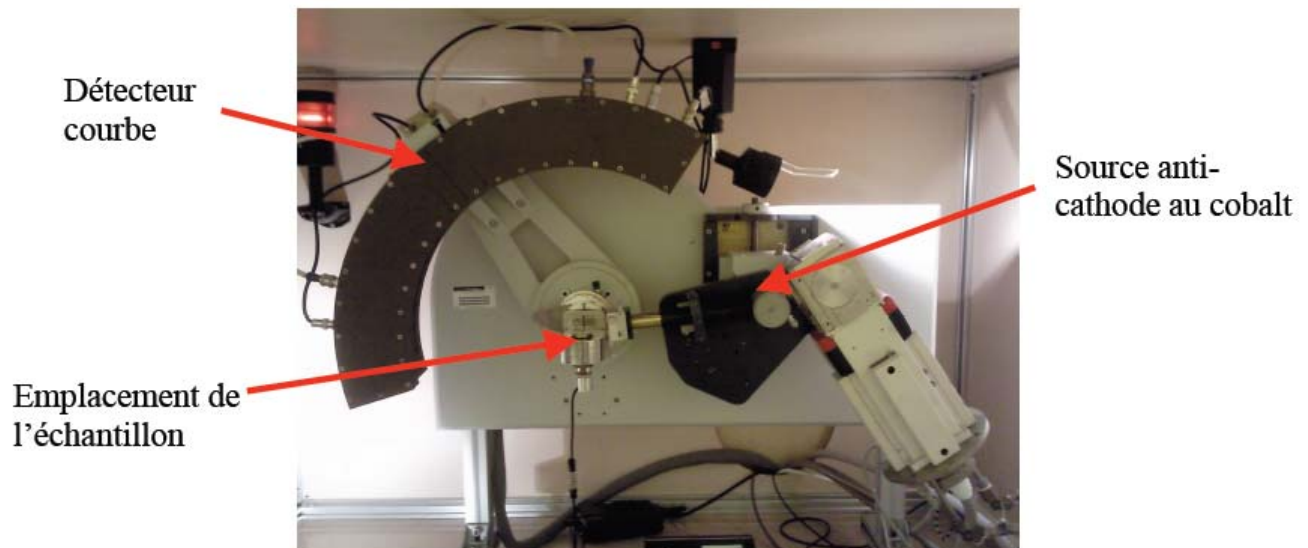


Fig. 1. Appareil de diffraction à rayons X de marque Inel constitué d'un détecteur courbe.

2. Microscopie Electronique

2. 1. Microscopie Electronique à balayage

L'échantillon est balayé par une sonde électronique, qui est produite par un système comprenant un canon à électron, une tension accélératrice et un jeu de lentilles pour focaliser le faisceau.

- **Appareillage** : Les photographies ont été réalisées avec un microscope LEICA STEREOSCAN 440, le diamètre de la sonde est de 50 Å. Les clichés sont obtenus avec une tension accélératrice de 20 Kev et un courant de 100 pA. Le filament est en tungstène et le vide est de 10^{-5} torrs.

- **Préparation des échantillons** : Les échantillons sont déposés sur des porte-échantillons en aluminium. Les composés isolants ou faiblement conducteurs sont métallisés à l'or.

2. 2. Microscopie Electronique en Transmission

La Microscopie Electronique en Transmission est une méthode de caractérisation structurale des particules à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés (sphères, bâtonnets, plaquettes, ...).

2.2.1. Mode image

Le mode image est lui-même constitué de deux modes différents qui sont le mode image en champ clair et en champ sombre. C'est la nature du faisceau sélectionné à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire qui différencie ces deux types d'image. S'il s'agit du faisceau directement transmis, on obtient une image en champ clair, mode le plus couramment utilisé pour

l'observation morphologique de matériaux. Dans ce mode de fonctionnement, aucun des faisceaux diffractés ne participe à la formation de l'image projetée sur l'écran. Le contraste obtenu est donc constitué uniquement des faisceaux transmis. A l'opposé, une image dite en champ sombre est réalisée en sélectionnant l'un des faisceaux diffractés voulu. De ce fait, l'image éclairée en champ sombre est reliée directement au faisceau sélectionné, donc aux plans diffractés. Cette technique est souvent utilisée pour détecter ou mettre en évidence les détails d'une microstructure ciblée. Toutefois, l'obtention d'une image en champ sombre n'est pas chose facile, notamment quand la contribution à la diffraction électronique de la partie intéressante est d'intensité faible.

2.2.2. Mode diffraction

Ce mode est utilisé pour la caractérisation d'un matériau, il révèle des informations sur la structure ainsi que la qualité cristalline de l'échantillon à l'échelle locale.

La symétrie et la forme d'un diagramme de diffraction électronique reflètent la nature de l'objet diffractant (**Figure 3**).

Si l'objet est monocristallin, le diagramme est un ensemble de taches ponctuelles régulièrement espacées ; chaque tache correspond à une famille de plans (hkl) diffractant (**Figure 3(a)**).

Si l'objet est polycristallin non texturé, les plans en position de Bragg sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. Les taches forment alors un continuum qui fait apparaître un ensemble d'anneaux concentriques sur l'écran (**Figure 3. (b)**).

Enfin si l'objet est amorphe, il n'y a plus de phénomène de diffraction. Les électrons sont émis dans toutes les directions et l'on obtient un diagramme d'anneaux diffus et épais (**Figure 3. (c)**).

- **Appareillage** : l'observation des particules et les clichés de diffraction électronique ont été réalisés avec un microscope électronique à transmission JOEL JEM 100CX II avec un filament de tungstène sous une tension accélératrice de 100 Kev.

- **Préparation des échantillons** : les échantillons sous forme de poudre sont dispersés dans l'éthanol. Dans ce cas une goutte est déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane fine amorphe de carbone.



Fig. 2. Microscope Electronique en Transmission et la Diffraction Electronique

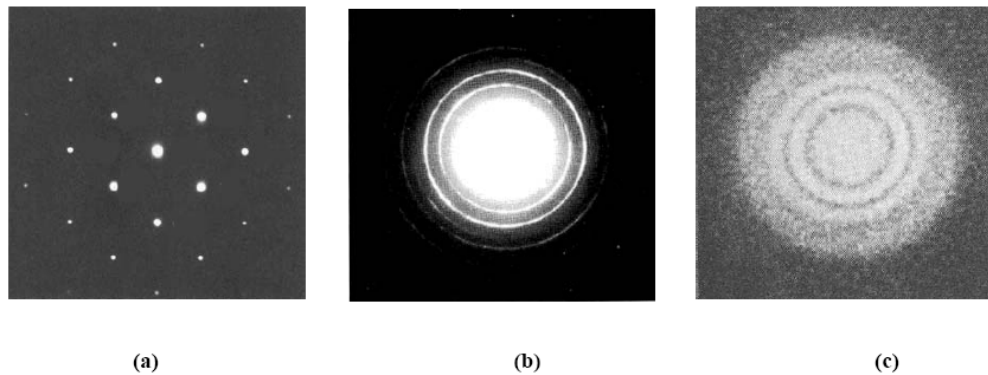


Fig. 3 Différents diagrammes électroniques selon la nature du matériau observé.

3. Spectroscopie Infrarouge

Cette technique permet de détecter la nature des anions présents ainsi que leur mode de coordination et la présence d'éventuels composés organiques (polyol, ions acétates,...).

- **Appareillage** : Les mesures ont été effectuées en transmission à température ambiante sur un spectromètre à transformée de Fourier de type **PERKIN ELMER 1750** dans un domaine de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} .

- **Préparation des échantillons** : Les échantillons ont été dispersés dans du KBr (1mg de produit avec 100 mg de KBr) puis pastillés sous une pression d'environ 200 Kg.cm⁻².

4. Analyses chimiques

La quantification des différents éléments chimiques nous a permis de proposer une formulation chimique exacte de tous les composés synthétisés.

Le dosage des différents éléments constituant les matériaux synthétisés a été effectué au niveau du centre national de la recherche scientifique, au service central d'analyse à SOLAIZE (France)

5. Analyses thermiques (ATD/ATG)

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) permettent de suivre l'évolution massique et thermique (état physico-chimique : décomposition, oxydation, changement de phase,...) de l'échantillon en fonction de la température.

- **Appareillage** : Les mesures ATG et ATD ont été effectuées sur une thermobalance **SETARAM TG92-12**, équipée pour réaliser ces deux mesures simultanément. La vitesse de montée en température a été fixée à 5 °C.mn⁻¹, la température de consigne à 800 °C et l'atmosphère choisie est l'argon.

- **Préparation des échantillons** : Une masse de l'échantillon d'environ 20 mg est pesée préalablement dans un creuset en alumine. Le four est purgé avant le démarrage de l'expérience.

6. Analyse volumétrique (Modèle BET)

Les mesures d'adsorption – désorption d'azote par la méthode BET, ont été réalisées sur un **SORTOMATIC 1900 de FIONS Instrument**. Avant traitement, les échantillons (quantité voisine de 400 mg) sont dégazés pendant 24 heures sous un vide de 10⁻² torr environ, à 100°C des injections d'azote sont réalisées pas à pas de façon automatique. Leur volume est déterminé à partir de la densité de chaque composé.

7. Spectroscopie UV-Visible en phase solide et liquide

7. 1. En phase solide

En phase solide, cette technique permet de déterminer la coordinence et le degré d'oxydation des cations nickel et cobalt. Son principe repose sur la comparaison entre la lumière diffusée par l'échantillon et celle diffusée par une substance de référence (ici du polytétrafluoroéthylène ou PTFE). L'appareil mesure l'absorbance apparente égale à $\log R_0/R$,

Où R_0 est le pouvoir réflecteur de la référence et R celui de l'échantillon.

- **Appareillage** : Les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés sur un spectromètre CARY VARIAN 5E, équipé d'une sphère d'intégration revêtue de polytetrafluoroéthylène (PTFE). Le domaine spectral se situe entre 190 et 2500 nm. Avant chaque mesure une ligne de base est enregistrée en utilisant comme référence le PTFE.

- Préparation des échantillons

Au cours de l'enregistrement des spectres, les échantillons sont déposés sur des plaques en Téflon (PTFE) comportant une cavité de quelques millimètres d'épaisseur. Ils sont maintenus en place par une fenêtre en quartz.

7. 2. En phase liquide

En phase liquide, le dosage des solutions de colorant en UV-Visible après adsorption a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV - Visible Lambda 2S Perkin- Elmer à $\lambda_{\max} = 498\text{nm}$

7. Spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonante de rayonnement gamma par le noyau de l'élément chimique étudié. Le noyau interagit avec les champs électrique et magnétique créés par son environnement. Les niveaux nucléaires sont donc perturbés (levée de dégénérescence partielle ou totale) et des transitions entre les sous-niveaux des états fondamental et excité sont induites.

Elle permet ainsi de distinguer précisément et de quantifier les différents types de fer selon la nature de leur environnement et de leur état de valence, à partir des paramètres hyperfins : **(1)** le déplacement isomérique ou chimique (**δ en mm/s**) qui mesure le déplacement de l'énergie de la raie par rapport à l'énergie E_0 et qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants (**voir Fig. 3**) ; **(2)** la séparation ou l'éclatement quadripolaire (**Δ en mm/s**) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnants (**voir Fig. 4**)

- **Appareillage** : Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant les radiations γ d'une source $^{57}\text{Co/Rh}$ et affinés par la méthode de moindres carrés, sur la base de raies Lorentziennes, et Les déplacements isomériques (δ) sont exprimés par rapport à la référence $\alpha\text{-Fe}$ à 300k.

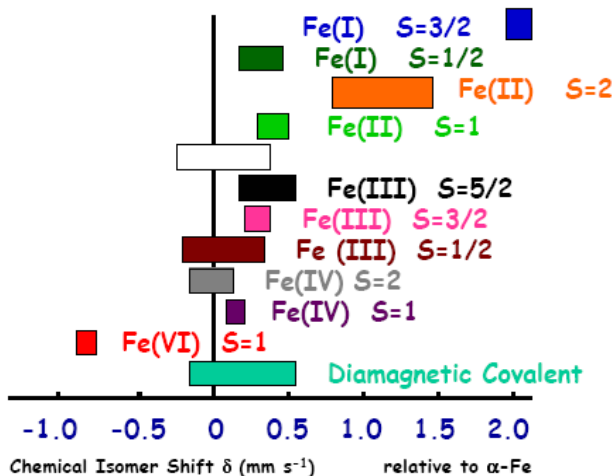


Fig. 3 : Valeurs des déplacements isomériques pour le fer selon le degré d'oxydation et l'état de spin

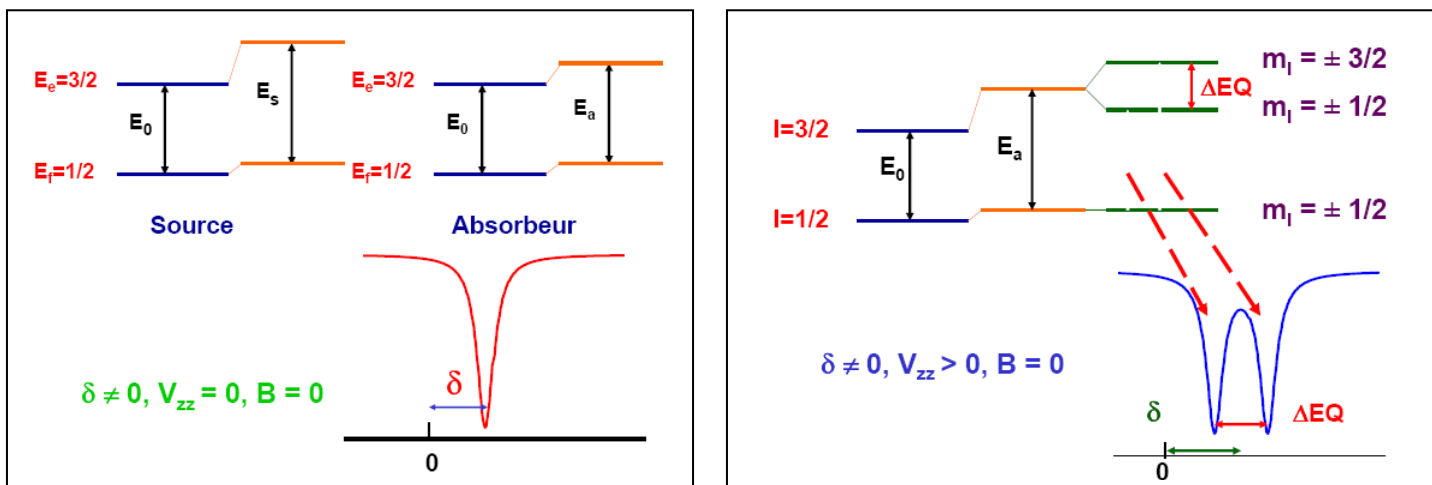


Fig. 4 : mesure de Déplacement isomérique (δ en mm/s) et de l'éclatement quadripolaire (Δ en mm/s)

ANNEXE II

Dosage du colorant Benzopurpurine4B

Dosage du colorant Benzopurpurine4B

- Mode opératoire

Des solutions de 50 ml de colorant à des concentrations différentes sont dosées par UV-Visible à $\lambda_{\max} = 498$.

Les résultats sont résumés dans le Tableau ci-dessous

Ci(mg/l)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Abs	0	0.341	0.68	1.013	1.334	1.67	1.992	2.333	2.635

Ci : concentration initiale

Abs : Absorbance

Courbe d'étalonnage du Benzopurpurine4B : $C = 0.033 \cdot \text{Abs} + 0.0133$

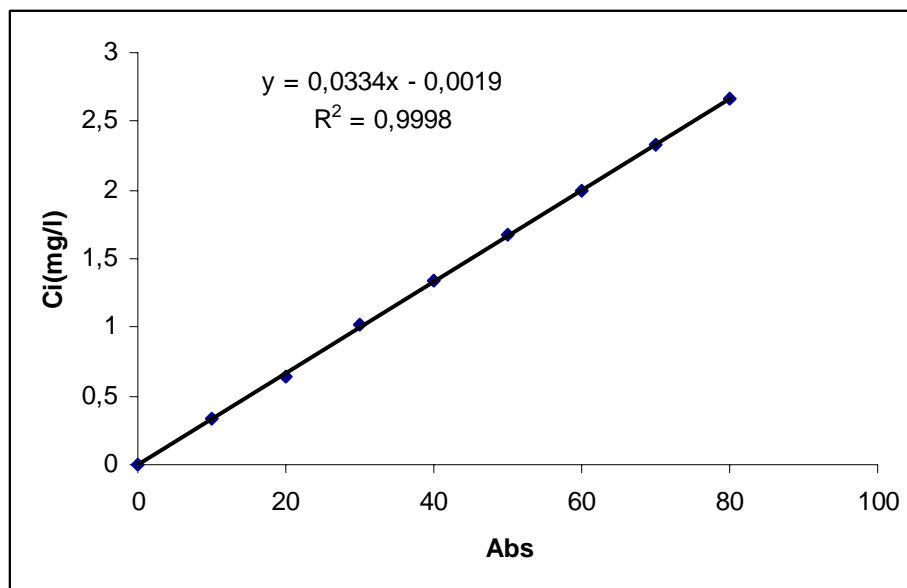


Fig. 5 : Courbe d'étalonnage pour le Benzopurpurine4B

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

Fig. I.2: Représentation schématique de l'Hydrotalcite

Fig. I.3: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet

Figure. I.4 : Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire

Fig. I.5 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires

Fig. I. 6 : Les différents domaines d'application des HDLs

Fig. I. 7 : Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires

Fig. I.8 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

Fig.1.9 : Microscopie électronique de $\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}$ préparé par **a)** CuO/CrCl_3 hydrolyse induite et **b)** coprécipitation et $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ préparé par **c)** coprécipitation et **d)** la méthode urée

Fig. II.1.1 : Les différents polyols les plus utilisés.

Fig. II.1.2 : Substitution de deux groupes alcoolates simples par des groupes glycolases chélates.

Fig. II.1.3 : Observations au Microscope Electronique à Transmission (MET) (a) de particules métalliques, (b) d'oxydes et (c) d'hydroxydes lamellaires.

Fig. II.1.4 : Dispositif expérimental de la synthèse en milieu polyol des hydroxydes doubles lamellaire

Fig. II.1.5 : Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/p

Fig. II.1.6 : Diffractogramme de la phase HDL CoNiFe-Ac/p

Fig. II.1.7 : Diffractogramme de la phase HDL ZnNiFe-Ac/p

Fig. II.1.8 : Diffractogramme de la phase HDL ZnCoFe-Ac/p

Fig. II.1.9: (a) Images MET de CoFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de CoFe-Ac/p

Fig. II.1.10: (a) Images MET de CoNiFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de CoNiFe-Ac/p

Fig. II.1.11: (a) Images MET de ZnNiFe-Ac/p , (b) Diffraction électronique de ZnNiFe-Ac/p

- Fig. II.1.12:**(a)Images MET de ZnCoFe-Ac/p, (b) Diffraction électronique de ZnCoFe-Ac/p
- Fig. II.1.13:**Images MEB des LDHs (a) CoFe-Ac/p, (b) CoNiFe-Ac/p, (c) ZnNiFe-Ac/p, (d) ZnCoFe-Ac/p.
- Fig. II.1.14** : Règle de Nakamoto reliant la valeur de $\Delta\nu$ et le mode de coordination des anions acétates
- Fig. II.1.15** : Spectre IR de la phase lamellaire CoFe-Ac/p
- Fig. II.1.16** : Spectre IR de la phase lamellaire CoNiFe-Ac/p
- Fig. II.1.17** : Spectre IR de la phase lamellaire ZnNiFe-Ac/p
- Fig. II.1.18** : Spectre IR de la phase lamellaire ZnCoFe-Ac/p
- Fig. II.1.19** : TG/DTA pour HDL CoFe-Ac/p
- Fig. II.1.20** : TG/DTA pour HDL CoNiFe-Ac/p
- Fig. II.1.21**: TG/DTA pour HDL ZnNiFe-Ac/p
- Fig. II.1.22** : TG/DTA pour HDL ZnCoFe-Ac/p
- Fig. II.1.23** : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL CoFe-Ac/p
- Fig. II.1.24** : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL CoNiFe-Ac/p
- Fig. II.1.25** : Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL ZnCoFe-Ac/p
- Fig. II.1.26**: Isotherme d'adsorption – désorption d'azote pour HDL ZnNiFe-Ac/p
- Fig. II.2. 1:** Diagramme énergétique du Nickel (II) en site octaédrique
- Fig. II.2. 2:** Diagramme énergétique du Cobalt (II) en site octaédrique
- Fig. II.2. 3:**Spectre d'absorption UV-Visible de (a) CoFe-Ac/p, (b) CoNiFe-Ac/p, (c) ZnNiFe-Ac/p, (d) ZnCoFe-Ac/p HDLs
- Fig. II.2. 4:** Spectres Mössbauer pour HDL CoFe-Ac/p
- Fig. II.2. 5:** Spectres Mössbauer pour HDL CoNiFe-Ac/p
- Fig. II.2. 6:** Spectres Mössbauer pour HDL ZnNiFe-Ac/p
- Fig. II.2. 7:** Spectres Mössbauer pour HDL ZnCoFe-Ac/p
- Fig. II.3.1** : Spectre DRX pour HDL CoFe-Ac/p avant et après échange avec les carbonates
- Fig. II.3.2** : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac/p avant et après échange avec les carbonates
- Fig. II.3.3** : TG/DTA pour (a)CoFe-Ac/p échangé aux carbonates (b) CoFe-CO₃²⁻/A (phase de référence)
- Fig. III.1.1** : Interactions de surface ou interlamellaires pour les phases HDLs (H : Liaison hydrogène, E+ : Attraction électrostatique, E- : Répulsion électrostatique)
- Fig. III.1.2** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.
- Fig. III.2.1** : Diffractogramme de la phase Mg-Al-CO₃⁻²

- Fig. III.2.2 :** Diffractogramme de la phase Mg-Al-500
- Fig. III.2.3:** Image MEB pour Mg-Al-CO₃²⁻
- Fig. III.2.4:** Image MET pour Mg-Al-CO₃²⁻
- Fig. III.2.5:** Image MEB pour Mg-Al-500
- Fig. III.2.6 :** Spectre IR de (a) l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻, (b) Mg-Al-500
- Fig. III.3.1 :** Structure développée du colorant Benzopurpurine 4B
- Fig. III.3.2 :** cinétique de l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents matériaux synthétisés
- Fig. III.3.3 :** L'eau après (a) et avant (b) adsorption par MgAl-500(1g/l), MgAl-CO₃ (300mg/l)
- Fig. III.3.4 :** Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différents matériaux synthétisés
- Fig. III.3.5 :** Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différents matériaux synthétisés
- Fig. III.3.6 :** Modèle d'Elovitch pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur les différentes phases synthétisées
- Fig. III.3.7:** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac /_p
- Fig. III.3.8:** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500
- Fig. III.3.9:** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe- Ac/_p
- Fig. III.3.10:** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/_{Ec}
- Fig. III.3.11:** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAlCO₃
- Fig. III.3.12 :** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFeCO₃/_A
- Fig. III.3.13 :** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/_p
- Fig. III.3.14 :** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500
- Fig. III.3.15 :** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe-Ac/_p
- Fig. III.3.16 :** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/_{Ec}
- Fig. III.3.17:** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-CO₃/_A
- Fig. III.3.18:** Effet du pH sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-CO₃/_A
- Fig. III.3.19:** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/_p

- Fig. III.3.20:** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAl-500
- Fig. III.3.21 :** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoNiFe-Ac/p
- Fig. III.3.22:** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFe-Ac/Ec
- Fig. III.3.23 :** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur MgAlCO₃/A
- Fig. III.3.24 :** Effet de la température sur l'adsorption du benzopurpurine4B sur CoFeCO₃/A
- Fig. III.3.25 :** Détermination du coefficient de distribution pour la fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux
- Fig. III.3.26 :** Isothermes d'adsorption du Benzopurpurine 4B par les différents HDLs synthétisés
- Fig. III.3.27 :** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.28 :** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.29 :** Isothermes de Temkin pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.30 :** Isothermes d'Elovitch pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.31 :** Isothermes de Dubinin - Radushkevich (D-R) pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.32 :** Isothermes de Redlich-Peterson (R-P) pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.3.33 :** Isothermes de Toth pour l'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents HDLs synthétisés.
- Fig. III.4.1 :** Diffractogramme de la phase HDL MgAl-CO₃ et MgAl-500 avant et après adsorption du benzopurpurine4B
- Fig. III.4.2 :** Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/p avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations
- Fig. III.4.3 :** Diffractogramme de la phase HDL CoNiFe-Ac/p avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations
- Fig. III.4.4 :** Diffractogramme de la phase HDL CoFe-Ac/Ec avec les carbonates avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations
- Fig. III.4.5 :** Diffractogramme de la phase HDL CoFe-CO₃/A avant et après adsorption du benzopurpurine4B à différentes concentrations

Fig. III.4.6 : Spectre IR pour HDL MgAl-CO₃ et MgAl-500 avant et après adsorption du benzopurpurine4B

Fig. III.4.7 : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac /_p avant et après adsorption du benzopurpurine4B

Fig. III.4.8 : Spectre IR pour HDL CoNiFe-Ac /_p avant et après adsorption du benzopurpurine4B

Fig. III.4.9 : Spectre IR pour HDL CoFe-Ac /_{Ec} avant et après adsorption du benzopurpurine4B

Fig. III.4.10 : Spectre IR pour HDL CoFe-CO₃ /_A avant et après adsorption du benzopurpurine4B

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. I.1 : couples métalliques M^{2+}/M^{3+}

Tableau. I.2 : influence du rapport molaire R pour la formation des HDLs

Tableau. I.3 : Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs

Tableau. II.1.1 : Caractéristiques physico-chimiques de quelques polyols et de l'eau.

Tableau. II.1.2: Paramètres de maille et taille des cristallites pour les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

Tableau. II.1.3 : Analyse et formules chimiques des composés synthétisés

Tableau. II.1.4 : Paramètre BET des quatre matériaux

Tableau. II.2.1. Attribution des bandes UV-Visible des différentes phases synthétisées

Tableau. II.2.2 : les paramètres hyperfins δ et Δ en mm/s des différentes phases synthétisées.

Tableau. II.3.1 : Evolution des paramètres de maille

Tableau. II.3.2 : Analyse chimique du composé échangé CoFe-Ac/Ec

Tableau. III.3.1 : temps optimums de fixation du Benzopurpurine 4B sur les différents matériaux

Tableau. III.3.2 : Les paramètres cinétiques et les coefficients (R^2) pour les quatre modèles cinétiques appliqués pour l'adsorption du Benzopurpurine 4B sur les différents hydroxydes doubles lamellaires.

Tableau. III.3.3 : les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du Benzopurpurine4B sur les différents matériaux à différentes températures

Tableau. III.3.4 : Valeurs des paramètres de Langmuir Q_{max} et K_L

Tableau. III.3.5 : Valeurs des paramètres de Freundlich K_f et n

Tableau. III.3.6 : Valeurs des paramètres de Temkin A_T et B_T

Tableau. III.3.7 : Valeurs des paramètres d'Elovitch q_m et K_E

Tableau. III.3.8 : Valeurs des paramètres Dubinin Radushkevich (D-R) q_s , B et E

Tableau. III.3.9 : Valeurs des paramètres Redlich-Peterson (R-P) a_R et β

Tableau. III.3.10 : Valeurs des paramètres Toth q_m et K_L

RESUMES

RESUME

Cette étude présente la synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol d'hydroxydes doubles lamellaires à base de métaux de transition Co, Ni, Zn et Fe, intercalés aux acétates, et leur application pour le traitement des eaux colorées.

Les polyols sont des milieux favorables à la synthèse des métaux et des oxydes. Dans cette étude, on a pu montrer qu'ils sont aussi propices à la synthèse d'autres matériaux inorganiques qui sont les hydroxydes doubles lamellaires, tout en mettant en évidence l'importance du contrôle du taux d'hydrolyse et de la température dans l'orientation de la réaction vers la formation de ce type de matériaux.

La caractérisation par différentes méthodes d'analyse (DRX, MEB, MET, IR, ATD/ATG, BET et analyse chimique), a montré que les matériaux obtenus CoFe-Ac, CoNiFe-Ac, ZnCoFe-Ac et ZnNiFe-Ac correspondent aux composés de type hydrotalcite avec un caractère turbostratique et une cristallinité médiocre.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible et Mössbauer a été établie afin de préciser au mieux les principales caractéristiques structurales de ces nouvelles phases lamellaires.

L'aptitude de ces composés à échanger les anions acétates dans leur espace interfoliaire par les carbonates a été vérifiée, et l'échange acétate/carbonates est total.

Récemment, beaucoup de travaux ont été consacrés à étudier la capacité des hydroxydes doubles lamellaires pour le piégeage des polluants organiques toxiques tels que les colorants.

L'objectif de la dernière partie de ce travail, consiste à exploiter et tester les capacités d'adsorption des matrices CoFe-Ac/p, CoNiFe-Ac/p, CoFe-CO₃/Ec et CoFe-CO₃/A dans l'élimination d'un colorant textile «direct red 2» qui est un colorant azoïque toxique appartenant à la famille des colorants directs.

Dans le but d'étudier d'avantage le processus d'adsorption de notre colorant sur les matériaux choisis, une étude de comparaison avec une phase connue par ses applications dans le domaine de l'environnement MgAl-CO₃²⁻ synthétisée en milieu aqueux et son produit de calcination MgAl-500 a été établie.

Afin d'optimiser les performances de l'adsorption, l'effet des différents paramètres physico-chimiques (temps de contact, concentration initiale du colorant, pH et température), a été investigué.

L'étude cinétique a permis de déterminer le temps d'équilibre atteint lors de la fixation du benzopurpurine 4B sur chaque composé, ainsi que l'ordre de la réaction et la nature du mécanisme de diffusion.

Cette adsorption est favorisée par un milieu légèrement basique, et l'augmentation de la température a un effet positif sur l'amélioration des performances maximales de la fixation.

L'étude des isothermes d'adsorption de ce colorant, a été établie pour déterminer l'efficacité de cette nouvelle classe d'adsorbants.

Ces dernières sont de type L, et les données de sorption ont été traitées selon plusieurs modèles, afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant sur les différents matériaux. L'analyse des résultats de l'étude thermodynamiques a montré que l'adsorption du colorant sur les différents composés est un phénomène spontané, endothermique et favorable, régie par une adsorption physique pour les matériaux $\text{CoFe-CO}_3/\text{Ec}$, $\text{CoFe-CO}_3/\text{A}$ et MgAl-CO_3^{2-} et par une adsorption physico-chimique pour les matériaux CoFe-Ac/p , CoNiFe-Ac/p , et MgAl-500 . Ces résultats ont été confirmés par les analyses DRX et IR des différents matériaux avant et après adsorption.

En comparant les résultats obtenus pour l'adsorption du colorant sur les différents matériaux, le composé CoNiFe-Ac/p constitue le meilleur adsorbant avec une capacité d'adsorption d'environ 593mg/g.

Par conséquent, et compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, l'hydrolyse forcée en milieu polyol, s'avère une méthode très efficace pour l'élaboration des hydroxydes doubles lamellaire à base de métaux de transition avec une morphologie contrôlée, de taille nanométrique présentant un faible taux d'agglomération, et par conséquent une bonne dispersion de particules et un meilleur pouvoir adsorbant. Ces caractéristiques peuvent être à l'origine de l'application de ces matériaux avec succès dans l'élimination des colorants contenant dans les effluents industriels.

Mots clés : Hydroxyde double lamellaire, métaux de transition, adsorption, échange anionique, intercalation.

ABSTRACT

New layered double hydroxides (LDHs) CoFe-Ac, CoNiFe-Ac, ZnNiFe-Ac and ZnCoFe-Ac with M^{II}/M^{III} molar ratio of 3, and acetate ions in the interlayer region have been prepared using forced hydrolysis of acetate metallic salts in a polyol medium. The structure, morphology and properties of as-prepared product were investigated by X-ray Diffraction (XRD), FT-IR Spectroscopy, elemental analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), thermal analysis (DTA, TGA) and UV-visible Spectroscopy: showed that these nanocomposites present the typical features of hydrotalcite-like structure, exhibit a turbostratic character and the intercalation of acetate anions into the interlayer domain has been successfully done, giving an interlayer spacing value of 12.70, 12.47, 13.64 and 14.69 Å for CoFe-Ac, CoNiFe-Ac, ZnNiFe-Ac and ZnCoFe-Ac respectively.

We can note that there is some difference between the interlayer spacing for all synthesized phases. That can be explained by the arrangement of inserted species (anions + water) in different orientation in the interlayer domain.

^{57}Fe Mössbauer spectrometry allows concluding the presence of Fe^{3+} cations which occupy octahedral sites and confirming the absence of Fe^{2+} in the as-prepared compounds.

In order to check the capacity of our materials synthesized in polyol medium to exchange the acetate anions inserted in their interlamellar space, anionic exchange in aqueous medium was effected for CoFe-Ac compound as a model of synthesized LDH. All the physicochemical methods of analysis (DRX, IR, ATD/ATG and elemental analysis) carried out on the material CoFe-Ac /_{EC} (exchanged). The comparison with a lamellar phase containing CoFeCO_3/A synthesized in aqueous medium, show a layered double hydroxide compound with a turbostratic disorder, and a new interlamellar distance $d_{003} = 7.67\text{Å}$ which corresponds perfectly with the presence of the carbonate anions and the water molecules in the interfeuillet field.

In the second part of this study, we are interested to examine the capacities of these kinds of materials for the adsorption of an anion dye Benzopurpurine-4B-. The adsorption of direct red 2 by CoFe-Ac, CoNiFe-Ac LDHs has been examined in order to measure the capability of this new organic/inorganic nanomaterial to eliminate this highly toxic azoic class of anionic dyes from wastewater.

The sorption capacities of LDHs for Benzopurpurine4B are also compared with those of other adsorbents: CoFe- Ac /_{Ec}, CoFeCO₃/_A (synthesized in aqueous medium), Mg-Al-CO₃/_A and its calcined product at 500°C “Mg-Al-500”.

The quantity of dye eliminated was found to depend on contact time, pH, initial concentration of dye and heating temperature. The thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated to predict the nature of adsorption. Results suggested that the Benzopurpurine 4B adsorption on different compounds was a spontaneous and endothermic process.

Adsorption kinetic data were tested using pseudo-first order, pseudo-second order, Elovitch's equation and intra-particle diffusion models. Kinetic studies for all cases showed that the adsorption followed a pseudo-second order reaction. Studies revealed that intra-particle diffusion played an important role in the mechanism of dye adsorption by MgAl-500. The equilibrium data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Tempkin, Elovitch, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson and Toth isotherm models. The adsorption isotherm of direct red 2 onto all LDHs displays the typical L shape according to Giles's classification, where the higher saturated adsorption capacity is observed for Co-Fe-Ac LDH (596.83 mg/g). Adsorption was best fitted by Langmuir, Redlich-Peterson and Toth models.

The present study shows that layered compounds are suitable as adsorbent materials for adsorption of Benzopurpurine-4B- as a model of anionic molecules. The localization of the dye in the interlayer space and/or on external surfaces of the nanomaterial was studied by X-ray diffraction (XRD), as well as by infrared spectroscopy (IR).

The results indicated that removal of the dye from aqueous solution was induced by physisorption in the case of CoFe- Ac /_{Ec}, CoFeCO₃/_A and Mg-Al-CO₃/_A LDHs and by physisorption along with intercalation reaction for CoFe-Ac, CoNiFe-Ac and Mg-Al-500.

CoFe-Ac, CoNiFe-Ac and Mg-Al-500 material could be used to remove anionic dyes of high concentration, whereas CoFe- Ac /_{Ec}, CoFeCO₃/_A and Mg-Al-CO₃/_A may only be used to remove anionic dyes of low concentrations.

Taking these results into account, we can conclude that prepared LDHs by forced hydrolysis in a polyol medium can be used successfully in the removal of anionic dyes from aqueous solutions.

Keywords: layered nanohybrid, adsorption, intercalation, ion exchange, dye