

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**Synthèse et Caractérisation de Matériaux Mésoporeux
type Hydrotalcite ZnAl-HT: Application Théorique**

Présenté par :

TOUBAL Kahina et YALALI Lyes

Soutenu, le 10/12/2020, devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>KLALICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>AIDER Nadia /AMEUR</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>BENKHEMOU Malika</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Promotion 2019 / 2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce mémoire a été réalisé au département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'université MOULOUD MAMMARI DE Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la direction de Mme **AMEUR**.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre encadreur Mme **AMEUR Nadia**, nous la remercions pour sa grande disponibilité, son aide compétente et son apport scientifique, nous la remercions de nous avoir encadrés.

Nous tenons à remercier particulièrement et chaleureusement Mme **BOUABDELLAH SALIHA**, responsable du laboratoire de chimie minérale.

Nos remerciements vont plus particulièrement à Mme **KLALACHE LYNDA** qui nous a fait le grand honneur de présider le jury.

Nous tenons à remercier également Mme **BENKHEMOU MALIKA** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenu(e)s et encouragé(e)s au cours de la réalisation de ce mémoire. Sans oublier les enseignants et les fonctionnaires de l'administration, merci à tous et à toutes.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie à tous mes frères :

Ceux qui sont les êtres les plus chers et aimable parents pour toute l'aide qu'il m'ont procuré, pour leur amour, leur patience et leur soutien durant des années d'études.

Mon frère Mouloud.

Mes sœurs : Salima, Lynda, Lila, Naima.

Tous mes ami(e)s : Imene, Massi, Hakim, Thiziri, Farhat, Cylia, Houcine, Anis, Hadjira, Chahi, Sonia, Aissa, malika, mustapha

Tous ceux que j'aime que je n'ai pas cité.

LYES

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	3
Historique	3
Polytypes minéraux des hydrotalcites	4
Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).....	6
Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique	8
Nature des feuillets.....	8
Nature des anions (Ax-) dans l'espace inter-feuillet.....	9
Les valeurs de m.....	9
Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires	10
Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	10
Méthode de co-précipitation	12
Méthode de micro-onde	13
Méthode échange anionique.....	14
Méthode de l'urée	15
Méthode de reconstruction ou l'effet de mémoire.....	15

Chapitre II : Equipements et procédures expérimentales

Introduction	17
Techniques de Caractérisations	17
Analyses chimiques.....	17
Diffraction des rayons X (DRX)	18
Spectroscopie infrarouge (FTIR)	20
Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	21

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

Introduction	23
Protocole expérimental de synthèse des HDL	23
Produits utilisés	24
Mode opératoire	24
Caractérisations physico-chimiques de l'HDL.....	26
Spectrométrie d'Adsorption Atomique	26

Sommaire

Diffraction des Rayons X	27
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	29
Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
Conclusion.....	32

Chapitre IV : Domaines d'application des hydrotalcites

Introduction	34
Application en environnement	34
Application en catalyse	36
Applications en médecine	37
Domaine pharmaceutique.....	37
Domaine électrochimique.....	38
Applications cosmétiques	38
Applications diverses	39
Conclusion générale	40

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3
Figure I.2 : Ray-X de la structure d'hydrotalcite	4
Figure I.3 : la symétrie de HDL Rhomboédrique et Hexagonal	6
Figure I.4 : Représentation schématique de la brucite (A) et morphologie (B)	7
Figure I.5 : Représentation schématique des hydroxydes doubles lamellaires	7
Figure I.6 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique	7
Figure I.7 : Schéma représentant les liaisons d'hydrogène	8
Figure I.8 : Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration des hydroxydes doubles lamellaires	11
Figure I.9 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs	16

Chapitre II : Equipements et procédures expérimentales

Figure II.1 : Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique	18
Figure II.2 : Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER	19
Figure II.3 : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier	20
Figure II.4 : Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	22

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

Figure III.1 : Chauffage micro-ondes	23
Figure III.2 : Chauffage traditionnel	23
Figure III.3 : Spectre DRX du solide ZnAl-HT préparé par la méthode micro-onde	28
Figure III.4 : Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire	29
Figure III.5 : Spectre Infra-rouge de l'échantillon ZnAl-HT	30
Figure III.6 : Schéma représentant les bandes de vibration infrarouge des liaisons dans une structure hydrotalcite	30
Figure III.7 : Image MEB du matériau ZnAl-HT	31

Chapitre IV : Domaines d'application des hydrotalcites

Figure IV.1 : Différents domaines d'utilisation des hydrotalcites	33
--	----

Liste des images

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

Image III.1 : Mélange des deux solutions.....	25
Image III.2 : Etape de murissement des HDLs par micro-onde	25
Image III.3 : Lavage des HDLs	26
Image III.4 : ZnAl-HT	26

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Exemples de polytypes des hydrotalcites	5
Tableau I.2 : Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.....	9
Tableau I.3 : pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.....	13

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

Tableau III.1 : Les réactifs utilisés pour la préparation de ZnAl-HT	24
Tableau III.2 : Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique	27
Tableau III.3 : Paramètres de maille « a » et « c » de solides synthétisés	29

Introduction générale

Introduction générale

Une grande attention a été portée sur les minéraux argileux depuis les premiers jours de la civilisation en raison de leur abondance dans la nature et de leurs potentiels infinis. En particulier, l'utilisation de minéraux argileux à des fins protecteurs est aussi vieux que l'humanité elle-même.

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leur grande utilisation à travers les temps. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluant d'origine naturelle.

Parmi les différents types des argiles on distingue les matériaux de synthèse qui sont très réactifs et moins coûteux comme les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

L'appellation hydroxydes doubles lamellaires généralement abrégée HDLs indique la présence de deux types de cations métalliques. Leurs feuillets possèdent une structure isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ qui est un minéral facilement réduit par broyage en poudre blanche semblable au talc. Les HDLs ou hydrotalcites sont des matériaux qui appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions.

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 inter lamellaire.

Il est à noter que ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, à titre d'exemple nous citons celui de la catalyse, l'environnement, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des polymères et l'électrochimie.

Ce travail a également pour objectif d'une part, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de type ZnAl-HDL et d'autre part, la caractérisation de ce matériau par différentes technique d'analyse.

Introduction générale

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de quatre chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les hydroxydes double lamellaire.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre concerne les résultats expérimentaux de synthèse et des propriétés caractéristiques de l'HDL élaboré.
- Dans le quatrième chapitre nous parlerons des différents domaines d'utilisation et d'application des hydroxydes doubles lamellaires HDL.
- Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

L'appellation hydroxydes doubles lamellaires généralement abrégée HDL implique la présence de deux types de cations métalliques. Leurs feuillets possèdent une structure isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ces matériaux appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Pour cette raison, ils sont aussi appelés argiles anioniques. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, ... etc. [1, 2].

Historique

En 1842, Le minéralogiste Hochstetter a découvert les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires en Suède [3,4]. Ces minéraux se présentent dans la nature avec une couleur blanche nacré sous la forme de plaques lamellaires et/ou de masses fibreuses (Figure I.1).



Figure I.1 : $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La stœchiométrie de l'hydrotalcite de formule $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par le professeur E. Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie) [5]. En 1935, Feitknecht a été le premier chercheur à synthétiser cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base.

Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, d'étudier les propriétés d'échange anionique, électrochimiques et magnétiques et de réaliser une caractérisation structurale de ces

matériaux. Ces études ont fini par trouver des applications en catalyse hétérogène, pharmaceutiques, ...etc. Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse et caractéristiques structurales de ces matériaux, les plus connus étaient R. M. Taylor (1984) et Miyata (1973) [6].

Grâce aux résultats des diffractions de rayon X (Figure I.2), Aminoff et Broomé ont découvert l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée manasseite pour honorer le Pr. Manasse.

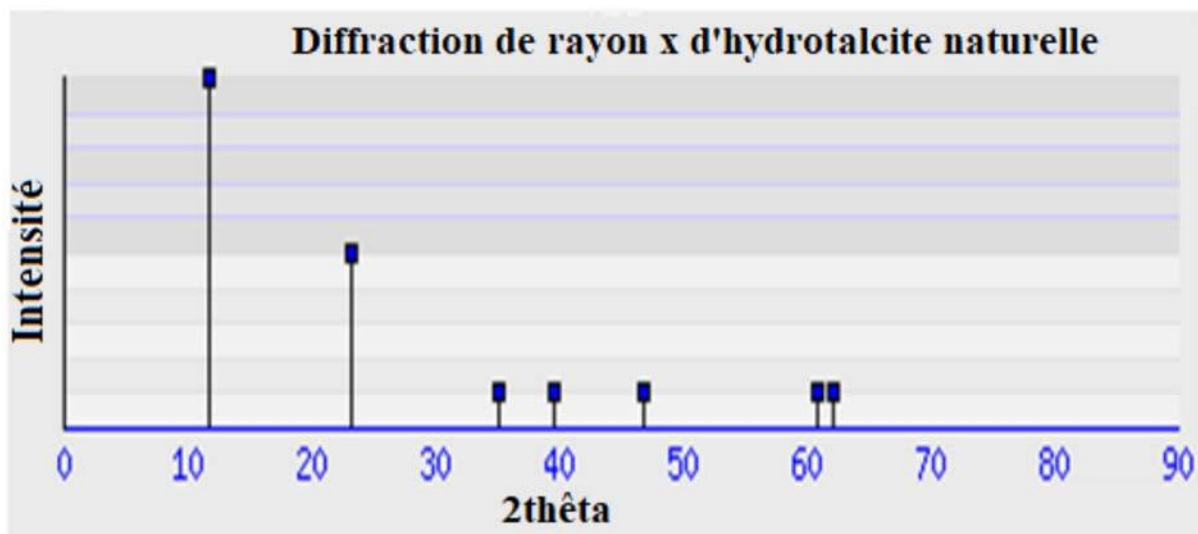


Figure I.2 : Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite

Polytypes minéraux des hydrotalcites

Une grande variété de polytypes sont identifiés et sont regroupés dans le tableau I.1 [5]. La grande variété des cations trivalents et divalents justifie l'existence de ces polytypes minéraux.

Tableau I.1 : Exemples de polytypes des hydrotalcites

Année de découverte	Nom de minéral	Polytypes	Formule chimique
1842	Hydrotalcite	3R	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1865	pyroaurite	3R	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1866	woodwardite	3R	$Cu_5Al_2(OH)_{12}SO_4^{2-} \cdot 4H_2O$.
1900	Sjögrenite	2H	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1910	Stichtite	3R	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1934	hydrocalumite	2M	$Ca_8Al_4(OH)_{24}(CO_3, Cl, OH)_3 \cdot 11H_2O$.
1940	Manasseite	2H	$Mg_6Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1941	barbertonite	2H	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1956	Honessite	3R	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4 \cdot nH_2O$.
1957	Takovite	3R	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1967	Reevesite	3R	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1967	iowaite	3R	$Mg_5Fe(OH)_{12}Cl \cdot 2H_2O$.
1975	Meixnerite	3R	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$.
1979	Desautelsite	3R	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1980	Comblainite	6R	$Ni_6CO_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1982	Chlormagaluminite	2H	$Mg_6Al_2(OH)_{12}(Cl, CO_3) \cdot 4H_2O$.
1992	Caresite	3R	$Fe_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1995	Zincowoodwardite	3R	$Zn_5Al_2(OH)_{12}SO_4^{2-} \cdot 4H_2O$.
1996	Kuzelite	6R	$Ca_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 6H_2O$.
1997	Quintinite – 3T	3R	$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1997	Quintinite – 2H	2H	$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1997	Zaccagnaite	2H	$Zn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
1998	Charmarite 2H,3T	2H,3R	$Mn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$.
2000	Woodallite	3R	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$.

Il est à noter que l'ordre d'empilement des feuillets dans ces matériaux conduit aux différents polytypes Hexagonal (2H) et rhomboédrique (3R) [3, 7] comme l'indique la figure I.3.

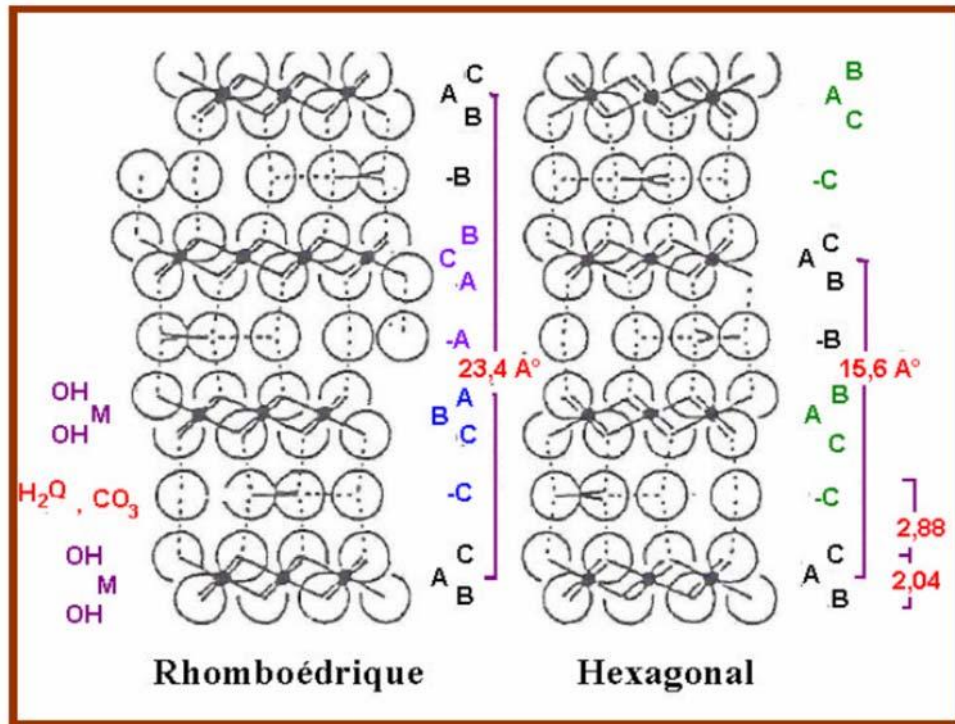


Figure I.3 : La symétrie de HDL Rhomboédrique et Hexagonal [3].

Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont des matériaux inorganiques caractérisés par une structure bidimensionnelle composée d'un empilement de feuillets de type brucitique $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, où les ions Mg^{2+} sont en sites octaédriques (Figure I.4A). Les octaèdres ont en commun des arêtes formant ainsi des couches infinies, ces couches sont empilées les unes au dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes ou de type électrostatiques (Van der Waals).

Les cations divalents et trivalents occupent des octaèdres qui partagent leurs sommets de manière à former des couches (Figure I.6) qui, empilées les unes sur les autres sont liées par des liaisons hydrogène de faible interaction (Figure I.7) [8, 6].

Du point de vue morphologique, la brucite se présente sous forme de cristaux parfaitement hexagonaux de plusieurs micromètres (Figure 1.4B).

Dans l'hydrotalcite naturelle, une partie des cations divalents (Mg^{2+}) de la structure brucitique est remplacée par des cations trivalents (Al^{3+}), La compensation de l'excès de charge est assurée par l'intercalation d'anions accompagnés de molécules d'eau de cristallisation dans l'espace inter-feuillet (Figure I.5). Dans les hydrotalcites synthétiques le cation Mg^{2+} peut être substitué par des cations métalliques divalents qui possèdent des rayons ioniques dans la

gamme de 0,62-0,80 Å (très proche de ceux de Mg^{2+} , $r = 0.65 \text{ \AA}$) et tous les cations métalliques trivalents avec un rayon ionique dans la gamme 0,5- 0,68 Å (à l'exception de V^{3+} et Ti^{3+} qui ne sont pas stables à l'air).

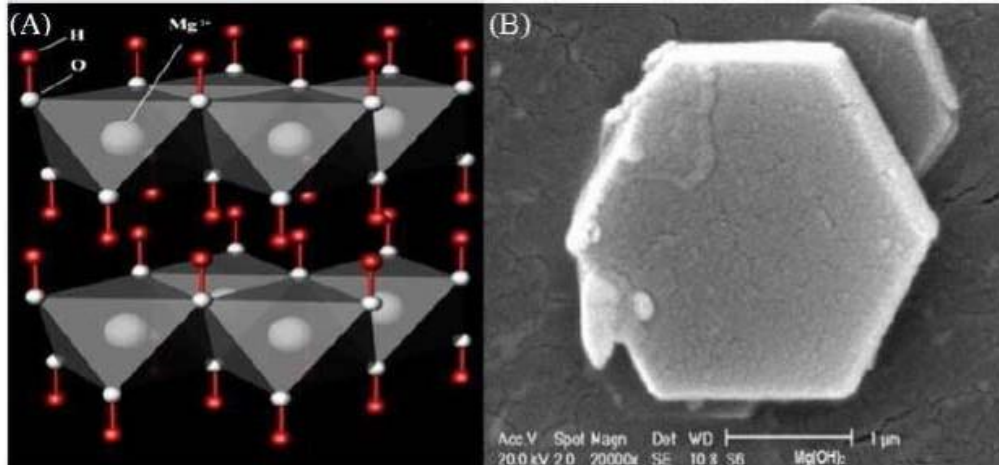


Figure I.4 : Représentation schématique de la brucite (A) et morphologie (B).

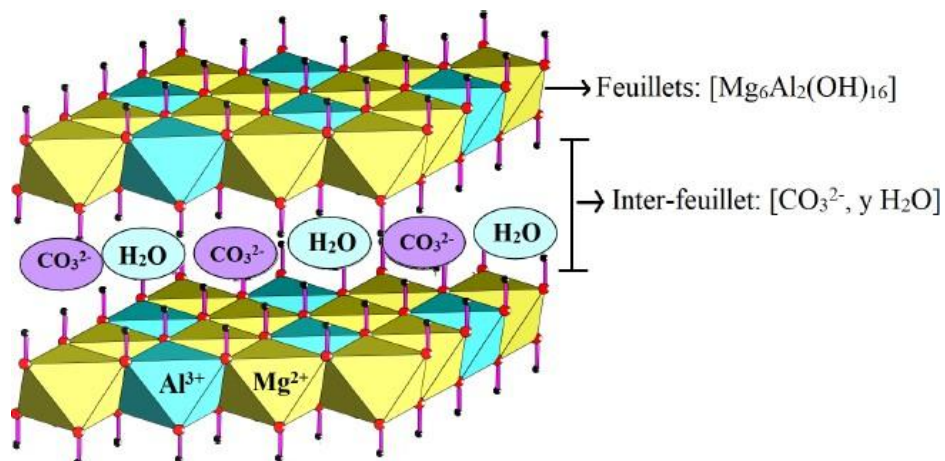


Figure I.5 : Représentation schématique des hydroxydes doubles lamellaires.

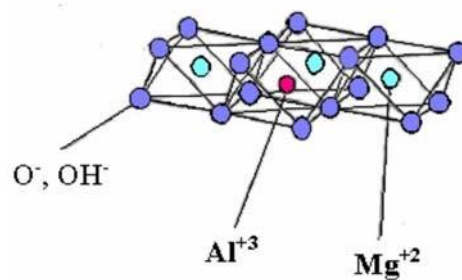


Figure I.6 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique.

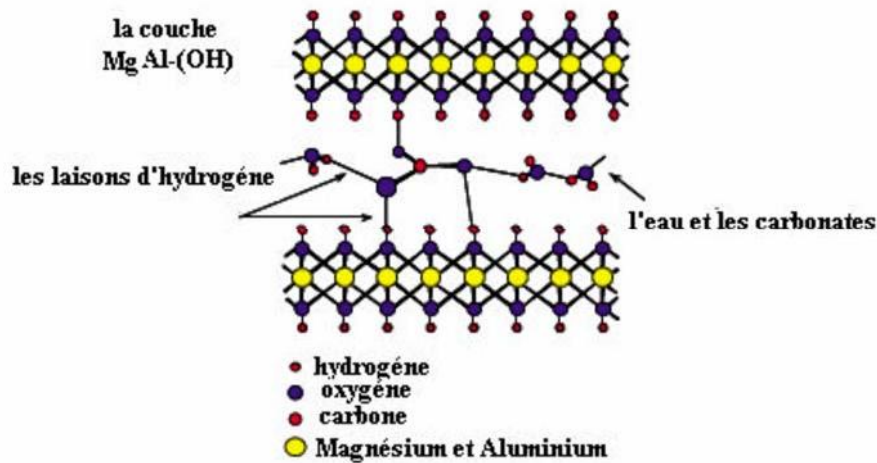
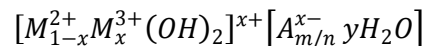


Figure-I.7 : Schéma présentent les liaisons hydrogène [14].

Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique

La formule générale des HDLs est basée sur la combinaison d'un cation divalent (M^{2+}) et cation trivalent (M^{3+}) [5]:



Où M^{2+} et M^{3+} : les cations di et trivalents.

A^{x-} : l'anion intercalé

y : la quantité d'eau, déterminée par l'analyse de thermogravimétrie en mesurant la perte de poids.

m : le taux de substitution du cation divalent par les cations trivalents.

n_x : le nombre de mole

Nature des feuillets

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

➤ métaux divalents : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...etc.

➤ métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , ...etc.

Différentes combinaisons de cations divalents et trivalents sont indiquées dans le tableau I-2

[14].

Tableau I-2: Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.

Cations trivalents	Cations divalents						
	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca
Al	x	x	x	x	x	x	x
Cr				x	x	x	
Fe	x	x	x				x
Co			x	x			
Ni							
La				x			
Sc							x

Nature des anions (A^{x-}) dans l'espace inter-feuillet

L'espace inter-feuillets et les propriétés physico-chimiques du matériau sont définis par la nature des anions qui le constituent. Actuellement, aucune limite concernant la nature des anions intercalés, n'a été démontrée. Cependant il est nécessaire que :

- ces anions soient stables dans les conditions opératoires ;
- que ces anions ne présentent pas de contrainte stérique ou géométrique.
 - Anions inorganiques : F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_3^- , CO_3^{-2} , ClO_4^- , SO_4^{-2} , OH^-
 - Ions polyoxometallates : Molybdate, Ferrate, ...etc.
 - Cyanocomplexes (en électrochimie) : $[Fe(CN)_6]$, $[Mo(CN)_8]^{-4}$, ...etc.
 - Heteropolyacides : $[PMo_{12}O_{40}]^{-4}$, $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ et d'autres acides.
 - Les acides organiques : acide adipique, acide oxalique, acide succinique, acide malonique, acide acrylate.

Les valeurs de m

La structure d'hydrotalcite peut exister pour des valeurs de m comprises dans la gamme (0,1- 0,5). Cependant, certains travaux, ont montré qu'il n'était possible de l'obtenir que dans la gamme $0,2 \leq m \leq 0,33$. Le rapport m est définie par :

$$N = \frac{nM^{3+}}{(nM^{2+} + nM^{3+})} \quad (\text{Eq. I — 1})$$

Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Ces matériaux sont actuellement étudiés dans plusieurs laboratoires en raison de leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques très intéressantes. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés pour la synthèse, leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDLs tels que la vitesse d'ajout des sels, le temps d'agitation, la température et le pH de la solution. Parmi les principales propriétés des HDLs nous citerons:

- ⇒ La possibilité d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques et des différentes molécules biologiques chargées négativement à cause de la faible cohésion des feuillets entre eux. Au cours de la réaction d'échange, la structure des feuillets reste inchangée, seules les liaisons anions/feuillets plus faibles sont affectées. Il est possible de les intercaler soit par la synthèse directe par co-précipitation en présence de l'anion à intercaler, soit par une réaction d'échange anionique [9, 10] ou par la méthode de reconstruction à partir de phases HDLs calcinées (l'effet de mémoire) [11].
- ⇒ La surface spécifique des HDLs est un paramètre très important, elle est en général entre 50-100 m²/g pour les hydrotalcites non calcinées et après le traitement thermique cette valeur augmente jusqu'à près de 300 m²/g [12-14].
- ⇒ Le caractère basique, largement étudié sur le système MgAl-CO₃ [15, 16]. Il a été montré qu'il était dû à la présence de trois sortes de sites basiques : des sites fortement basiques -O²⁻ présents à la surface, des sites de force moyenne -O⁻ situés à côté des groupements hydroxyles et enfin des sites de faible basicité représentés par les groupements hydroxyles OH. Une corrélation a pu être établie entre les emplacements de bases actives et l'augmentation de la réactivité catalytique après calcination.
- ⇒ Leur stabilité contre le frittage, maintenant ainsi une grande dispersion des métaux.
- ⇒ Enfin, leur faible coût [5].

Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydrotalcites sont peu répandus dans la nature, mais peuvent par contre être synthétisés de façon simple et à un *coût* relativement modéré à l'échelle du laboratoire comme au niveau industriel. Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté sur ces

matériaux pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, étudier leurs propriétés d'échange anionique, électrochimiques et magnétiques et réaliser une caractérisation structurale de ces matériaux [17]. Ces travaux ont permis de trouver de nouvelles voies de synthèse permettant d'obtenir diverses tailles de particules. Parmi elles: la synthèse à pH variable, à pH constant (également nommée co-précipitation) [18], l'échange d'anions [19], la synthèse par voie sol-gel [20], la méthode par chimie douce [21], la croissance hydrothermale [22, 23], la méthode de l'urée [24, 25], la synthèse par micro-onde [26, 27], ou encore la synthèse électrochimique [28]. Cependant, la co-précipitation est la voie de synthèse la plus ancienne et la plus citée dans la littérature car c'est la technique la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités des HDLs avec très peu de contraintes expérimentales [7]. Les principales méthodes sont représentées de manière schématique sur la figure I.8. Dans la suite de cette partie, nous présenterons le détail de certaines d'entre elles ainsi que les résultats les plus récents obtenus sur le contrôle de la morphologie des phases HDLs.

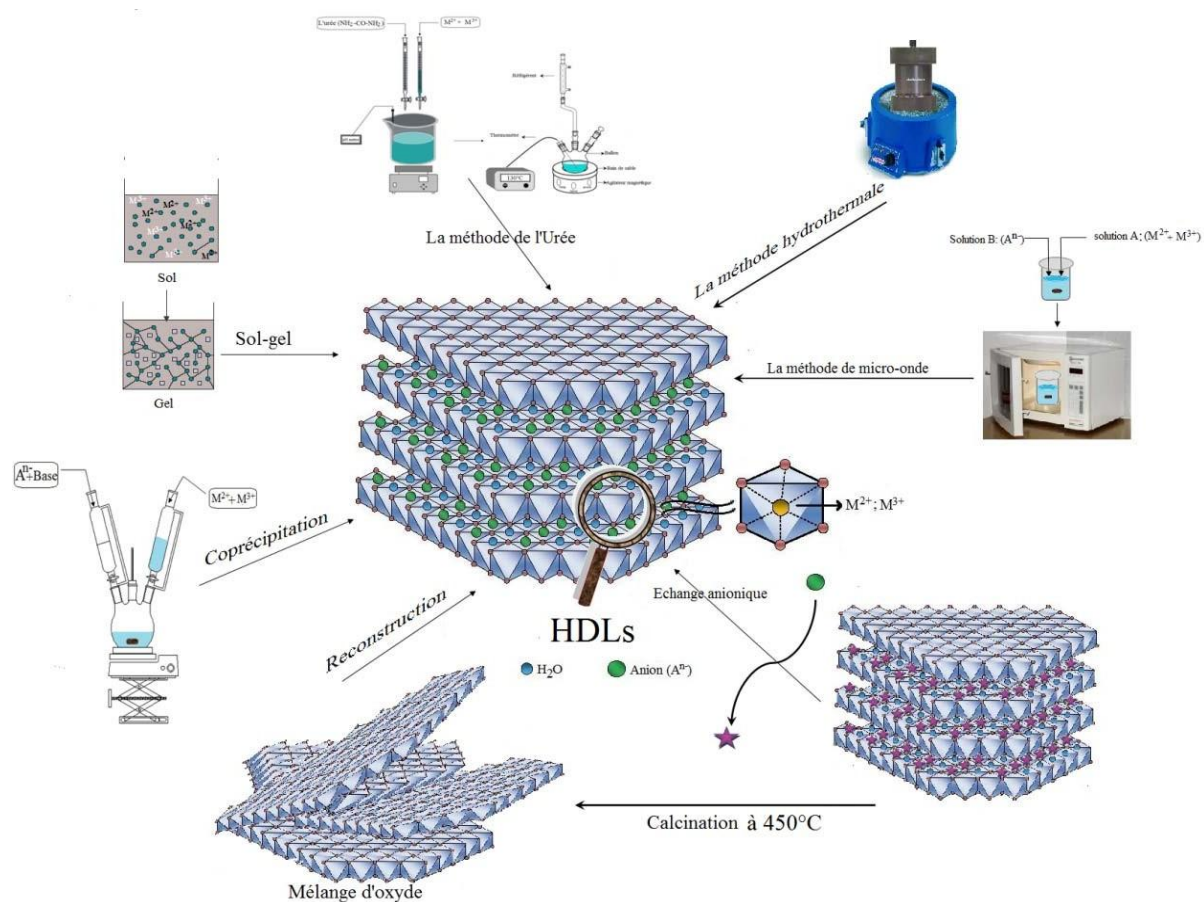


Figure I.8 : Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration des hydroxydes doubles lamellaires.

Méthode de co-précipitation

La préparation des HDLs par la méthode de co-précipitation permet d'obtenir des structures avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les espaces inter-feuillets [5]. Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup une solution contenant des sels métalliques (divalents, trivalents ou tétravalents), à une autre solution basique (NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂CO₃) qui contient l'anion à intercaler. Cette solution basique provoque la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents et ajuste le pH à une valeur basique. Le mélange est mis sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. Le précipité obtenu sera filtré puis lavé et séché à l'étuve. Pour éviter toute contamination par les anions CO₃²⁻ résultant de la dissolution du CO₂ de l'atmosphère, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte, si on veut synthétiser des HDLs sans ions carbonates dans les inter-feuillets. Bien que facile à mettre en œuvre, cette méthode impose le contrôle avec précision de plusieurs paramètres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation, le temps de réaction).

Au début, il faut d'abord choisir le rapport molaire entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

⇒ La valeur du rapport (R) doit satisfaire l'exigence :

$$0.2 \leq \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \leq 0.4 \quad (\text{Eq. I — 2})$$

⇒ La quantité d'anion de compensation introduit dans l'espace inter-lamellaire doit être fixée, en se basant sur la relation suivante :

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{n-}}{M^{3+}} \leq 1 \quad (\text{Eq. I — 3})$$

⇒ On doit aussi déterminer le domaine de pH dans lequel on va provoquer la précipitation. Il est nécessaire de travailler à un pH supérieur (ou au moins égal) au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [5].

Le tableau I-3 reporte les pH de précipitation, et éventuellement de redissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Tableau I-3 : pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents [20] ; Les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Cations	pH pour 10^{-2} mol/l	pH pour 10^{-4} mol/l	pH de redissolution
Al ³⁺	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr ³⁺	5,0	9,5	12,5
Zn ²⁺	6,5	8,0	14
Ni ²⁺	7,0	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9,0	
Fe ³⁺	2,0	2,7	
Ca ²⁺	12,5	13,5	
Mg ²⁺	9,5	10,5	

Dans cette méthode, il est possible d'agir sur les réactifs et sur les conditions expérimentales. La composition du produit obtenu va ainsi dépendre de la nature, du rapport des cations métalliques, et des concentrations des solutions de départ. Elle va également être conditionnée par le solvant [8], la température [8] et l'atmosphère du milieu de synthèse (air ou azote). Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne cristallinité des phases.

Méthode de micro-onde

A l'heure actuelle la synthèse par micro-ondes est devenue la méthode préférée des nombreux chimistes et biochimistes pour de multiples réactions de synthèse: la synthèse des organométalliques, synthèse inorganique, synthèse organique, synthèse de composés d'intercalation, synthèse de composés de coordination et la synthèse à l'état solide.

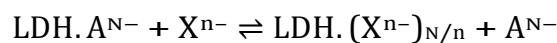
Par la méthode conventionnelle (bain d'huile, bain de sable, plaque chauffante ...etc), les réactions durent des heures jusqu'à même des jours sous reflux. L'usage du four à micro-ondes comme source de chauffage permet de réduire le temps de réaction en minutes avec des produits plus purs, de meilleurs rendements et des réactions moins coûteuses [29, 30].

Dans une réaction chimique, le transfert d'énergie entre les micro-ondes et les molécules polaires est extrêmement rapide (de l'ordre de la nanoseconde). Pour toutes ces raisons, depuis 1996, les travaux se multiplient dans le domaine de la synthèse de matériaux et nanomatériaux par chauffage micro-ondes. En utilisant cette méthode, les HDLs de

compositions variées MgAl et ZnMgAl avec différents rapports molaires (Mg/Al, Zn/Al et Zn-Mg/Al égal à 2, 3 et 4) ont été préparés par le mélange des deux solutions, la solution des sels métalliques et la solution basique [26, 31]. Le mélange obtenu est traité dans un micro-ondes. Cette méthode conduit à l'élaboration d'une phase HDLs très bien cristallisée avec des particules de taille relativement petite, de forme hexagonale bien définie [26]. Zhiqiang et al. [32] ont aussi synthétisé MgAl-HDL de rapport Mg/Al= 2 par la méthode de l'urée combinée avec la méthode micro-ondes. Le mélange des deux solutions (de l'urée et celle qui contient les métaux) a été transférée dans un autoclave à micro-ondes. Ce mélange a été traité à différentes puissances 300, 600 et 1200 W à 120°C pendant une heure pour l'étude de l'effet de la puissance (à 120°C l'urée est hydrolysé pour libérer l'ammoniaque et H₂CO₃). Il a été également traité aux différentes températures 100 °C, 120 °C, 140 °C, et 160 °C pour étudier l'effet de la température. Après la synthèse, le précipité a été filtré et lavé avec l'eau distillée. Le solide blanc obtenu a été filtré et séché à 100°C pendant une nuit. L'hydrotalcite MgAl synthétisé à 600W montre la cristallinité la plus élevée et plus homogène. Les échantillons qui ont été synthétisés par différentes températures montrent une augmentation de la cristallinité avec l'augmentation de la température de traitement par micro-onde.

Méthode échange anionique

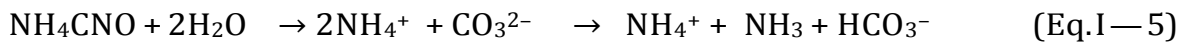
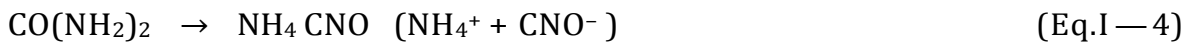
Les HDL présentent une grande capacité d'échange anionique, de ce fait il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre. Cette méthode est une transformation topotactique qui conserve la structure en feuillet, elle consiste à mettre en contact l'anion que l'on désire intercaler avec le précurseur HDL. Le milieu réactionnel est agité pendant plusieurs heures sous une atmosphère contrôlée. Pour favoriser l'échange total, le protocole sera modifié en changeant la température, le temps de réaction, la nature du milieu réactionnel. Le choix du précurseur HDL joue un rôle important. Le processus général de cette méthode peut être décrit comme suit [33]:



Miyata et col[6] ont établi les séries des affinités décroissantes des anions vis à vis de la matrice HDL: OH⁻ > F⁻ > B⁻ > NO₃⁻ > I⁻ pour les anions monovalents et CO₃²⁻ > SO₄²⁻ pour les anions divalents. Plus l'anion a une densité de charge élevée et plus sa stabilité dans le domaine interlamellaire est importante. Il est donc conseillé de travailler avec des précurseurs nitrates ou chlorés sous une atmosphère dépourvue de CO₂ à cause de la forte affinité des HDL pour les carbonates.

Méthode de l'urée

La méthode de l'urée a été développée pour obtenir des particules mono dispersées. L'urée est une base de Bronsted très faible ($pK_b=13,8$), fortement soluble dans l'eau elle libère des OH^- qui vont réagir avec les sels métalliques à des températures supérieures à $90^\circ C$ [34]. Plus la température est élevée plus la précipitation de la phase HDL sera rapide. Sa décomposition se fait en deux étapes: la première conduit à la formation du cyanate d'ammonium ou sous forme ionique (NH_4^+, CNO^-), la seconde correspond à l'hydrolyse de ce composé en carbonate d'ammonium comme indiqué par les équations suivantes [35]:



L'urée agit en tant que base retardée puisqu'il n'y a aucune réaction si la température n'atteint pas $90^\circ C$ et comme le pH est assez faible durant la réaction (inférieur à 10), la phase HDL est facilement produite et aucun autre oxyde ne sera formé. Par contre, les ions carbonates (CO_3^{2-}) et l'ammoniaque NH_4^+ , libérés lors de la décomposition de l'urée, se retrouvent dans la structure des HDLs synthétisés. Dans ce cas, la méthode de l'urée n'est pas une réussite pour la synthèse des HDLs sans ions carbonates dans les espaces inter-feuillets.

La température et le rapport $\frac{\text{urée}}{(M^{2+}+M^{3+})}$, sont également des facteurs contrôlant la cristallinité.

D'après la littérature, les conditions optimales pour préparer les HDLs avec une bonne cristallinité et de forme hexagonale bien définie ont été obtenues pour un rapport molaire de $\frac{\text{urée}}{(M^{2+}+M^{3+})} = 2$, [36]. Cette méthode conduit à l'élaboration d'une phase HDL très bien cristallisée avec des particules de taille relativement grande (microns) de forme hexagonale bien définie, en raison de conditions de sursaturation faible pendant la précipitation [36].

Méthode de reconstruction ou l'effet de mémoire

Miyata et col [33] ont été les premiers à décrire la capacité qu'ont les phases HDL de retrouver leur structure originelle après calcination, sous certaines conditions de traitement thermique. Certains ont parlé d'« effet mémoire » de la structure HDL. La méthode consiste à faire subir un traitement thermique au composé inorganique à des températures où l'anion volatile se décompose pour permettre l'obtention d'oxydes métalliques mixtes amorphes. La

réhydratation dans une solution aqueuse contenant l'anion invité permet la reconstruction de l'hydroxyde double lamellaire désiré.

La décomposition thermique des HDL procède en plusieurs étapes. De manière générale, il y a dans un premier temps déshydratation des molécules d'eau faiblement liées et préservation de la structure lamellaire. Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose amenant à la formation d'un oxyde mixte amorphe. Puis à des températures supérieures, des phases bien définies telles que MO ou la phase spinelle $M^{II}M^{III}_2O$ apparaissent. La température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer la troisième étape de décomposition irréversible.

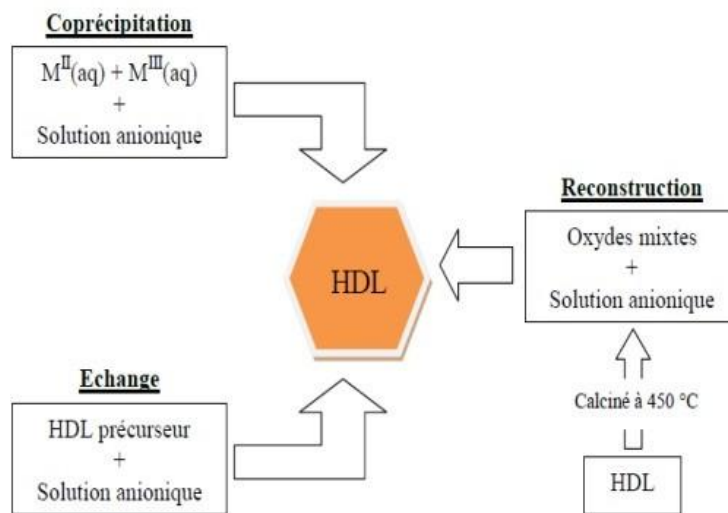


Figure I-9 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs [30].

Chapitre II

Equipements et procédures expérimentales

Introduction

Ce chapitre a pour objet de décrire de manière détaillée les techniques expérimentales d'analyses employées pour la caractérisation de nos matériaux telles que: l'analyse chimique par spectrométrie absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique d'infrarouge (IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Techniques de Caractérisation

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. Parmi les plus importantes on peut citer :

Analyses chimiques

La composition chimique de nos catalyseurs a été déterminée par la spectroscopie absorption atomique (SAA). La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique, elle permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode impose que la mesure soit faite à partir d'un élément à doser transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000°C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie propriété d'absorber les radiations de longueur d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation.

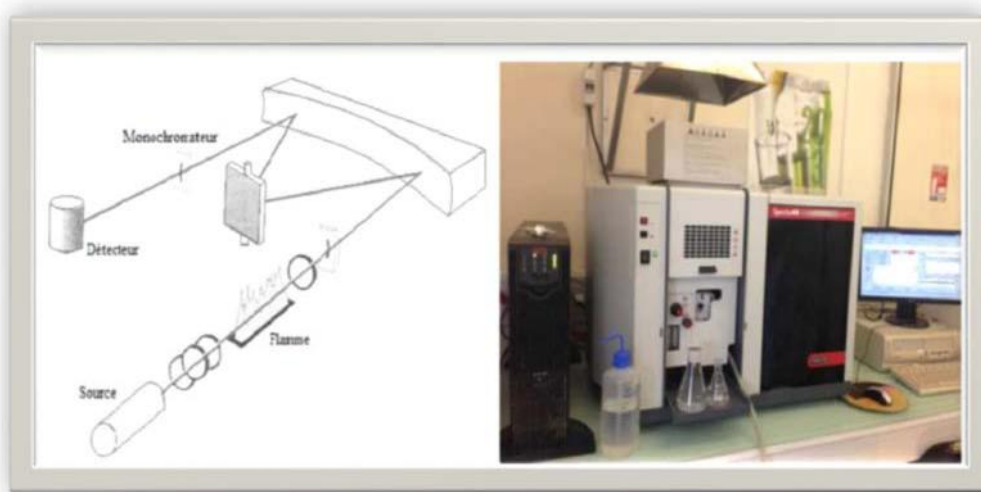


Figure II.1 : Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique .

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode d'analyse physico-chimique la plus connue et la plus utilisée dans le domaine des sciences des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour but de déterminer les différentes phases formées ainsi que le degré de cristallinité des matériaux au cours des différentes préparations et traitements. Pour identifier les phases dans nos poudres, nous comparons les diffractogrammes observés sur le spectre RX avec ceux de composés de références dans la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS), établie par ICCD « l'International Center for Diffraction Data » et/ou publiées dans les articles.

La méthode de diffraction par rayons X, consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin 2\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

d_{hkl} (Å) : représente la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl).

2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés.

λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

La loi de Bragg, est une loi empirique permettant la détermination de la structure d'un cristal selon la façon dont ce réseau cristallin diffracte les rayons X. Elle a été découverte en 1912

par William Lawrence Bragg qui obtint le prix Nobel de physique en 1915, conjointement avec son père pour leurs travaux sur l'analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X [37, 38]. À un angle de diffraction Θ correspond un déplacement 2Θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2λ permettant son identification en le comparant avec les diffractogrammes de composés de références. Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille, la taille des cristaux et le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon.

La taille des particules d_{hkl} a été déterminée par la formule de Debye-Scherrer, à partir de la largeur de pic, prise à mi-hauteur du pic le plus intense [39].

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

d_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

K: constante de Scherrer égale à $K=0,9$.

β : largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian).

Θ : angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418\text{Å}$).

Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons non calcinés et calcinés ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER D8 Advance (Figure II.2) (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{Å}$). L'objectif de cette étude est de confirmer la cristallinité et la pureté des solides.

Les spectres ont été enregistrés avec un pas de $0,02^\circ$ (2Θ) par pas à température ambiante.

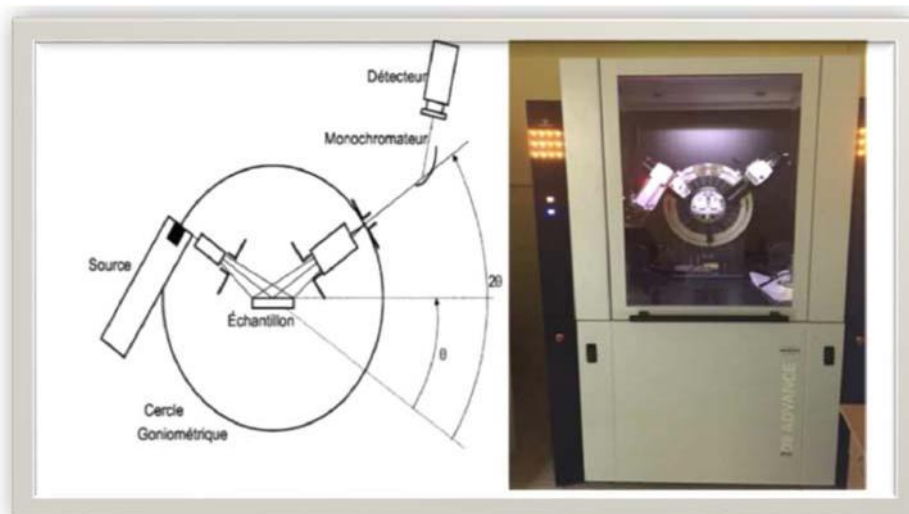


Figure II.2: Schéma de l'appareillage du diffractomètre.

Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure et les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Le principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques. Selon la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption.

Les spectres d'absorption des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5. Cet appareil muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçu pour faciliter de façon significative nos analyses quotidiennes (Figure II.3). FTIR-ATR est un outil idéal pour caractériser tout type d'échantillon; films, poudre, liquide et solide et assurer des résultats exacts et précis dans peu de temps de mesure grâce à son excellente sensibilité. Cette technique présente aussi l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

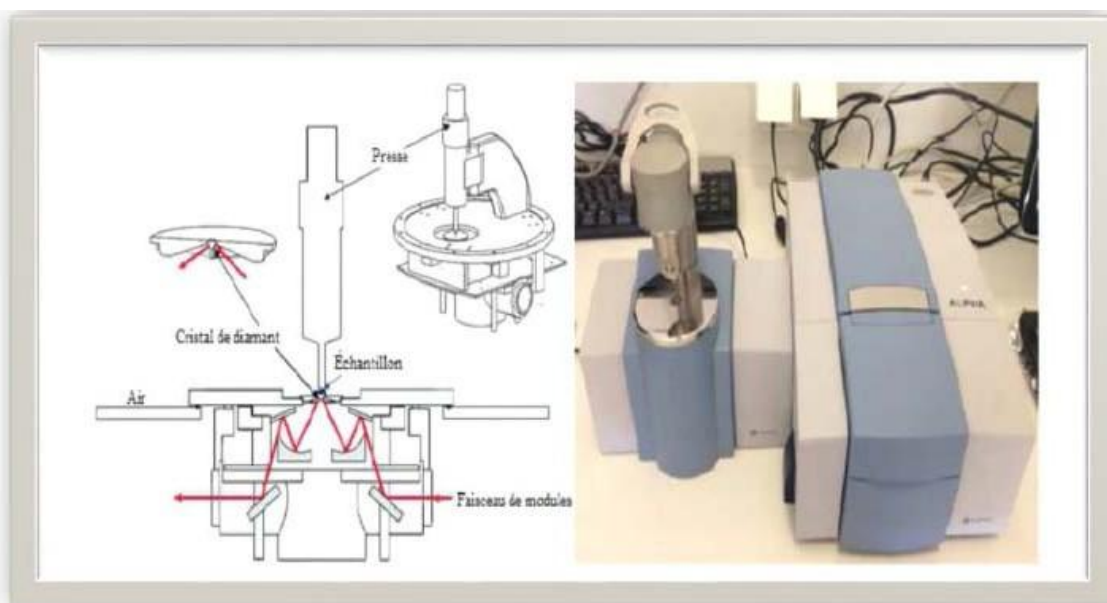


Figure II.3: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse X est une technique micro analytique. Cette technique est l'une des rares méthodes capables de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons. L'étude d'un cliché permet de visualiser la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide, ainsi qu'une description morphologique et structurale. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre. Le MEB et EDX ont été réalisés à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène (Figure II.4).

Le fonctionnement du microscope est basé sur le bombardement de la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé. L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit déposé sur un porte échantillon en carbone et placé dans une chambre à vide pour l'observation. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche de laque d'argent a été déposée à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges. Ces phénomènes ne vont pas servir à former directement une image de l'objet comme c'est le cas pour les rayons lumineux dans les microscopes optiques. Ici, c'est le balayage point par point de la surface par le faisceau électronique.

L'analyse EDX permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. C'est une analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du MEB. Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent les caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux. L'analyse EDX a été spécialement utilisée pour une analyse élémentaire qualitative des nanoparticules métalliques.

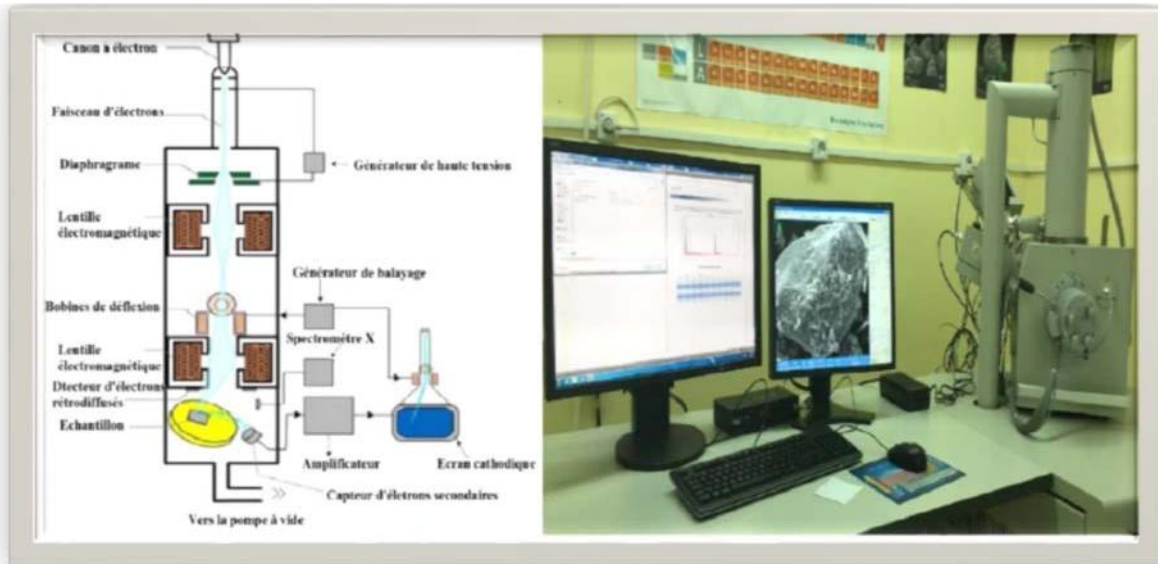


Figure II.4: Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires HDL font l'objet d'un intérêt croissant du fait de leurs multiples propriétés physico-chimique qui ouvrent sur des domaines d'application variée. Cependant, le fait que les particules d'HDL présentent une forte tendance à l'agrégation en raison d'atomes superficiels fortement actifs, induit une limitation de leurs utilisations pour certaines applications. Comme c'est mentionné dans la partie précédente, plusieurs méthodes de synthèses permettent d'élaborer des phases HDLs. Récemment, différents travaux ont porté sur le développement de méthodes de synthèse induisant un contrôle de la taille des particules et de l'obtention de nanostructures 3D d'HDL.

Dans ce chapitre, nous décrivons d'une manière succincte la méthode de préparation des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-HDL et les différentes conditions expérimentales de leur mise au point. Dans une seconde partie, nous résumerons les résultats obtenus après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques.

Protocole expérimental de synthèse des HDL

Les hydrotalcites sont habituellement synthétisées par différentes méthodes telles que: la coprécipitation [40, 41], l'échange anionique [42, 43], la reconstruction, ...etc. Ces procédés nécessitent des températures élevées et une lente étape de cristallisation. La littérature a rapporté, que la synthèse des hydrotalcites par irradiation micro-ondes offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, et une bonne distribution des particules, puisque la chaleur est générée de l'intérieur des matériaux, la température est homogène sur tout le volume de la solution et non en provenance d'une source extérieure de chaleur (Figure III. 1), pas comme dans d'autres traitements par chauffage classique où la chaleur est générée de l'extérieur vers l'intérieur (Figure III. 2) [43].

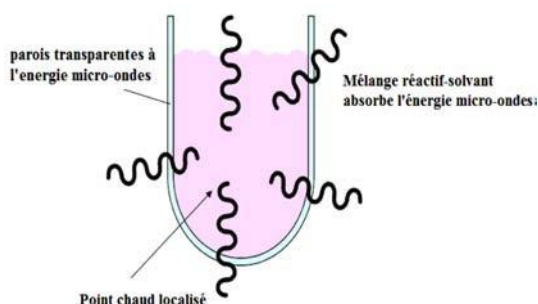


Figure III.1 : Chauffage micro-onde.



Figure III.2 : Chauffage traditionnelle.

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à cette méthode de synthèse et ceci, afin d'examiner l'influence de cette méthode de préparation sur la structure de ces solides.

Produits utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des Hydrotalcites de type ZnAl-HT sont récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les réactifs utilisés pour la préparation de ZnAl-HT

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	297,51	98,0	10
Nitrates d'aluminium nanohydraté	$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	375,13	98,3	6,93
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4

Mode opératoire

Les hydrotalcites de type ZnAl-HT ont été synthétisés par la méthode de micro-onde à pH constant (pH=10). Cette méthode consiste à additionner deux solutions goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique constante. La première solution contient un mélange de sels de nitrates d'un métal divalent $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et de sels de nitrates d'un métal trivalent $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ avec un rapport molaire ($Zn^{2+} / Al^{3+} = 2$) dissous dans 50 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient l'hydroxyde de sodium dissous dans 50ml d'eau distillée.

L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique (Image III-1 1).



Image III.1 : Mélange des deux solutions.

Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à l'intérieur d'un four à micro-ondes à utilisation domestique. Le traitement hydrothermique a été effectué à une puissance de 180 W pendant 20 min (Image III-2).



Image III.2 : Etape de mûrissement des HDLs par micro-onde .

Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre afin d'assurer que toutes les impuretés sont éliminées (Image III.3).



Image III.3 : Lavage des HDLs.

Comme dernière étape, le précipité obtenu a été séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 heures ensuite il a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Image III.4).



Image III.4 : ZnAl-HT.

Caractérisations physico-chimiques de l'HDL

Plusieurs techniques ont été utilisées pour mieux comprendre les propriétés structurales et texturales des hydrotalcites à savoir: la diffraction des rayons x (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et d'un point de vue morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie par absorption atomique (SAA).

Spectrométrie d'Adsorption Atomique

Afin de déterminer la teneur en métal de notre échantillon, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). La mise en solution de ce solide est effectuée

grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.2 : Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique

Echantillon	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	Rapport molaire $R = \left[\frac{nM^{2+}}{nM^{3+}} \right] = \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$	Formule chimique $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x]$
ZnAl-HT	0,32	2,125	$Zn_{0,68}Al_{0,32}$

Dans la littérature ils ont indiqué que pour l'obtention d'une bonne cristallinité de la structure et de la phase pure de l'hydrotalcite, la densité de charge $x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$ devrait être dans la gamme $0,22 \leq x \leq 0,33$.

Le rapport molaire M^{2+}/M^{3+} de l'échantillon est préparée et déterminé à partir des résultats de l'analyse chimique, sont en bon accord avec ceux calculés compte tenu des concentrations initiales en sels rapport théorique $M^{2+}/M^{3+} = 2$, de plus, la valeur de x obtenu est de 2,125, relativement proche des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite et qui est définie par le rapport de $\frac{M^{3+}}{2(M^{2+} + M^{3+})}$, ceci a été démontré dans la littérature par plusieurs auteurs [44, 45].

Diffraction des Rayons X

Cette technique permet d'identifier la nature des phases cristallines, de déterminer la structure cristallographique et aussi de calculer les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Les phases cristallines détectées sont identifiées par comparaison avec les diffractogrammes de composés de référence dans la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) » établie par l'International Center for Diffraction Data (ICDD).

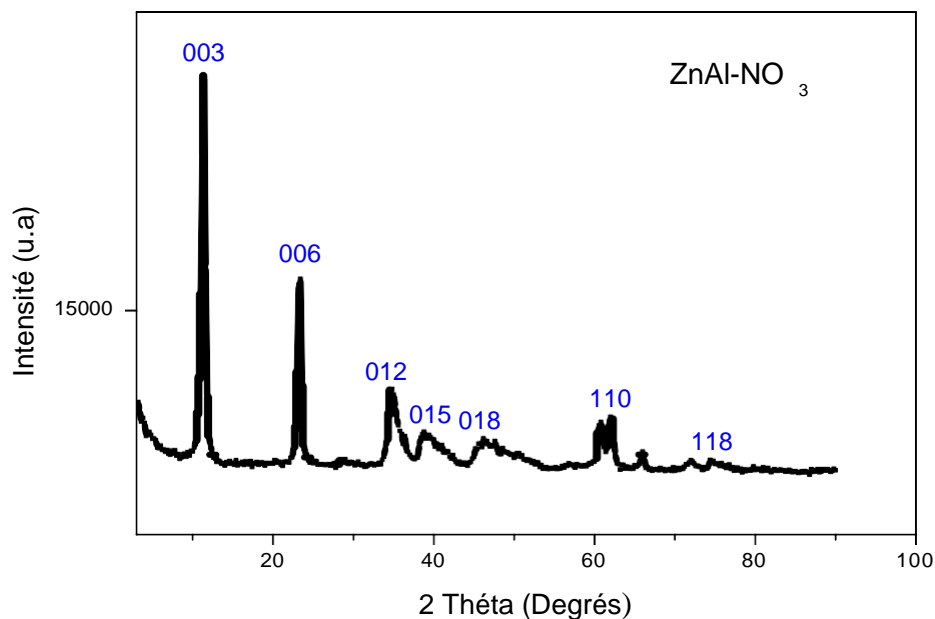


Figure III.3 : Spectre DRX du solide ZnAl-HT préparé par la méthode micro-onde.

Le diffractogramme de Rayons X de l'échantillon est représenté sur la figure III.3. Conformément à la fiche JCPDS n° 15-0087, le diffractogramme de rayons X du matériau est caractérisé par la présence de raies de diffraction caractéristiques de la phase hydrotalcite. Cette dernière cristallise dans une maille hexagonale avec des réflexions principales des plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (118) qui correspondent respectivement aux angles de diffraction $2\theta = 11,6^\circ; 23,5^\circ; 35,3^\circ; 39,7^\circ; 47,2^\circ; 61,4^\circ; 62,8^\circ$ et $66,4^\circ$ [46].

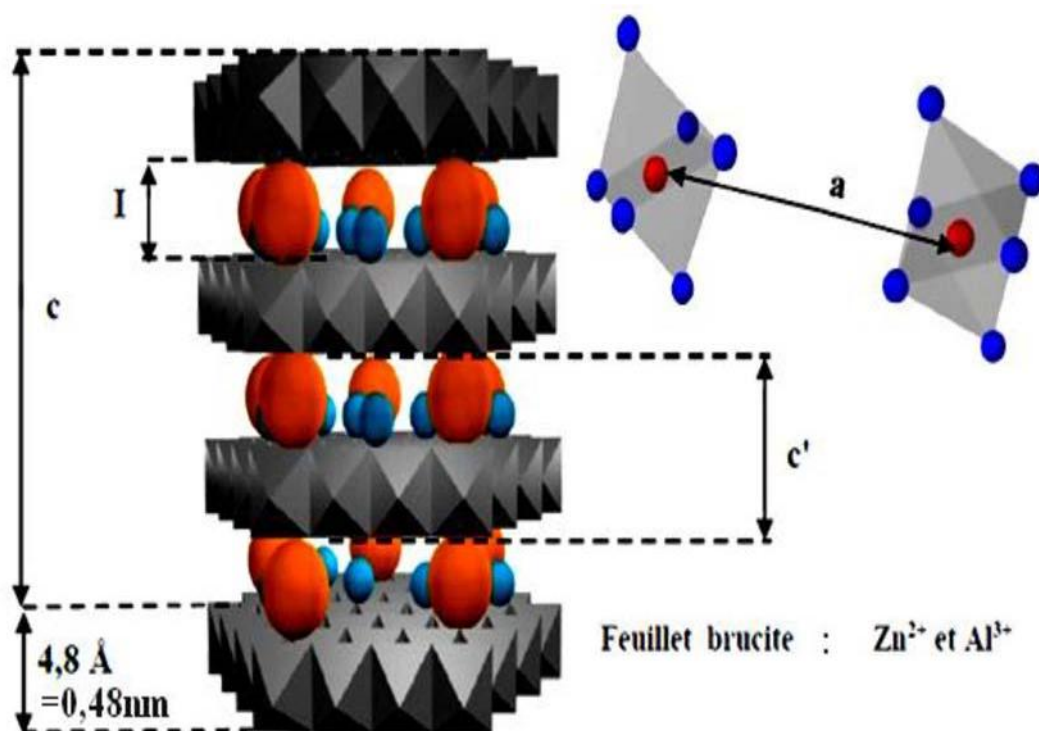
Pour les matériaux de type hydrotalcite, les paramètres cristallographiques à prendre en compte, sont le paramètre « a » et le paramètre $c = 3c'$ (où « c' » est l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace inter-lamellaire) comme le montre la figure III.4.

La position des deux premiers pics de diffraction (003), est relié à l'écartement des feuillets, et permet le calcul du paramètre de maille "c". Le nombre, la taille, l'orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupes hydroxyles des couches de type brucite déterminent l'épaisseur de la couche inter-lamellaire. Le paramètre "a" est calculé à partir des distances réticulaires des raies (110). Les valeurs de "a" et "c" sont rapportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres de maille « a » et « c » .

L'échantillon	(001)		(006)			
	d_{110} (Å)	a (Å)	d_{003} (Å)	c (Å)	d_{006} (Å)	c (Å)
ZnAl-CO ₃	1,510	3,023	7,580	22,74	3,803	22,81

Ces résultats obtenus par diffraction des rayons X ont montré la présence de la structure hydroxydes double lamellaire et sa bonne cristallinité [8].

**Figure III.4** : Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge est une technique très utilisée pour l'étude de matériaux de type hydroxyde double lamellaire HDL. Elle permet de mettre en évidence les groupements moléculaires présents dans ce composé. Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm⁻¹.

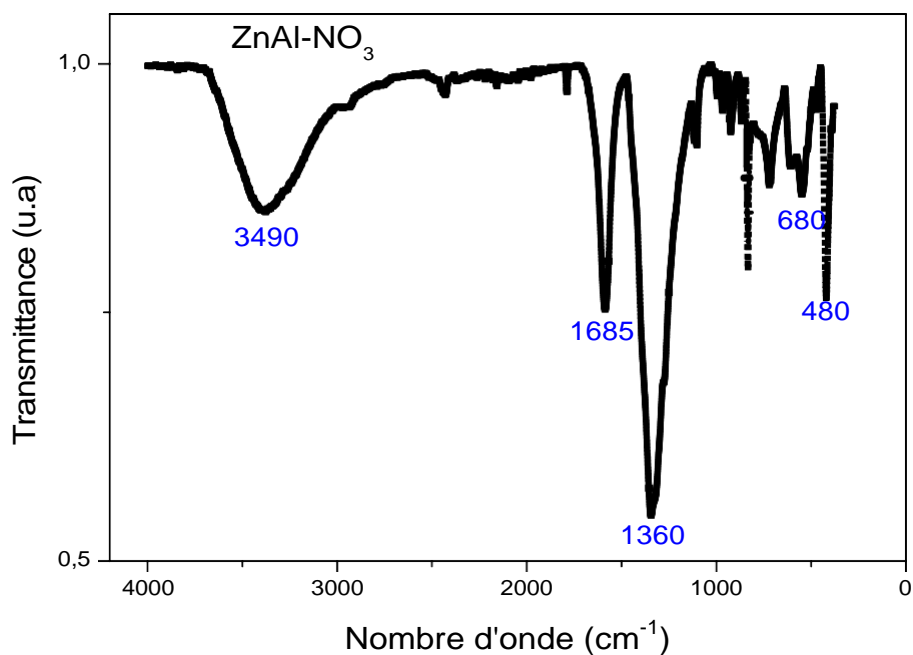


Figure III.5 : Spectre Infra-rouge de l'échantillon ZnAl-HT.

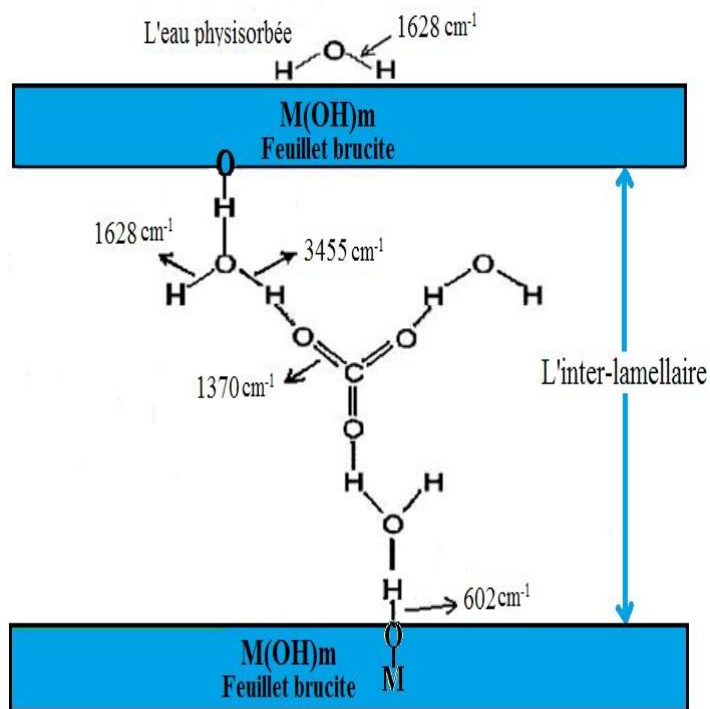


Figure III.6 : Schéma représentant les bandes de vibration infrarouge des liaisons dans une structure hydrotalcite [47].

Le spectre infra-rouge de l'échantillon ZnAl-HT (Figure III.5) présente les bandes caractéristiques des HDL :

- ⇒ Une large bande d'adsorption centrée vers $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux bandes de vibration des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$. Cette région du spectre infra-rouge est caractéristique des interactions entre les groupements OH des feuillets, des molécules d'eau en inter-lamellaire et de l'eau physisorbée (Figure III.6) ;
- ⇒ Une autre bande située vers $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation angulaire de l'eau $\delta(\text{HOH})$;
- ⇒ On observe également sur tous les spectres une bande intense située vers 1360 cm^{-1} qui correspond à la vibration O-C-O d'ions carbonates (CO_3^{2-}) en inter-lamellaire ;
- ⇒ Dans la région à basses fréquences ($<1000 \text{ cm}^{-1}$), les bandes de vibrations observées sont attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison métal-O-métal ($\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$, avec $\text{M}^{2+}=\text{Zn}$ et $\text{M}^{3+}=\text{Al}$).

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.

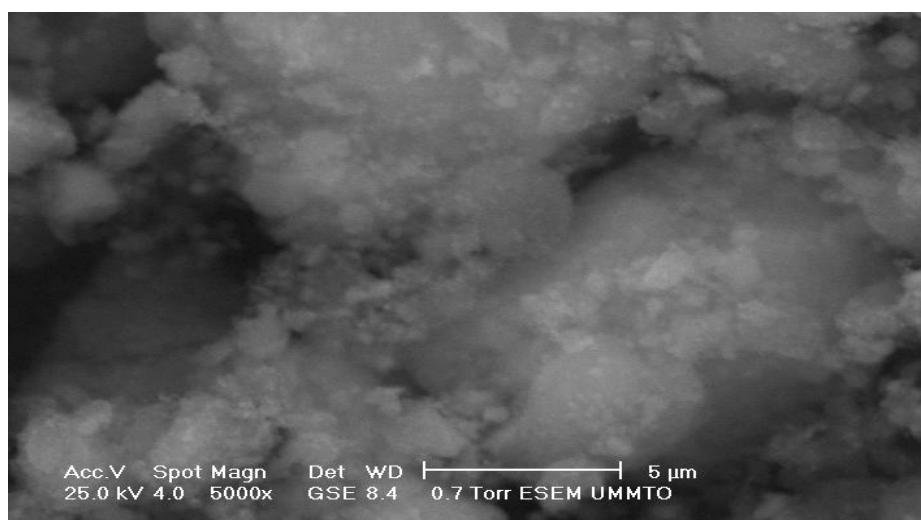


Figure III.7: Image MEB du matériau ZnAl-HT .

La Figure III.7 présente le cliché de microscopie électronique à balayage de l'échantillon ZnAl-HT. Le matériau présente une morphologie sans aucune forme définie, il se présente sous forme d'agglomérat avec différentes tailles des grains.

Conclusion

Le matériau ZnAl-HT a été préparé par la méthode micro-onde.

➤ Ce matériau a été examiné par différentes techniques physico-chimiques d'analyses, à savoir: la diffraction des rayons x (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie par absorption atomique (SAA).

- L'analyse chimique a clairement confirmé que le rapport molaire est proche de la valeur prévu initialement pour ZnAl-HT.
- La diffraction de rayon X de l'échantillon a confirmé l'obtention de la structure d'hydrotalcite.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite.

Chapitre IV
Domaines d'application des
hydrotalcites

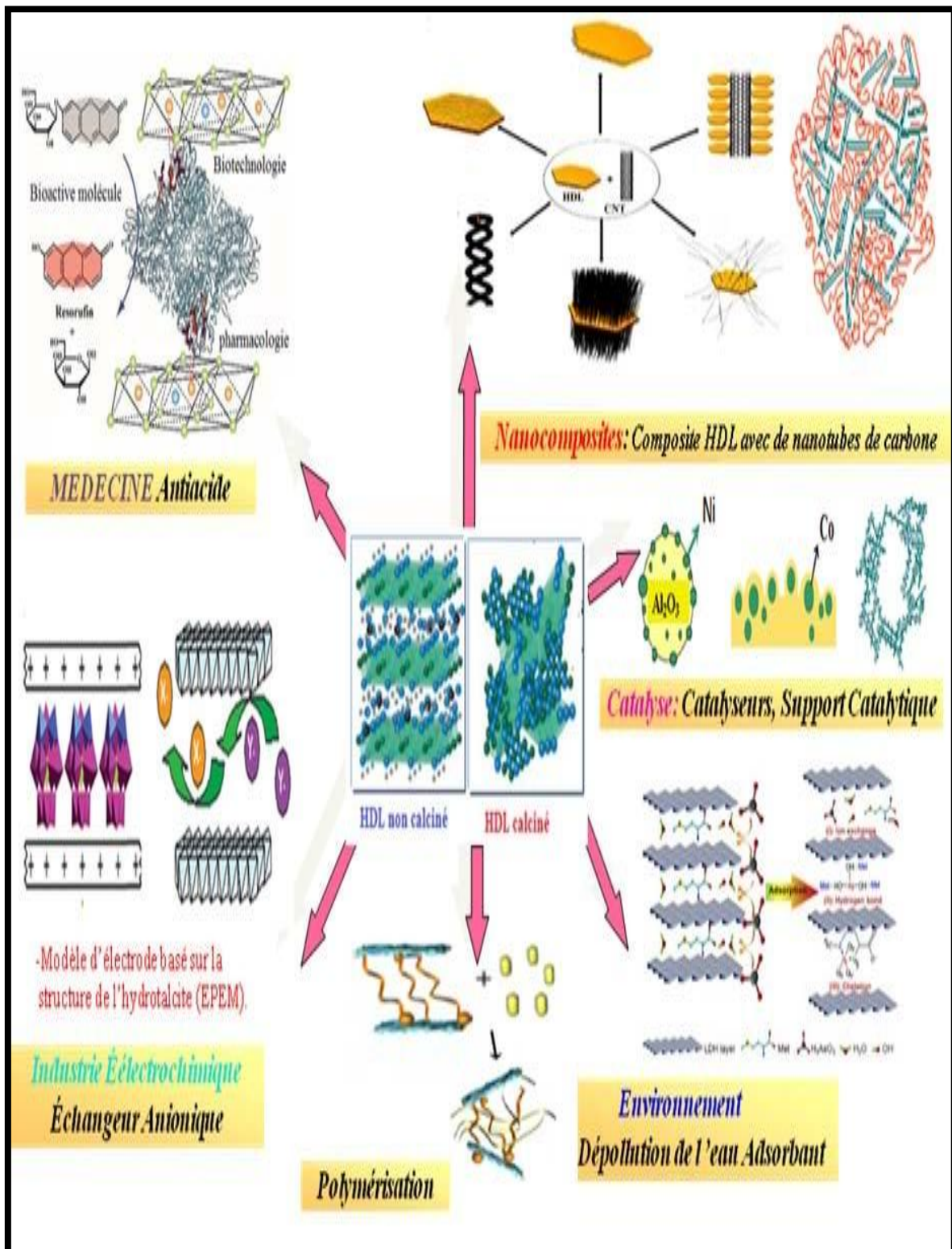


Figure IV.1 : Différents domaines d'utilisation des hydrotalcites.

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) font l'objet d'intenses recherches et études depuis quelques décennies, dans le but de découvrir de nouvelles structures susceptibles d'avoir des applications dans des domaines multiples et variés. Les HDLs sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs propriétés particulières évoquées précédemment. Les applications actuellement les plus développées sont extrêmement nombreuses; elles se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets, certaines de ces applications sont détaillées ci-dessous:

Application en environnement

La protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur dans le développement des nouveaux procédés industriels chimiques. Depuis 10 ans, des investigations et des travaux ont été menés autour de l'utilisation des HDLs, pour la dépollution de sites environnementaux et la prévention de la dispersion des polluants, dans le milieu naturel et la santé et la sécurité. Les publications relatives à une application environnementale des HDLs sont en augmentation constante. De nombreuses substances potentiellement dangereuses pour la santé des personnes et l'environnement sont visées par l'utilisation des HDLs qui sont des matrices intéressantes dans ce domaine [48, 49], comme capteur potentiel d'iodures afin de piéger l'iode 129 qui possède une longue durée de vie ($t_{1/2} = 15,7$ millions d'années), comme capteurs de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols et aussi comme piègeurs de radionucléides (Tc, Re)[50], comme relargueurs chimiques (formulation de pesticides, films insecticides) pour l'adsorption des gaz à effet de serre [51] et aussi comme piègeurs de métaux lourds[52]. Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption grâce à ces matériaux. Lazaridis et al. [53] ont étudié la capture de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur les MgAl-HDL calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont des plus efficaces.

Aujourd'hui une grave contamination des sols et de l'eau se pose et beaucoup de tentatives visant à éliminer les ions anioniques et les pesticides par adsorption sont envisagés. Ainsi les HDL peuvent être des candidats intéressants dans ces applications. Ils trouvent une place importante dans ce domaine [54] car ils se sont avérés des matériaux très efficaces pour l'intercalation ou le piégeage des anions ou des molécules indésirables pour l'environnement.

Ils ont des affinités plus grandes pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents [55, 56], et peuvent prendre l'espèce anionique de la solution selon trois mécanismes différents :

- Soit par adsorption ;
- Soit par échange anionique de couche intercalaire ;
- Soit par reconstruction extérieure d'un précurseur calciné HDL par "effet mémoire" [57].

Le mécanisme de l'adsorption des anions inorganiques sur les HDL peut être utilisé pour la dépollution des sols ou des eaux et de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage, par exemple, d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [58, 59] ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [60].

A titre d'exemple, on peut citer le cas de la sorption d'ions chromate Cr(VI) sur une hydrotalcite de synthèse (Mg-Al- CO_3) et sur son produit de calcination à 550°C. On peut constater que la cinétique de sorption est rapide (l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes de contact) et que le phénomène dépend du pH. L'adsorption, par le matériau calciné, de solutions contenant de 15 à 300 mg/l de Cr(VI) a donné de bons résultats. Une comparaison des capacités de sorption des ions par l'hydrotalcite calcinée avec d'autres phases HDL montre bien la supériorité des propriétés de sorption des hydrotalcites calcinées d'où l'utilité de ces matériaux dans le domaine du traitement des eaux usées [61].

Les HDL et les produits issus de leur calcination sont susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces derniers peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer plusieurs travaux :

L'adsorption des acides aminés aliphatiques sur Mg-Al- CO_3^{2-} . Les principaux facteurs tels que la température, le pH et la concentration du milieu aqueux ont été étudiés.

- Les isothermes de cette adsorption montrent que l'augmentation de la concentration favorise l'adsorption alors que la température et le pH sont défavorables [62] ;
- Les acides humiques piégés par sur des HDL à base de fer ou rouilles vertes [63] ;
- L'adsorption de tripolyphosphate sur l'hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al calciné et non calciné, adsorption réalisée en fonction du temps de contact, de la température, la concentration initiale de la solution et le pH initial de la solution ; il en ressort :

1. Les deux phases peuvent être utilisées comme des adsorbants efficaces pour l'élimination du tripolyphosphate.
 2. L'adsorption du tripolyphosphate sur les deux phases se fait par échange anionique et par « effet mémoire » de l'HDL [64].
- Les résultats obtenus lors de l'adsorption du pesticide dicamba (acide 3,6-dichloro-2-méthoxy benzoïque) sur les HDL calciné et non calciné ont montré que le traitement thermique influe sur l'adsorption du micropolluant. L'effet de l'ion compétiteur a été mis en évidence dans ce processus d'adsorption [65].

Application en catalyse

Des oxydes métalliques simples ou mixtes issus des HDLs calcinés ont par ailleurs suscité un grand intérêt en catalyse en tant qu'échangeurs d'anions [66], comme supports de catalyseurs ou bien pour leurs propriétés basiques comme catalyseurs pour effectuer des réactions de condensation aldolique, auto-condensation de l'acétone, condensation du citral [67, 68], condensation de Claisen-Schmidt, ou de Knoevenagel d'alkylation, aussi comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type Ziegler-Natta [69,70] et en photocatalyse. Les HDLs peuvent être également utilisés comme catalyseurs et supports de catalyseurs pour l'hydrogénation et pour les réactions de reformage du méthane [71]. D'autre part, l'activité catalytique des HDLs non calcinés a été peu étudiée par rapport aux HDLs calcinés et ceci en raison de la faible stabilité thermique de la structure en couches et de la faible surface spécifique par rapport aux HDLs calcinés. Toutefois, leur efficacité a pu être démontrée pour catalyser la réaction d'hydrogénation de benzaldéhyde [72], comme catalyseurs de la réaction d'époxydation du styrène (Mg-Al) [73], ou bien de l'hydroxylation du phénol (Co-Ni-Al) [74].

Les oxydes produits lors de la calcination des HDLs à plus ou moins haute température possèdent en effet des propriétés basiques, une dispersion homogène des ions métalliques et sont thermiquement stables, et montrent des surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-300 m²/g). Ces catalyseurs sont utilisés dans la réaction de reformage du méthane par excellence grâce à l'existence des sites O²⁻ très basiques en surface.

Applications en médecine

L'application dans le domaine médical des HDLs (comme vecteurs des principes actifs des médicaments, des biomolécules ou immobiliser d'enzymes) repose sur leur propriété d'échange anionique, l'effet mémoire et aussi sur leur basicité.

Le caractère basique est déjà utilisé pour commercialiser les hydrotalcites comme médicament anti-pepsinique et pour traiter les ulcères gastriques. Playle et al. [75] ont constaté que l'administration par voie orale de comprimés d'hydrotalcites ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6. D'autre part, plusieurs biomolécules sensibles à l'environnement ont pu être encapsulés dans des HDLs par l'utilisation de la propriété d'échange anionique avant d'être introduites dans le corps. Ces molécules se stabilisent dans le domaine inter-lamellaire sans perdre leurs propriétés chimiques ni leurs activités biologiques. Par exemple: les porphyrines[76], amino-acides[77], des acides gras [78], ou aussi des vitamines [79] telles que l'acide rétinolique (vitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C) et le tocophérol (vitamines E) qui sont très sensibles à la lumière et/ou à l'oxygène[80].

Beaucoup de biomolécules anioniques ont été intercalés dans des HDLs telles que: les oligomères, l'ADN simple ou double, ATP, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés, ainsi que d'autres biomolécules pharmaceutiquement actives tels que les anti-inflammatoires (diclofénac, acide salicylique, naproxène, fenbufène...) qui après l'intercalation et le stockage dans les HDLs pourraient être libérés progressivement dans le corps humain. Après l'intercalation et le stockage, les HDLs assurent le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL, en raison du pH acide de l'estomac.

D'autres travaux ont montré l'utilisation des HDLs combinés d'un système d'imagerie optique et de traceurs fluorescents qui ciblent spécifiquement les tumeurs et aussi pour le diagnostic de nombreuses maladies (imagerie médicale) [81].

Domaine pharmaceutique

Les hydrotalcites trouvent aussi des applications dans le domaine pharmaceutico-médical [82,83]. Actuellement, la formule chimique pharmaceutique la plus exploitée concerne une hydrotalcite hydratée de type MgAl-HT basique. Sa propriété pharmacologique repose sur son caractère antiacide empêchant l'abaissement du pH intra gastrique

Ces matériaux sont dotés de propriétés de capture de substances anioniques telles que les phosphates dans les fluides gastro-intestinaux aidant à minimiser et à empêcher les développements pathologiques [84].

Par ailleurs, la possibilité d'intercaler des molécules bioactives telles que l'ibuprofène, l'aspirine et le paracétamol, dans l'espace interfeuillelet a également propulsé l'usage des phases HDL comme médicaments. En effet, l'encapsulation de molécules biologiques actives telles que les anti-inflammatoires par les HDL a suscité récemment un grand intérêt dans le domaine de la recherche scientifique pharmaceutique [85]. Une encapsulation visant à améliorer leurs conditions d'administration et de distribution contrôlées dans le corps humain [86].

Domaine électrochimique

Les hydrotalcites possèdent, en plus d'une grande capacité d'échange anionique, une dispersion homogène et régulière des charges positives des feuillettes, et des charges négatives des espaces interfeuillelets [87], d'où la possibilité de leur usage dans le domaine de l'électrochimie comme électrodes. Le principe d'application consiste à immobiliser sur une électrode des molécules électro-actives afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques. Certains auteurs avaient alors proposé un modèle d'énergie électrostatique [87] qui repose sur :

- L'attraction entre les charges positives des couches et les anions intercalés.
- La répulsion entre les anions dans l'espace inter-lamellaire.

Comme nous le constatons, les perspectives ouvertes par l'utilisation des hydrotalcites dépassent le seul cadre de la catalyse et de l'adsorption, pour concerner de nouvelles thématiques pluridisciplinaires émergentes), à savoir la séparation de molécules biologiquement actives (synthèse asymétrique), la conception de capteurs et l'application en industrie électrochimique, Conception d'électrodes (remplissage)...etc.

Applications cosmétiques

Les Hydrotalcites ont été largement employés comme épaississants et des stabilisants d'émulsion dans des produits cosmétiques. Ils sont également utilisés comme principes actifs dans les produits cosmétiques en raison de leur grande capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines, etc. Ils peuvent être appliqués comme antisudorax pour donner à la peau l'opacité et la brillance [88].

Applications diverses

La décomposition catalytique du méthane était possible à l'aide des oxydes mixtes Ni-Cu-Mg-Al issus de la calcinés à 800°C des HDL et ceci dans le but de produire des nano fibres et/ou des nanotubes de carbone. L'activité des catalyseurs à base de nickel (avec divers supports) dans les réactions de déshydrogénation.

Zheming et coll. [89] ont étudié l'encapsulation du curcumine sur les hydrotalcites Mg/Al=3 par la méthode de copréciptation et la méthode d'échange ionique. Parmi les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation : la DRX et IRTF et puis ils ont étudié la libération de ce médicament dans le milieu à pH = 4 et à pH = 6,5.

Narita [90] a montré que les acides aminés et les protéines neutres étaient difficiles à intercaler par la méthode d'échange ionique, mais qu'il était tout à fait possible de les intercaler par les méthodes de coprecipitation et de reconstruction.

Wong et Buchheit [91] ont utilisé l'effet mémoire de l'hydroxyde calciné Li/Al afin de l'inclure dans une matrice époxyde perméable à l'eau pour voir la prise d'eau dans les enduits organiques optiquement opaques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre présente étude a pour objectif principale l'élaboration d'un hydrotalcite de type ZnAl-HT par la méthode de micro-onde à pH basique. Nous nous sommes intéressés aussi à la description de différentes techniques d'analyse employé pour la caractérisation de cette HDL et montrer les différents domaines d'applications de ces matériaux.

Cette étude nous a permis de dégager quelques résultats de caractérisation :

- L'analyse chimique SAA a confirmé que le rapport molaire est proche de la valeur prévue au départ pour ZnAl-HT .
- La diffraction de rayon X a confirmé l'obtention de la structure d'hydrotalcite .
- L'analyse par spectroscopie infrarouge IRTF a confirmé l'obtention des bandes caractéristiques de l'HDL.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB de solide met en évidence une morphologie caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires.

Perspectives

Les perspectives de cette étude se déclinent sous différents volets qui devraient permettre de confirmer certains de nos résultats ou de compléter cette étude :

- Approfondir la caractérisation physico-chimique en utilisant d'autres techniques d'analyse (MET, XPS, ...etc.) ;
- Tester ces hydrotalcites comme matériaux adsorbants dans le domaine d'adsorption sur des eaux usées réelles des stations de traitement des eaux usées ou bien des rejets industriels.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] S.A. Theofanidis., V.V. Galvita., H. Poelman., G.B. Marin, Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 3028-3039.
- [1] K.D. Dewoolkar., P.D. Vaidya, Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 6094-6106.
- [2] Z. Hao., Q. Zhu., Z. Jiang., B. Hou., H. Li, Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed, *Fuel processing technology*, 90 (2009) 113-121.
- [3] S.V. Prasanna., P.V. Kamath, Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 6315-6320.
- [4] F- Cavani., F-Trifiro, A-Vaccari, Hydrotalcite –type anionique clays: Préparation, propriétés and applications. *Today* 11 (1991) 173- 301.
- [5] A. Tsyganok, Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 493-498. *Appl. Catal A, Gen.*311(2006)164.
- [6] E.L. Crepaldi., P.C. Pavan., J. Tronto., J.B. Valim, Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)–Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants, *Journal of colloid and interface science*, 248 (2002) 429-442.
- [7] N. Aider., F. Touahra., F.Bali., B. Djebbari, D. Lerari., K. Bachari., D.Halliche, 2018. Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO₂ reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 8256-8266.
- [8] S.V. Prasanna., P.V. Kamath., Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 6315-6320.
- [9] B.E. Prasad., P.V. Kamath., K. Vijayamohanan, Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions, *Langmuir*, 27 (2011) 13539-13543.

- [10] G.S. Thomas., P.V. Kamath, The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour, *Solid State Sciences*, 8 (2006) 1181-1186.
- [11] B. Djebbari., V.M. Gonzalez-Delacruz., D. Halliche., K. Bachari., A. Saadi., A. Caballero., J.P. Holgado., O. Cherifi, Erratum to: Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111 (2014) 817-817.
- [12] F. Touahra., M. Sehaïlia., W. Ketir, K. Bachari., R. Chebout., M. Trari., O. Cherifi, D. Halliche, Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process, *Applied Petrochemical Research*, 6 (2015) 1-13.
- [13] Y. You., H. Zhao., G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 217-226.
- [14] W.T. Reichle., Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94 (1985) 547-557.
- [15] Caldararu., Horia, A. Caragheorghopol, A. Corma, F. Rey, V. Fornés, One-electron donor sites and their strength distribution on some hydrotalcite and MgO surfaces as studied by EPR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 (1994) 213-218.
- [16] R.P. Bontchev., S. Liu., J.L. Krumhansl., J. Voigt., T.M. Nenoff, Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-x}\odot 4H_2O$ ($A, A' = Cl^-, Br^-, I^-, \text{ and } NO_3^-$, $2 \geq x \geq 0$) Derivatives, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3669-3675.
- [17] M. Mokhtar., A. Inayat., J. Ofili., W. Schwieger, Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study, *Applied Clay Science*, 50 (2010) 176-181.
- [18] C. Li., G. Wang, D.G. Evans., X. Duan, Incorporation of rare-earth ions in Mg–Al layered double hydroxides: intercalation with an [Eu(EDTA)]⁻ chelate, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4569-4575.

- [19] M. Aramendía, Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol–Gel Method, *Journal of Solid State Chemistry*, 168 (2002) 156-161.
- [20] C. Delmas., Y. Borthomieu, *Chimie Douce Reactions: A New Route to Obtain Well Crystallized Layer Double Hydroxides*, *Journal of Solid State Chemistry*, 104 (1993) 345-352.
- [21] A. Bankauskaite., K. Baltakys, The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using different partially soluble and insoluble in water magnesium and aluminium components, *Science of Sintering*, 43 (2011) 261-275.
- [22] L. Liao., N. Zhao., Z. Xia, Hydrothermal synthesis of Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3897-3901.
- [23] M. Adachi-Pagano., C. Forano., J.-P. Besse, Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1988-1993.
- [24] M. Ogawa., H. Kaiho, Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles, *Langmuir*, 18 (2002) 4240-4242.
- [25] J.A. Rivera., G. Fetter., P. Bosch, Microwave power effect on hydrotalcite synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 306-314.
- [26] G. Fetter., F. Hernández., A.M. Maubert., V.H. Lara, P. Bosch, Microwave Irradiation Effect on Hydrotalcite Synthesis, *Journal of Porous Materials*, 4 (2000) 27-30.
- [27] L. Indira., M. Dixit., P.V. Kamath, Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations, *Journal of Power Sources*, 52 (1994) 93-97.
- [28] P. Benito., F.M. Labajos., V. Rives, Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding, *Pure and Applied Chemistry*, 81 (2009) 1459-1471.
- [29] F. Matei-Rutkowska., G. Postole., C. Rotaru., M. Florea., V. Pârvulescu, P. Gelin, Synthesis of ceria nanopowders by microwave-assisted hydrothermal method for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2016).

- [30] P. Benito., I. Guinea., F.M. Labajos., J. Rocha, V. Rives, Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 292-302.
- [31] Z. Yang., K.-M. Choi., N. Jiang., S.-E. Park, Microwave synthesis of hydrotalcite by urea hydrolysis, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28 (2007) 2029-2033.
- [32] Y.J. Asencios., E.M. Assaf, Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalyst: effect of nickel content, *Fuel processing technology*, 106 (2013) 247-252.
- [33] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1530-1538.
- [34] J. Wang., D. Li., X. Yu., M. Zhang., X. Jing, Fabrication of layered double hydroxide spheres through urea hydrolysis and mechanisms involved in the formation, *Colloid and Polymer Science*, 288 (2010) 1411-1418.
- [35] J.-M. Oh., S.-H. Hwang., J.-H. Choy, The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 285-291.
- [36] W.H. Bragg., W.L. Bragg., G. Bell , sons, ltd., London, 1918.
- [38] W.A. Hendrickson, 69 (2013) 51-59.
- [39] M. Makri., M. Vasiliades., K. Petalidou., A. Efstathiou, *Catalysis Today*, 259(2016) 150-164.
- [40] B. Djebbari., V. Gonzalez-Delacruz., D. Halliche., K. Bachari., A. Saadi., A. Caballero, J.P. Holgado., O. Cherifi, Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111 (2014) 259-275.
- [41] A.I. Tsyganok., T. Tsunoda., S. Hamakawa., K. Suzuki, K. Takehira., T. Hayakawa, Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides, *Journal of Catalysis*, 213 (2003) 191-203.

- [42] F. Touahra., M. Sehailia., D. Halliche., K. Bachari., A. Saadi., O. Cherifi, (MnO/Mn₃O₄)-NiAl nanoparticles as smart carbon resistant catalysts for the production of syngas by means of CO₂ reforming of methane: Advocating the role of concurrent carbothermic redox looping in the elimination of coke, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46),(2016) 21140–21156.
- [43] S.J. Kalita., S. Verma, Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010) 295-303.
- [44] E.L. Crepaldi., P.C. Pavan., J. Tronto., J.B. Valim, Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)–Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants, *Journal of colloid and interface science*, 248 (2002) 429-442.
- [45] M. Jobbagy, A.E. Regazzoni, Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD, *Journal of colloid and interface science*, 275 (2004) 345-348.
- [46] Nejati K., S. Davary and M. Saati. (2013) Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid
- [47] J. Perez-Ramirez., G. Mul., F. Kapteijn., J. Moulijn, A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 2529-2536.
- [48] J. Inacio., C. Taviot-Gueho., C. Forano., J. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 18 (2001) 255-264.
- [49] E.M. Moujahid., J. Inacio., J.-P. Besse, F. Leroux, Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 57 (2003) 37-46.
- [50] M.T. Olguin., P. Bosch., D. Acosta, S. Bulbulian, ¹³C-Sorption by Thermally Treated Hydrotalcites, *Clays and Clay Minerals*, 46 (1998) 567-573.
- [51] Y. Ding., E. Alpay, Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 3461-3474.
- [52] N. Lazaridis., D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water research*, 37 (2003) 2875-2882.

- [53] N. Lazaridis, Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite, *Water, Air, and Soil Pollution*, 146 (2003) 127-139.
- [54] J. H. Choy., S. Y. Kwak., Y.J.Jeong, J.S. Park, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 39 (2000)4041-4045;
- [55] S. Miyata, *Clays. Clay. Miner.*, 31 (1983) 305.
- [56] P. K. Dutta., M. Puri, *Phys. Chem.*, 93 (1989) 376.
- [57] K. Chibwe., W. Jones, *Chem. Com.*, 926 (1989).
- [58] L. Chatelet., J. V. Bottero., J. Yvon., A. Bouchelaghem, *Coll. Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111(1996)167-175.
- [59] J. Das., D. Das., G. P. Dash., *J. Coll. Inter. Sci.*, 251 (2002) 26-32.
- [60] X. Duan., D.G. Evans., D. M. P. Mingos," Layered Double Hydroxides: structure and bonding",Ed. Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [61] A.Bakhti., M.Said , sorption des ions chromate sur hydrotalcite de synthèse calciné, *water Qual.Res. J.Canada*, (2005) 177-183
- [62] F.Silverio., M.J.D. Reis., J.Trnto., J.B. Valim.*Appl .Surf.Sci* (2007).
- [63] K. Xing., H. Wang., L. Guo,W. Song, Z. Zhao, *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* 328 (2008) 15-20.
- [64] J. Kim., W. S. Shin., D. Song and S. J. CHoi, *Multi-Step, Water, Air, and Soild Pollution* (2005) 166: 367-380.
- [65] M.A. Drezdzon, Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors, *Inorganic Chemistry*, 27 (1988) 4628-4632.
- [66] M.N. Bennani., D. Tichit., F. Figueras., S. Abouarnadasse, Synthèse et caractérisation d'hydrotalcites Mg-Al. Application à l'édolisation de l'acétone, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96 (1999) 498-509.

- [67] J. Di Cosimo., V. Díez., C. Apestegua, Synthesis of α , β -unsaturated ketones over thermally activated Mg–Al hydrotalcites, *Applied Clay Science*, 13 (1998) 433-449.
- [68] M. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Synthesis of pseudoionones by acid and base solid catalysts, *Catalysis Letters*, 79 (2002) 157-163.
- [69] J. Roelofs, A.J. van Dillen, K. De Jong, Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts, *Catalysis Today*, 60 (2000) 297-303.
- [70] M. áLakshmi Kantam, K. áKoteswara Rao, Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C–C bond formation, *Green Chemistry*, 3 (2001) 257-260.
- [71] B. Choudary, Madhi, S& Chowdari, NS& Kantam, ML& Sreedhar, B, *J Am Chem Soc*, 124 (2002) 47.
- [72] Á. Mastalir, Z. Király, Pd nanoparticles in hydrotalcite: mild and highly selective catalysts for alkyne semihydrogenation, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 372-381.
- [73] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz, A. Martín, M. Folgado, L. Daza, Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 961-967.
- [74] H. Zazoua, A. Saadi, K. Bachari, D. Halliche, C. Rabia, Synthesis and characterization of Mg–M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde, *Research on Chemical Intermediates*, 40 (2014) 931-946.
- [75] B. Tyagi, U. Sharma, R.V. Jasra, Epoxidation of styrene with molecular oxygen over binary layered double hydroxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 408 (2011) 171-177.
- [76] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan, Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 161-171.
- [77] S.R.G. A. C. Playle, A. F. Llewellyn The in vitro antacid and anti-pepsin activity of hydrotalcite, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 49 (1974) 298-302.
- [78] D.S. Robins, P.K. Dutta, Examination of fatty acid exchanged layered double hydroxides as supports for photochemical assemblies, *Langmuir*, 12 (1996) 402-408.

- [79] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation, *Journal of Solid State Chemistry*, 162 (2001) 52-62.
- [80] M. Borja, P.K. Dutta, Fatty acids in layered metal hydroxides: membrane-like structure and dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 5434-5444.
- [81] S.-H. Hwang, Y.-S. Han, J.-H. Choy, Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts, *Bulletin-Korean Chemical Society*, 22 (2001) 1019-1022.
- [82] A. Flesken-Nikitin, I. Toshkov, J. Naskar, K.M. Tyner, R.M. Williams, W.R. Zipfel, E.P. Giannelis, A.Y. Nikitin, Toxicity and biomedical imaging of layered nanohybrids in the mouse, *Toxicologic pathology*, 35 (2007) 804-810.
- [83] X. Bi, H. Zhang, L. Dou, *Pharmaceutics* 6 (2014) 298.
- [84] L.A. Rodrigues, A. Figueiras, F.Veiga, R. M. Freitas, *Colloids and Surfaces Biointerfaces* 103 (2013) 642.
- [85] O okubo, H. Hayashi, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81 (1992) 1139.
- [86] Choy, *Angewandte Chemie International Edition*, 39 (2000) 4041.
- [87] Z. ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H.Yu, C.P. Fang, D. Li. *J. Chem. Phys.*, 19 (2006) 3.
- [88] J. H. Choy, S. Y. Kwak, Y.J.Jeong, J.S. Park, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 39 (2000)4041-4045.
- [89] F. P. Bonina, M. L. Giannossi, L.Medici, C. Puglia; V. Summma, F.T Ateo; Diclofenac-hydroxalater: In vitro and in vivo release experiments; *Applied Clay Science* 41(2008) 165171.
- [90] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako; *Pharmaceutics*,269(2004) 469-478.
- [91] F. Wong, R. G. Buchheit, *Prog. Org. Coatings*, 51 (2004) 91.

Résumé

Les hydroxydes double lamellaire HDL sont des matériaux synthétiques appelés aussi argile anioniques, appartiens à une large classe de composé lamellaire inorganique à caractère basique. Ces solides sont appliqués dans divers domaines.

L'hydrotalcite synthétisé par les méthodes de micro-onde avec un rapport molaire $M^{2+}/M^{3+}=2$ à pH=10. Nous avons caractérisé notre échantillon par différentes méthodes physico-chimiques : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique par adsorption atomique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : hydroxyde double lamellaire, micro-onde, méthodes physico-chimiques.

Abstract

HDL double lamellar hydroxides are synthetic materials also called anionic clays. They belong to a large class of inorganic lamellar with a basic character. These solids are applied in various fields.

Hydrotalcite synthesized by microwave methods with a molar ratio $M^{2+}/M^{3+}=2$ and pH=10. We characterized our sample by different physico-chemical methods : X-ray diffraction (XRD), chemical analysis by atomic adsorption, Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM).

Keywords : Double lamellar hydroxide, microwave, physico-chemical methods .