**République Algérienne Démocratique et Populaire** Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



## FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE

# **MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le Diplôme de

# MASTER

Spécialité: Chimie Option: Chimie Physique

# ETUDE DES PARAMETRES ET CONDITIONS DE PREPARATION DES HYDROTALCITES

Présenté par

# **M<sup>elle</sup> HOUACINE NOUARA**

Soutenu publiquement le 26/09/2016, devant le jury composé de :

MCA

MCB

MAA

MCB

MmeKLALECHE LyndaMmeANNANE KahinaMmeBENKHEMOU MalikaMmeAIDER/AMEUR Nadia

UMMTO UMMTO UMMTO UMMTO Présidente Examinatrice Examinatrice Rapporteuse

**Promotion : 2016** 

Remerciements

\*\*Ce travail a été réalisé au département de chimie, de la faculté des Sciences de l'Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la direction de **Mme AMEUR**.

\*\* Mes premiers remerciements s'adressent à ma promotrice **Mme AIDER Nadia** maitre de conférences (B) à l'université de Tizi ouzou, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener ce modeste travail.

\*\* Je tiens à remercier **Mme BOUABDELLAH SALIHA** la responsable du laboratoire de chimie minérale et **M<sup>me</sup> BELKADI FAZIA** la responsable du laboratoire de chimie physique de m'avoir bien accueilli au laboratoire, d'avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour le bon déroulement des expériences.

\*\* Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de ce mémoire :

- **Mme MITICHE Lynda Ep. KLALACHE** maitre de conférences (A) à l'université de Tizi ouzou qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance,
- Mme BENKHEMOU Malika maitre assistante (A) à l'université de Tizi ouzou d'avoir accepté d'être examinatrice,
- M<sup>elle</sup> ANNANE Kahina maitre de conférences (B) à l'université de Tizi ouzou d'avoir accepté d'être examinatrice,

\*\*Je tiens à remercier vivement les membres de ma très chère famille ,tous mes amis et merci pour votre soutient.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère et A mon cher père

qui m'ont soutenu, et qui ont été toujours la pour moi.

A mon frère Mourad et A mes sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis (es).

# Listes des figures

Figure I.1 : Hydrotalcite	5
<b>Figure I.2 :</b> Structure de la brucite $Mg(OH)_2$	6
Figure I.3 : Schéma détaillé de la structure des HDL	7
Figure I.4 : Schéma représentatif des paramètres de la structure lamellaire	8
Figure I.5 : Principe de la reconstruction	9
Figure II.1 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des hydrotalcites	17
Figure II.2 : Principe de la loi de Bragg	19
Figure III.1 : Etapes de préparation des catalyseurs par la méthode de co-precipitation	27
Figure III.2 : Synthèse des catalyseurs type hydrotalcites	28
Figure III.3 : Le chauffage à reflux	28
<b>Figure III.4 :</b> (a) filtration de produit (b) ; HDL après filtration(c) ; Produit HD	L après
broyage	29
Figure III.5 : Four de calcination	29
Figure III. 6: Micrographie du solide Ni-Al non calciné	33
Figure III.7 : Micrographie du solide Ni-Al calciné à 300°C	33
Figure III.8 : Micrographie du solide Ni-Al calciné à 400°C	34
Figure III.9 : Micrographie du solide Ni-Al calciné à 700°C	34
Figure III.10 : Micrographie du solide Ni-Al calciné à 800°C	34
Figure III.11 : Micrographie du solide Ni-Fe non calciné	34
Figure III.12 : Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 300°C	35
Figure III.13 : Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 400°C	35
Figure III.14 : Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 700°C	35

Figure III.15 : Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 800°C35
Figure III.16 : Spectres de diffraction de rayons X des solides Ni-Al et Ni-Fe non calciné
avec R=1, 2 et 3
Figure III.17: Spectres de diffraction de rayons X des échantillons NiAl-T calcinés à
différentes températures avec R=1, 2 et 3
Figure III.18 : Spectres de diffraction de rayons X des échantillons Ni-Fe-T calcinés à
différentes températures avec R=1, 2 et 340
<b>Figure III.19 :</b> Spectres infrarouge des solides Ni-Al-R non calcinés avec (R=1, 2 et 3)41
<b>Figure III.20 :</b> Spectres infrarouge des solides Ni-Fe- non calcinés avec (R=1, 2 et 3)42
<b>Figure III.21 :</b> Spectres infrarouge des solides Ni-Al-T calcinés avec R=1,2 et 3
<b>Figure III.22 :</b> Spectres infrarouge des solides Ni-Fe- calcinés avec R=1,2 et 344

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1 :</b> Les réactifs utilisés dans la solution A pour la 1 <sup>ére</sup> série et la 2éme série
avec des rapports molaires R= 1,2 et 326
<b>Tableau III .2 :</b> Les réactifs utilisés dans la solution B
<b>Tableau III.3 :</b> Nomenclature des échantillons Ni-M élaborés au laboratoire
<b>Tableau III.4 :</b> Analyse chimique par adsorption atomique des hydrotalcites Ni-M-R noncalciné (M=Al et Fe), (R= 1, 2 et 3)
<b>Tableau III.5 :</b> Analyse chimique par adsorption atomique des catalyseurs Ni-Al-T et Ni-Fe- $(T = la Température de calcination) avec R= 231$
Tableau III. 6 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des hydrotalcites non calcinés et calcinés avec R=2
Tableau III.7 : Paramètres cristallographiques des échantillons Ni-Al et Ni-Fe non calcinés

# Sommaire

# Sommaire

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

# Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction
I.1. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires4
I.2. Structure des hydrotalcites
I.2.1. Description structurale
a. Le feuillet (nature de MII et MIII7
b. La valeur de x7
c. Les paramètres de maille8
d. L'espace interfeuillet (interfoliaire)8
I.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires9
a. Calcination9
b.Reconstruction9
I.4. Méthodes de préparation des HDL10
a. Coprécipitation10
b. Echange anionique10
I.5. Les différentes applications des HDL11
a.Catalyse11
b.Environnement11
c.Pharmaceutique11
d.Electrochimie11
Références bibliographiques

# **Chapitre II : Techniques expérimentales**

Introduction17
1. Analyse chimique élémentaire17
2. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)
3. Diffraction de rayons X (DRX)19
4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)20
5. Microscopie électronique à balayage (MEB)21
Références bibliographiques
Chapitre III : Préparation et caractérisation des HDL
Introduction
III.1. Synthèse des matériaux catalytiques
III.1.1. Conditions de synthèses des catalyseurs
III.1.2. Préparation des hydrotalcites par la méthode de Co-précipitation25
a. Réactifs26
b. Mode opératoire
c. Nomenclature
III.2. Caractérisations physico-chimiques des hydrotalcites
1. Analyse chimique par absorption atomique
2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET)
3. Microscopie électronique à balayage (MEB)
4. Diffraction des rayons X (DRX)
a. Evolution de la structure de l'hydrotalcite non calcinés en fonction de la valeur du
rapport $Ni^{2+}/Al^{3+}$ et $Ni^{2+}/Fe^{3}$
b. Evolution de la structure de l'hydrotalcite en fonction de la température de calcination
(Ni-Al-T et Ni-Fe-T)
5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)41
a. Evolution des spectres infrarouge des échantillons non calcinés en fonction de la valeur
du rapport $Ni^{2+}/Al^{3+}$ et $Ni^{2+}/Fe^3$
b. Evolution de la structure de l'hydrotalcite en fonction de la température de calcination
(Ni-Al-T et Ni-Fe-T)
Références bibliographiques

Conclusion générale
---------------------

# **INTRODUCTION GENERALE**

#### **INTRODUCTION GENERALE**

Actuellement en science des matériaux, de nouvelles structurations sont fortement recherchées pour satisfaire aux propriétés de diffusion et d'accessibilité, nécessaires dans de nombreux domaines d'application (adsorption, catalyse...), la plupart des processus impliqués intervenant aux interfaces entre matériau et milieu environnant, liquide ou gazeux.

La catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles en améliorant la vitesse des transformations chimiques et la sélectivité de la réaction vers le (s) produit (s) recherché (s). Par ailleurs, des procédés photo-catalytiques ont connu un essor considérable dans l'obtention de sources d'énergie alternatives et dans la protection de notre environnement.

Les catalyseurs bimétalliques sont utilisées majoritairement pour leurs propriétés d'échange anionique et leur caractère basique. Ils sont de plus en plus répandue dans plusieurs réactions, notamment dans la condensation de Knoevenagel. Leur intérêt réside dans le fait qu'ils sont souvent plus actifs et/ou plus sélectifs que chacun des métaux pris séparément.

Les argiles sont divisées en deux grandes classes : les argiles cationiques qui se trouvent abondamment dans la nature et les argiles anioniques qui sont plutôt rares mais simples à préparer au laboratoire et relativement peu coûteuses. Les argiles anioniques, composés bimétalliques, les plus étudiées sont les hydrotalcites qui sont également connues sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Ceux-ci appartiennent à une large famille des argiles anioniques. Leur formule brute peut s'écrire comme suit:

## $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_{2}]^{x+} [x/n A^{n-} m H_{2}O]^{x-}$

Les cations métalliques sont à l'état d'oxydation +2 et +3 et  $A^{n-}$  l'anion de compensation permettant l'électroneutralité du matériau. Ces hydroxydes ont une structure de type brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>) qui présente des feuillets dans lesquels les différents métaux sont distribués de façon homogène (les anions de compensation et les molécules d'eau étant localisés dans l'espace interfoliaire). Leur calcination conduit à la formation d'oxydes par déshydratation, déshydroxylation et décomposition des anions de compensation. Ces oxydes formés possèdent des surfaces spécifiques relativement élevées, ils possèdent un caractère acido-basique, ainsi que des propriétés redox. Leurs applications s'avèrent être très vastes et variées, en raison de leurs propriétés électrochimiques, d'échanges anioniques et d'adsorbants. Dans le domaine pharmaceutique, ils sont utilisés comme support des principes actifs des médicaments. En catalyse, ces solides peuvent être utilisés tels quels ou comme précurseurs.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes particulièrement intéressés aux différentes méthodes de préparation des hydroxydes doubles lamellaires et la caractérisation de ces matériaux par différentes technique d'analyse.

Le manuscrit sera organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques éléments bibliographiques portant sur la structure et les propriétés des hydrotalcites.
- Le second chapitre fera l'objet d'une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées.
- le chapitre trois s'intéressera à la méthode de préparation des hydrotalcites et regroupe les résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

# CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Introduction

Les argiles sont parmi les minéraux les plus connus sur la surface de la terre, utilisés depuis long temps dans déférents domaines. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles:

- Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électro neutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire [1].
- Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés

« Hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau [2].

Nous allons présenter dans ce chapitre, la structure, les principales propriétés physico chimiques de cette famille de minéraux et les méthodes de synthèse.

#### I.1. Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notes HDL sont des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques, appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède en 1842 [3] .C'est une solide qui se présente sous forme de poudre blanche ressemblant au talc [4]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été réalisées vers l'année 1940 par Feitknecht par l'addition d'une solution basique à une solution contenant des cations métalliques  $M^{II}$  et  $M^{III}$  [5, 6]. Plus tard Manasse présenta la première formule pour le composé hydrotalcite naturel (Figure I.1), cette formule Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub> CO<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [7].



Figure I.1 : Hydrotalcite

La structure fut décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. La structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 [8].

## I. 2. Structure des hydrotalcites

### I. 2.1. Description structurale

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets de type brucitique dans lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents.

Dans chaque feuillet, la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. Aussi, les anions inter lamellaires peuvent être facilement échangeables.

Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , elle est basée sur des unités octaédrique  $M(OH)_6$  qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite  $M(OH)_2$  (Figure I.2).



**Figure I.2** : Structure de la brucite  $Mg(OH)_2$  [9].

Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement  $OH^-$  disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation  $M^{II}$ .

L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positif, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice. Dans la figure(I.3) nous donnons un schéma de la structure des HDL [10] :

$$[M_{1-x}^{2+}M_{x}^{3+}(OH)_{2}]^{x+}[x/n A^{n-}.m H_{2}O]^{x-}$$

- $\mathbf{M}^{2+}$ : est le cation divalent ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ...)
- $\mathbf{M}^{3+}$ : est le cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ...).
- A<sup>n-</sup>: représente l'anion de compensation intercale de valence n, situe dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisé les plus souvent rencontrés sont : Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [11], le plus commun est le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>[12].
- **n** : la charge d'anion.
- **x** : la fraction du cation trivalent
- **m** : nombre des molécules d'eau.



Figure I.3: Schéma détaillé de la structure des HDL [13].

### a. Le feuillet (nature de MII et MIII)

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autre métaux peuvent être associes :

- > Métaux divalents :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ .....
- > Métaux trivalents :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .....

### Remarque

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al: 0,53Å [14]. Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent et [Co-Ti] une association divalenttétravalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets [15].

### b. La valeur de x

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

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

Malgré toutes les propositions que la structure hydrotalcite peut exister pour des valeurs de x dans l'intervalle 0,1-0,5, plusieurs indications montrent qu'il est possible d'obtenir seulement une structure pur si  $(0.2 \le x \le 0.33)$  [13]. En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes ou bien autres composes avec différentes structures.

#### c. Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique sont généralement décrites dans une maille hexagonale de paramètre a, et c représente sur la figure(I.4), avec : «  $\mathbf{a}$  »: correspond à la distance entre les deux cations métalliques.

«c »:correspond à trois fois la distance inter feuillet.



Figure I. 4: Les paramètres de maille d'un HDL [16].

#### d. L'espace interfeuillet (interfoliaire)

Pratiquement, il n'y a pas de limitation de la nature des anions qui peuvent compenser les charges positives dans les feuillets brucite, un seul problème peut intervenir lors de la préparation des matériaux purs et bien cristallisés.

Par exemple, durant la préparation des HDL contenant des anions autres que les carbonates, il est très difficile d'éviter la contamination de la solution aqueuse par le  $CO_2$  présent dans l'air. L'espace inter-feuillet, quant à lui, peut être constitué [17, 18]:

- D'halogénures : :  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $l^-$  ...
- D'anions non métalliques :  $BO_3^2 CO_3^2 NO_3^2 \dots$
- D'anions oxo-métalliques :  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^{-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ...
- Des complexes anioniques de métaux de transition : Fe  $(CN)_6^{3-}$ ...
- D'anions organiques moléculaires et macromoléculaires : *CH*<sub>3</sub>*COO*<sup>-</sup>, *C*<sub>6</sub>*HCOO*<sup>-</sup>...
- De molécules neutres : $H_2O$ ,  $CO_2$  ...

## I. 2. Propriété des hydroxydes double lamellaire

### Calcination

Après le traitement thermique, les hydroxydes double lamellaires présentent un certain nombre de propriétés :

- La surface spécifique des HDL possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinées, en littérature, varient entre 50-80m<sup>2</sup>/g alors qu'elles dépassent 200m<sup>2</sup>/g pour les phases calcinées [19].
- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.
- Effet de mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mise en contacte avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler. Cette propriété dépend fortement de la température de calcination.
- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes (comme le spinelle de formule ( $M^{II}M_2^{III}O_4$ ) quant la température est suffisamment élevée[15].

### **b.** Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après une calcination et formation d'oxydes mixtes, si l'anion est détruit, il peut être remplacé par un autre anion, on dépose le composé dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , pour former une nouvelle phase HDL [20].



Figure (I.5) : Principe de la reconstruction [21].

#### I. 3. Méthodes de préparation des HDL

Contrairement aux argiles cationiques qui doivent être extraites des sols puis purifiées, les HDL sont facilement préparées au laboratoire par des méthodes de synthèses dites « chimie douce ». De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites, leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les deux voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici.

#### a. Co-précipitation

Cette méthode de synthèse développé par Miyata [22] est la la plus utilisée pour préparer les HDL, elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents dans un rapport fixe par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante, une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [23].

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation, cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [24]. La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique.

#### **b**.Echange anionique

On utilise ici des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées. Il a été noté que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des ions  $NO^-$ ,  $NO_3^-$  pour la matrice est moindre que celles des ions  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$ . Cette affinité augmente en effet dans l'ordre suivant:  $NO_3^- > Cl^- > CO_3^{2-}$  [25].

#### I. 4. Applications

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée. Les paragraphes suivants donnent quelques exemples d'applications.

#### a. Catalyse

Activité intéressante des oxydes mixtes, obtenus par décomposition thermique. Ils sont employés en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, de condensation, de déshydrogénation et d'alkylation, grâce à l'existence en surface de sites  $O_2^-$  très basiques. Ils peuvent être aussi utilisés dans des réactions de réduction et d'oxydation et comme support de catalyse [26].

#### **b**. Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utiliseés pour le piegeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques. En raison de leur capacité d'échange,les échangeurs anioniques sont parmi les plus forts [27]. l'utilisation des hydrotalcites calcinés pour éliminer les ions bichromates a été étudiée et a donné de bons résultats [28].

#### c. Pharmaceutique

Dans le domaine médicale, les matériaux HDL sont utilisés pour leur propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisées comme médicament, anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques [29]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composes a été mise à profit pour fabriquer des produits anti –inflammatoires. L'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

#### d. Electrochimie

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électronique dans les réactions chimiques électrostatique [30].

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I

### **Références bibliographiques**

[1] S. Caillere, S. Henin, M .Rautreau, Minéralogie des argiles, Toms l, Ed. Masson. Paris(1982).

[2] B. GREGOIR, Relation Composition Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, (2012) 23.
[3] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catalysis Today., 11 (1991) 173.

[4] S. Zneva, T. stanimirova.Bulg. Geolo. Soci., Annual scientific conference, Geology16 (2004)17.

[5] H.F.W.TAYLOR «ségrégation and cation-ordering in sj grenite and pyroaurite »Mineralogical magazine, 37 (1969)338-342.

[6] E.DOMANSKA, J.NEDOMA, W.ZABINSKI «X ray powder data for idocrase » Mineralogical magazine, 37(1969)344-349.

[7] S.Miyata ,T. Kumura ,H. Hattori ,K. Tanabe ,Nippon Kagaku Zasshi , Clays Clay Miner 92(1971)514.

**[8]** P.R.HOOPER, L.ATAKINS «the preparation of fused samples in X-ray fluorescence analysis » Mineralogical magazine, vol 37, pp 410-415 September 1969

[9] L.MARESCOT «modélisation directe et inverse en prospection électrique sur des structures 3D complexes par la méthode des éléments finis» thèse de doctorat université de NANTES(2004).

[10] R.Mostarih, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique, 488(2006)12-14.
[11] H. Y.Zhu, Adsorption of metal cations by anion clay hydrotalcite. War whith town send, Individual Inquiry (2001).

[12] S.Miyata, A.& Okada, Synthesis of hydrotalcit-like compounds and their physicochemical properties-the systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-}$ , Clays Clay Miner, 25 (1977)14-18.

[13] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. Robson Editions, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).

[14] N.AIDER, «Etude des materiaux mesoporeux appliqués a la réaction de knoevenagel», Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi ouzou, (2015).

[15] F. Henni-chebra «Synthèse, caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et leur application dans l'élimination des polluants industriels», Mémoire de Magister, Université Hassiba Benbouali, Chlef.

[16] L. PERRIN «Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piégeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD», Thèse de Doctorat, L'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2009).

[17] C. Forano, T.Hibino, C. Taviot-Gueho, Leroux F., Layered double hydroxides. In:F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Editors, Handbook of Clay Science, Developments inClay Science, Elsevier, Amsterdam,1(2006) 1021-1096.

[18] V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub., Inc., New York, (2001) 499

[19] Y. You, H. Zhao. & Vance, G F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. Coll. Surf.A21, (2002)217-226.

[20] A. BOUAZIZ «contribution à l'étude géologique des argiles maestrichtiennes le long de la limite nord ouest de oued BOU SELLEM, SITIF, ALGERIE »mémoire de magister Université BADJI MOKHTAR ANNABA, (2012)

[21] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, Mat. Res. Bull. 33 (1998) 1835

[22] S. Miyata, Clays and Clay minerals, 31, (1983)305-311.

[23] A . DE ROY., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 311, 173 (1998).

[24] B. I. INTORRE, A. E. MARTELL, J. Am. Chem. Soc., 82, 358 (1960).

[25] Y. BENAIDJA, Thèse de magister, Synthèses et caractérisation physico chimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Cr-Cr<sub>3</sub> intercalés par les anions  $MnO^{-4}$  par la méthode de reconstruction (2007).

[26] C.Forano. Environmental Remediation Involving Layered Double Hydroxides.Clays surfaces. Ed. Wypych F., (2005) 425-459.

[27] S.P. Newman, W. Jones .J .Solid State Chem., 148(1999)26.

- [28] A.Bakheti, M.S.Ouali.Can.Water Qual.Res.J.,40 (2005)177.
- [29] H. Stass, German, Patent DE 4, (1996) 424, 676.
- [30] Z.Ming Ni.G.X.Pan, L.G.Wang.W.H.Yu.C.P.Fang.D.Li.J.Chem.Phys.19 (2006) 3.

# CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### Introduction

Dans le domaine de la catalyse, nous ne pouvons nous contenter d'examiner le catalyseur uniquement sous son aspect réactif, de sorte que une bonne compréhension de l'acte catalytique il est souvent utile d'effectuer des études approfondies sur les propriétés physicochimiques intrinsèques qui pourraient permettre d'éventuelles corrélations entre comportement catalytique et certaines des caractéristiques de l'échantillon.

Dans le cas des hydrotalcites, diverses techniques sont généralement utilisées comme le montre la figure II.1



Figure II.1: Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des hydrotalcites.

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes techniques utilisées tel que : l'analyse chimique (absorption atomique), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques (BET), ainsi que la Microscopie électronique à balayage (MEB).

#### 1. Analyse chimique par absorption atomique

Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et de proposer une formulation chimique du catalyseur et de confirmer le rapport  $M^{+2}/M^{+3}$ . Les atomes ayant subi une excitation ont la propriété d'absorber les radiations de longueurs d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber

uniquement sa propre radiation [1]. L'intensité de cette radiation est liée directement à la concentration de cet élément.

$$\mathbf{A} = \log (\mathbf{P}_0 / \mathbf{P}) = \varepsilon \mathbf{b} \mathbf{C}$$

A : Absorbance du rayonnement qui traverse l'échantillon.

**P** : Puissance finale des radiations.

**P**<sub>o</sub> : Puissance initiale des radiations.

 $\varepsilon$ : Absorptivité molaire (l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>).

**b** : Largeur du porte échantillon (cm).

**C** : Concentration (mol/l).

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type Solaar 969AA Spectromètre.

#### 2. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)

La surface spécifique représente la surface total par unité de masse de produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouche de gaz qui a été développée par BRAUNAUER, EMMETTET et TELLER en 1938 [2]. Cette méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon avec pour objectif de mesure la surface spécifique. Les mesures de surface spécifique sont obtenues avec un appareil de type Micromeritics ASAP 2020, le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77K, la température à laquelle l'azote est liquide.

Le calcule de surface spécifique se basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou de solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P^0}$$

**P**: Pression d'équilibre d'adsorption.

V: Volume adsorbé à une pression P et une température T.

 $\mathbf{P}^{0}$ : Pression de vapeur du gaz à la température T.

V<sub>mono</sub> :Volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.

CBET: Constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

En portant P/V (P<sup>0</sup>-P) en fonction de P/P<sup>0</sup>, on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonné à l'origine permet de calculer  $V_m$  (Les surfaces BET ont été calculées dans le domaine de validité est 0.05<  $P/P^0 < 0.35$ . La valeur de  $V_m$  est directement proportionnelle à la surface spécifique [3].

 $S = \sigma. (V_m N / V_M)$ 

**S** : Surface spécifique ( $m^2/g$ ).

 $V_m$ : Volume de la monocouche par gramme de solide.

 $\mathbf{V}_{\mathbf{M}}$ : Volume molaire de  $N_2$  à TPN (22414)  $cm^3/g$ ).

N : Nombre d'Avogadro.

σ: Surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $σ = 16.2 \text{ x } 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ pour } N_2 \text{ à } 77 \text{ K}$ ).

Cet appareil nous permet aussi de calculer le volume poreux et la taille des pores (2 à 50nm) par la méthode de BJH (Barret- Joyner- Halenda) en adsorption et désorption avec des pores cylindriques [4].

#### **3.** Diffraction de rayons X (DRX)

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure II. 2).



Figure II. 2 : Principe de la loi de Bragg [5]

Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

#### 2 .d<sub>hkl</sub> .sin $\theta$ = n. $\lambda$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

- n: l'ordre de diffraction
- $\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau entrant
- $\theta$ : l'angle d'incidence

Nous avons utilisé l'appareil Seifert C-3000 avec une anticathode au cuivre (raie K $\alpha$  :  $\lambda$ =1,5418 Å) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. L'échantillon broyé a été déposé sur une plaque de verre, laquelle est fixée sur un support métallique avec de la pâte à modeler. Le solide est irradié par un faisceau de rayons X avec une incidence rasante.

Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte échantillon tourne sur luimême autour d'un axe vertical d'une vitesse d'un tour par seconde.

#### 4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [6].

Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration.

La caractérisation des bandes de vibration a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourrier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>ont été réalisés sur un Spectrophotomètre à transformée de Fourrier Shimadzu FTIR-8400, en utilisant des pastilles en KBr (produit solide). Les fréquences d'absorption (v) sont données en cm<sup>-1</sup>.

### 5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est la méthode de caractérisation directe des solides basée sur le principe des interactions électrons qui sont capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [1].

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires.

Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

Toutes les images MEB sont réalisées dans un appareil de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène, couplé à un système complet de microanalyse EDS X.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II

### **Références bibliographiques**

[1] G.Leofonti, M.Padoan, G.Tozzola, B.Venturell.Catal.Today.41(1998)207.

[2] Enma ERRAIS ;« Réaction de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorant anionique » ;Thèse de Doctorat ;université de Strasbourg ;mars 2011 .

[3] S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller.J.Am.Soc.,60(1938)309.

[4] E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.P.Halenda.J.Am.Chem.Soc., 73(1951)373.

[5] Z. Hassi ,S. Lechelah , Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux , Master , Université d'El Oued , (2014)

[6] R. Noureddine, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types  $Mg - Al - CO_3$ , Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium, (2008)34.

# **CHAPITRE III**

# PREPARATION ET CARACTERISATION DES HYDROTALCITES

#### Introduction

La performance des catalyseurs hydrotalcite est fortement liée aux conditions de leur préparation, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire  $(M^{2+}/M^{3+})$ . Pour rappel, la formule générale d'un HDL est :

## $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_{x}(OH)_{2}]^{x+}$ . $[x/n A^{n-} m H_{2}O]^{x-}$

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons d'une manière succincte la méthode de préparation de nos matériaux et les différentes conditions expérimentales de leur mise au point. Dans la seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyses.

#### III.1 Synthèse des matériaux catalytiques

#### III.1.1 Conditions de synthèses des catalyseurs

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être bivalent ( $M^{+2}$ ) et le second un élément trivalent ( $M^{+3}$ ), il faut d'abord choisir le rapport molaire R entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

La valeur de ce rapport est :  $[x = n(M^{3+})/n(M^{2+} + M^{3+})]$ 

#### **III.1.2** Préparation des hydrotalcites par la méthode de co-précipitation

Les hydrotalcites ont été préparés à la température ambiante à partir des nitrates des éléments Ni, Al et Fe, et d'une solution bicarbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et hydroxyde de sodium (NaOH). Les nitrates ont été choisis comme sels de départ pour leur grande solubilité dans l'eau. Les solides obtenus sont calcinés à une température donnée.

Concernant notre travail, nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de nickel avec des rapports molaires R=1,2 et 3 :

- > La  $1^{\acute{e}re}$  série : Ni-Al avec des rapports molaires Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 1; 2 et 3.
- > La  $2^{\acute{eme}}$  serie : Ni-Fe avec des rapports molaires Ni<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1; 2 et 3.

#### a. Réactifs

**Tableau III.1:** Les réactifs utilisés dans la solution A pour la  $1^{\acute{e}re}$  série et la  $2^{\acute{e}me}$  série avec des rapports molaires R= 1; 2 et 3.

Nom de sels	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)
Nitrates de nickel	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Panreac	99,00
Nitrates d'aluminium	Al $(NO_3)_3, 9H_2O$	Merck	99,00
Nitrates de fer	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	Panreac	98,00

Tableau III .2 : Les réactifs utilisés dans la solution B

Nom de sels Formules chimique		Origine	Pureté (%)
Carbonates de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	99,5
Hydroxydes de sodium	NaOH	Merck	98,00

#### b. Mode opératoire

Les solides Ni-M-HDL (M=Al, Fe) ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH  $\approx$ 10), cette méthode consiste à mélanger deux solutions :

 Une solution (A) : contient un mélange de sels de nitrates d'un métal divalent M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O (M=Ni) et de sels de nitrates d'un métal trivalent : M (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (M=Al et Fe), définie par un rapport molaire M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> égale à 1; 2 et 3 dissous dans 50 ml d'eau bi-distillée. (Tableau III.1)

# • Une solution (B):contenant de carbonates de sodium(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) dissous dans 50 ml d'eau bidistillée. (Tableau III.2). Ces deux solutions

sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH constant (pH  $\approx$ 10), L'addition s'effectue à température ambiante sous forte agitation mécanique pendant 90 minutes.

Le mélange est ensuite porté à reflux à 60-70°C pendant 15 h afin de permettre la croissance des cristaux. Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> etc..) . Puis sécher à l'étuve à 100°C durant une nuit, le produit obtenu est sous forme d'un solide, qui doit être broyer dans un mortier. En 2<sup>éme</sup> etape la poudre obtenue est calcinée à différentes températures : 300,400, 700 et 800°C. La calcination a été effectuée dans un four avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et avec une montée en température de 5°C/min. La figure III.1 résume les différentes étapes de la préparation.



Figure III.1 : Etapes de préparation des catalyseurs par la méthode de co-précipitation.



Figure III.2 : Mélange des deux solutions A et B.



Figure III.3: Chauffage à reflux



**Figure III.4 :** (a) Filtration de produit (b) HDL après filtration (c) Produits HDL obtenus après broyage.



Figure III.5 : Four de calcination

#### c. Nomenclature

Deux séries de catalyseurs sont alors mises au point et, notés comme l'indique le

tableau III. 3

Tableau. III. 3 : Nomenclature des échantillons Ni-M ou M=Al et Fe élaborés au laboratoire.

Nomenclature	Par amètr es modifiés		
Ni-M-HT	HT=hydrotalcites non calciné		
Ni-M-T	T= température de calcination (300,400, 700 et 800°C)		
Ni-M-R	R= valeur du rapport molaire Ni <sup>2+/</sup> M <sup>3+</sup> (1, 2, et 3)		

### III.2. Caractérisations physico-chimiques des hydrotalcites

Nous avons examiné par différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons non calcinés et calcinés. Différentes techniques d'analyses ont été utilisées: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie Électronique à balayage (MEB).

## 1. Analyse chimique par absorption atomique

Afin de déterminer la teneur en métal de nos catalyseurs, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique. La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le tableau III.4 et III.5 regroupes les résultats obtenus.

Avec  $x = n(M^{3+})/n(M^{2+} + M^{3+})$ ]

**Tableau III.4:** Analyse chimique et formules chimiques des hydrotalcites Ni-M-R non calciné (M=Al et Fe), (R= 1; 2 et 3).

	Solides	Rapport molaire expérimental M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	X	Formules chimiques proposées
	Ni-Al-R1	0,96	0,510	Ni 0,49Al0,510 (OH)2 (CO3)0,255
l <sup>ére</sup> sé	Ni-Al-R2	1,88	0,347	Ni 0,653Al0,347(OH)2(CO3)0,173
érie	Ni-Al-R3	2,79	0,263	Ni 0,737Al0,267(OH)2(CO3)0,131
2	Ni-Fe-R1	1,14	0,467	Ni <sub>0,533</sub> Fe <sub>0,467</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,233</sub>
éme se	Ni-Fe-R2	2,21	0,311	Ni <sub>0,689</sub> Fe <sub>0,311</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,155</sub>
rie	Ni-Fe-R3	2,87	0,258	Ni <sub>0,742</sub> Fe <sub>0,258</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,129</sub>

**Tableau III.5 :** Analyse chimique et formules chimiques des catalyseurs NiAl-T (T = la température de calcination) avec R=2.

	Solides	Rapport molaire expérimental M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	Х	Formules chimiques proposées
	Ni-Al-300	1,94	0,340	Ni <sub>0,66</sub> Al <sub>0, 340</sub> T
1 <sup>ére</sup>	Ni-Al-400	1,94	0,340	Ni 0,66 Al <sub>0, 340</sub> T
<sup>è</sup> séi	Ni-Al-700	2,14	0,318	Ni <sub>0,682</sub> Al <sub>0,318</sub> T
rie	Ni-Al-800	2,15	0,317	Ni <sub>0, 683</sub> Al <sub>0, 317</sub> T
	Ni-Fe -300	2,11	0,321	Ni <sub>0, 679</sub> Fe <sub>0,321</sub> T
2 <sup>éme</sup>	Ni-Fe-400	2,13	0,319	Ni <sub>0, 681</sub> Fe <sub>0, 319</sub> T
seri	Ni-Fe-700	2,21	0,311	Ni <sub>0, 689</sub> Fe <sub>0,311</sub> T
e	Ni-Fe-800	2,21	0,311	Ni <sub>0,689</sub> Fe <sub>0, 311</sub> T

Les résultats de l'analyse élémentaire par adsorption atomique montrent que les rapport molaires  $M^{2+}$  /  $M^{3+}$  expérimentaux sont proche aux valeurs théorique fixées auparavant. D'autres parts, les valeur de x obtenues (comprises entre 0,310 et 0,347 pour les rapports molaire R=2 et 3) sont relativement proche des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite qui est en accord avec les travaux de Cavani et Miyata [1, 2].

### 2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET)

Les surfaces spécifiques des solides étudiés ont été obtenues par la méthode dite B.E.T dont l'application est recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [3, 4]. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode pour la détermination des aires spécifiques et du volume poreux de nos échantillons.

Les résultats obtenus des surfaces spécifiques dans le cas des solides calcinés et non calcinés dont le rapport molaire  $Ni^{2+}/M^{3+}=2$  sont regroupés dans le tableau III. 6.

**Tableau III. 6** : Surfaces spécifiques et volumes poreux des hydrotalcites non calcinés et calcinés avec R=2

1 <sup>ére</sup> série	Echantillons	Ni-Al-HT	Ni-Al-300	Ni-Al-400	Ni-Al-700	Ni-Al-800
	Surfaces Spécifiques (m <sup>2</sup> /g)	52	139	126	102	92
	Volume total de Pore (cm <sup>3</sup> /g)	0,241	0,420	0,392	0,261	0,252
2 <sup>éme</sup> serie	Echantillons	Ni-Fe-HT	Ni-Fe-300	Ni-Fe-400	Ni-Fe700	Ni-Fe-800
	Surfaces spécifiques (m <sup>2</sup> /g)	37	76	69	56	48
	Volume total de Pore (cm <sup>3</sup> /g)	-	0,250	0,242	0,242	0,240

Nous remarquons que, la calcination des solides NiAl-HT a provoqué l'augmentation globale de la surface spécifique, de sorte que la surface spécifique a augmenté de 52 m<sup>2</sup>/g à 139 m<sup>2</sup>/g quand la température de calcination est de 300°C et de 37 m<sup>2</sup>/g à 76 m<sup>2</sup>/g pour les solides NiFe-HT. Ces résultats rejoignent ceux rapportés dans la littérature qui stipulent qu'après calcination, les échantillons de type hydrotalcites voient leur surface spécifique augmenter [5].

### 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est naturellement un des outils le mieux adapté à la caractérisation des échantillons du même type que nos systèmes catalytiques. Afin de confirmer d'une façon directe leurs morphologies, la présence des grains et leur porosité et d'avoir une première estimation des particules obtenues, nous avons effectué une étude par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies de nos échantillons calcinés et non calcinés (figures III. 6 à III. 15) révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques avec des contours poreux, légèrement irréguliers se présentant sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des grains.



**Figure III. 6:**Micrographie du solide Ni-Al non calciné.



**Figure III. 7:** Micrographie du solide Ni-Al calciné à 300°C.

![](_page_44_Picture_2.jpeg)

**Figure III. 8 :**Micrographie du solide Ni-Al calciné à 400°C.

![](_page_44_Picture_4.jpeg)

**Figure III. 9 :**Micrographie du solide Ni-Al calciné à 700°C

![](_page_44_Picture_6.jpeg)

**Figure III. 10 :**Micrographie du solide Ni-Al calciné à 800°C.

![](_page_44_Picture_8.jpeg)

**Figure III. 11 :**Micrographie du solide Ni-Fe non calciné.

![](_page_45_Picture_2.jpeg)

**Figure III. 12 :**Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 300°C.

![](_page_45_Picture_4.jpeg)

**Figure III. 13 :**Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 400°C.

![](_page_45_Picture_6.jpeg)

**Figure III. 14 :**Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 700°C.

![](_page_45_Picture_8.jpeg)

**Figure III. 15 :**Micrographie du solide Ni-Fe calciné à 800°C.

### 4. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous présentons les diffractogrammes de rayons X obtenus de l'ensemble de nos échantillons calcinés et non calcines.

# a. Evolution de la structure des hydrotalcites non calcinés en fonction de la valeur du rapport $Ni^{2+/}Al^{3+}$ et $Ni^{2+/}Fe^{3+}$ (NiAl-R et NiFe-R)

Les diffractogrammes des hydrotalcites Ni-Al et Ni-Fe non calcinés avec des rapports molaires (R = 1, 2 et 3) sont représentés sur la figure III.16. L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite. Nous observons de nombreuses réflexions fines ce qui signifie que nos matériaux possèdent une bonne cristallinité. Les pics détectés sont énumérés ci-dessous [6].

- Des pics intenses et symétriques: (003), (006), (012).
- Des pics larges asymétriques: (015), (018), (110) et (113).

![](_page_46_Figure_8.jpeg)

![](_page_46_Figure_9.jpeg)

Nous avons constaté essentiellement, qu'une forte cristallinité de la charpente double lamellaire est obtenue pour les trois rapports qui est de l'ordre 1, 2 et 3 des deux séries Ni / Al et Ni /Fe.

Les paramètres cristallographiques (**a** et **c**) des échantillons non calcinés dont le rapport Ni/Al et Ni/Fe ont été modifiés, sont calculés comme suit:

Le premier pic situé à  $2\theta \approx 11^{\circ}$  a été indexé comme étant le plan (003). La réflexion obtenue à environ  $2\theta \approx 60^{\circ}$  a été indexée comme étant le plan (110).

Les paramètres cristallographiques (a et c) de l'échantillon non calciné sont calculés selon la loi de Bragg.

#### $d = \lambda/2$ .Sin $\Theta$

Sachant que  $\lambda = 0,154051$  nm (raie K $\alpha$  de cuivre).

#### $a=2 d_{110}$ et $c=3d_{003}$ .

-« a » correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins. La valeur de ce paramètre dépend de la nature de l'anion, de sa taille et de sa teneur.

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation  $M^{2+}$  et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent [7, 8].

En effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les valeurs de  $d_{110}$ ,  $d_{003}$  et les paramètres de maille (a et c) calculés sont rapportés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres cristallographiques des échantillons Ni-Al et Ni-Fe non calc	inés
--	------

	Les échantillons non calcinés	d <sub>110</sub> (nm)	d <sub>003</sub> (nm)	a (nm)	c (nm)
1 <sup>ére</sup> série	Ni-Al -R1	0,160	0,811	0,320	2,433
	Ni-Al -R2	0,151	0,801	0,302	2,403
	Ni-Al -R3	0,140	0,790	0,280	2,370
2 <sup>éme</sup> serie	Ni-Fe -R1	0,162	0,815	0,324	2,445
	Ni-Fe -R2	0,151	0,801	0,302	2,403
	Ni-Fe -R3	0,148	0,797	0,296	2,391

Nos valeurs sont proches de celles rapportées par Cavani et al. confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite [9].

Il est clair que plus le rapport R augmente, plus la valeur de  $d_{110}$  et  $d_{003}$  diminue. La même constatation est faite, en ce qui concerne les paramètre de mails a et c.

# **b.** Evolution de la structure des hydrotalcites en fonction de la température de calcination (NiAl-T et NiFe-T)

Les figures III.17 et III.18 regroupent les spectres de diffraction de rayons X obtenus après calcination des échantillons Ni-Al et Ni-Fe à différentes températures.

Les résultats obtenus révèlent la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite, cette dernière s'est décomposée pour former des oxydes métalliques.

Nous savons, par ailleurs que la calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation (-H<sub>2</sub>O) puis à la déshydroxylation et décarboxylation (-CO<sup>-2</sup>) qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire quand la température de calcination est suffisamment élevée.

La calcination peut conduire, en outre, aux oxydes mixtes quand la température est suffisamment élevée. Les conditions expérimentales de ce traitement thermique confère aux matériaux obtenus, certaines propriétés dont:

- Une grande surface spécifique (> 200m²/g) (après déshydratation, déshydroxylation, décarboxylation).
- Des propriétés basiques et même redox.
- Bonne dispersion de la phase active.

Comme nous le constatons sur les figures III.17 et III.18 les solides calcinés aux températures 300°C et 400°C présentent essentiellement une série de larges pics indiquant la formation des espèces NiO comme l'a reporté la littérature [10].

Calcinés à plus hautes températures (700 et  $800^{\circ}$ C) des pics caractérisant les espèces spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été identifiés comme une phase secondaire en plus des espèces NiO comme phase principale comme l'a montré Ferreira et al [10].

![](_page_49_Figure_2.jpeg)

Figure III.17: Diffractogrammes RX des échantillons NiAl-T calcinés à différentes températures avec R=1; 2 et 3.

![](_page_50_Figure_2.jpeg)

**Figure III. 18**: Diffractogrammes RX des échantillons Ni-Fe-**T** calcinés à différentes températures avec R=1; 2 et 3.

### 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin de compléter ces premières données de caractérisation des hydrotalcites, une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été engagée.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>.

# a. Evolution des spectres infrarouge des échantillons non calcinés en fonction de la valeur du rapport Ni<sup>2+/</sup>Al<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+/</sup>Fe<sup>3+</sup> (Ni-Al-R et Ni-Fe-R)

L'ensemble des spectres infrarouges enregistrés sont regroupés sur les figures III.19 et III.20.

L'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés. Les bandes de vibrations identifiées sur ces spectres sont similaires à celles mentionnées dans la littérature, [11,13].

![](_page_51_Figure_8.jpeg)

Figure III. 19: Spectres infrarouge des solides Ni-Al-R non calcinés avec (R=1; 2 et 3).

![](_page_52_Figure_2.jpeg)

Figure III. 20: Spectres infrarouge des solides Ni-Fe-R non calcinés avec (R=1; 2 et 3).

Nous constatons que les spectres présentés sur les figures III.19 et III.20 des solides Ni-Al-R1, Ni-Al-R2, Ni-Al-R3, Ni-Fe-R1, Ni-Fe-R2 et Ni-Fe-R3 montrent le même type de bandes de vibration, à savoir, de larges bandes de vibration au voisinage de 3490-3520 cm<sup>-1</sup> indiquant les vibrations des groupements hydroxyles v(OH) dans les feuillets brucitiques accompagnées de bandes de vibration de faible intensité au voisinage de 1600-1700 cm<sup>-1</sup> est attribué aux molécules d'eau interfolier.

Par ailleurs, la bande de vibration observée entre 1400– 1500 cm<sup>-1</sup>, pourrait être attribuée à la présence des carbonates  $CO_3^{2-}$  comme l'a reporté la littérature [12].

Nous avons observé également des bandes de vibration de faible intensité dans la région en dessous de 1000  $cm^{-1}$  qui sont associées selon la littérature [12] au mode de vibration de la liaison M-O avec M= M<sup>2+</sup> où M<sup>3+</sup>

En conclusion aucune distinction entre les spectres infrarouge n'a été constatée quand le rapport R est modifié.

# **B.** Evolution de la structure de l'hydrotalcite en fonction de la température de calcination (Ni-Al-T et Ni-Fe-T)

Après calcination des échantillons à différentes températures T (où T =  $300^{\circ}$ C ,  $400^{\circ}$ C, 700 °C et  $800^{\circ}$ C ), des spectres infrarouge sont enregistrés à température ambiante (figures III.21 et III.22). Il a été observé essentiellement une diminution plus au moins importante de certaines bandes de vibration (citées précédemment), selon que la température de calcination est plus au moins élevée.

Nous avons constaté également des bandes de vibration de faible intensité dans la région en dessous de 580 cm<sup>-1</sup> qui sont associées selon la littérature au mode de vibration de la liaison M-O où M représente l'élément de transition (Ni<sup>2+</sup>) [13].

![](_page_53_Figure_4.jpeg)

Figure III. 21: Spectres infrarouge des solides Ni-Al-T calcinés avec R=1; 2 et 3.

![](_page_54_Figure_2.jpeg)

Figure III. 22: Spectres infrarouge des solides NiFe-T calcinés avec R=1; 2 et 3.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III

### **Références bibliographiques**

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [2] S. Miyata. Clays Miner., 31 (1983) 305.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. J. Am. Soc., 60 (1938), 309.
- [4] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373.
- [5] A.Vaccari. Catal.Today., 41 (1998) 53.
- [6] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer. Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol.
- [7] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. Clays and Clay Miner., 37 (1989) 396.
- [8] I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann. Clays and Clay Miner., 34 (1986) 5.
- [9] L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lancy, et K. Kolinova. Chem. Pap., 58 (2004) 40.
- [10] O. P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A. G. Souza Filho, José A. C. de Paiva , J. M. Fliho. Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 3058.
- [11] Y.G. Chen, K.Tomishige et K. Fujimoto, Catal. Lett., (1997) 999.
- [12] J. Theo kloprogge, R. L. frost. Appl . Catal. A. Gen., 184 (1999) 61
- [13] J. Theo Kloprogge, L. Hickey, R. L. Frost. Material Chem., 89 (2005) 99.

# **CONCLUSION GENERALE**

#### **CONCLUSION GENERALE**

Dans ce travail, deux séries de catalyseurs de type hydrotalcites ont été préparé par la méthode de Co-précipitation où nous faisons varier certains paramètres comme la température de calcination (notés Ni-M-T) et le rapport molaire R (notés Ni-M-R) ou M=Al ,Fe de la solution de préparation.

Ces échantillons ont été examinés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, L'analyse chimique par absorption atomique, La détermination des aires spécifiques par la méthode BET, microscopie électronique à balayage MEB, la diffraction de rayons X , et la spectroscopie infrarouge .

- L'analyse chimique par absorption atomique a clairement confirmé que le rapport molaire M<sup>+2</sup>/M<sup>+3</sup> est proche des valeurs fixée, initialement, lors de l'élaboration des systèmes catalytiques.
- La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montre que les materiaux calcinés possèdent des surfaces spécifique plus importantes comparant aux hydrotalcites non calcinés. D'autre part, Nous remarquons également que le traitement thermique favorise l'augmentation des aires spécifiques.
- Les micrographies de nos échantillons non calcinés et calcinés révèlent une morphologie plus au moins semblable, sphérique avec des contours légèrement irréguliers, poreux se présentant sous formes d'agglomérats avec différentes tailles des grains
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuillet et la raie (110) qui représente la moitie de la distance métal –métal dans le feuillet.

Après calcination des échantillons à des températures inférieures à 700°C, les spectres de diffraction de rayons X montre la formation d'oxydes NiO et diminution ou presque disparition de la phase hydrotalcite. La calcination à 700°C et 800°C des échantillons, provoque l'apparition en plus des espèces spinelles.

La spectroscopie infra-rouge a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés, la bande de vibration caractéristique CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aux alentours de 1360 cm<sup>-1</sup>.

La calcination de nos matériaux a révélé une diminution sensible de l'intensité des bandes caractéristiques, ce qui correspond à une déshydroxylation, déshydratation et décarboxylation partielle et la formation des oxydes métalliques, et des espèces spinelles.

Enfin nous envisageons quelques perspectives telles que :

◆De travailler dans un futur proche sur le même axe de recherche visant une caractérisation physico-chimique plus poussée de cette gamme de matériaux.

•De préparer les hydrotalcites par la méthode post-synthèse et sol-gel .

◆De tester ces matériaux dans des réactions de condensations pour l'obtention des produits pharmaceutiques.

#### Résumé

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL sont des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques, appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique. Ces solides sont appliques dans les réactions de la chimie fine permettant d'obtenir entre outres des produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Les hydrotalcites ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation avec un rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}= 2$  à pH constant (pH $\approx$ 10).

Nous avons caractérisé nos échantillons non calcinés et calcinés par différentes méthodes physico-chimiques: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique de ces solides par la méthode (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie Électronique à balayage (MEB).

*Mots clés: Matériaux mésoporeux hétérogènes*, *Hydroxyde double lamellaire*, *Méthode de coprécipitation*.

#### Abstract

The Layered double hydroxides HDL synthetic materials are also known as anionic clays, belong to a large class of inorganic lamellar compounds with basic character. These solids are applied in fine chemical reactions to obtain between bottles of pharmaceuticals and cosmetics.

Hydrotalcites were synthesized by coprecipitation method with a molar ratio of  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  constant pH (pH $\approx$ 10).

We characterized our samples not calcined, and calcined by different physicochemical methods: X-ray diffraction (XRD), elemental chemical analysis by atomic absorption, the measurement of the specific surface area of these solids by the method (BET), the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

*Keywords: Heterogeneous mesoporous materials*, hydroxides Lamellar Double, Coprecipitation method.