

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 PHYSIQUE

Thème

**Elaboration et Caractérisation des
Hydrotalcites par Différentes Techniques
Physico-Chimique**

Présenté par : M^{lle} IBELKISSENE Djazira

Soutenu publiquement, le 09/07/2019, devant le Jury composé de:

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>MAZARI Tassadit</i>	<i>PR</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>TOUAHRA Fouzia</i>	<i>MRB</i>	<i>CRAPC</i>	<i>Encadreur</i>
<i>AIDER Nadia /AMEUR</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-Encadreur</i>
<i>YAHIAOUI Nouara</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Promotion 2018 / 2019

Dédicaces

Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-puissant En tout premier lieu, je le remercie de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je dédie ce modeste travail . . .

A ma très chère mère na Zahia

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de faire pour moi.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de mon cher Père si Djafar

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon instruction et mon bien être. Tu représente la lumière de mon existence L'étoile brillante de ma réjouissance.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon très cher mari Seddik

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Ma vie à tes côtés est remplie de belles surprises.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A Mes chers frères et leurs femmes et enfants

Lounis sa femme Lila et ces enfant Massinissa, Aya, Mohamed Aghilasse, Tiziri thanina.

Fatah et sa Femme Louisa.

Sofiane.

Pour qui les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Tous mes profonds respects.

A mes chère Djafar et Syphax, Je vous aime beaucoup mes petits anges

A ma cousine Ghimoun et ses enfants Amran et Raouf

T'es une 2eme mère, une sœur, une amie, accepte mes sentiments d'amour et de respect.

A mes grands parents maternels.

A la mémoire de mes grands parents paternelle.

A tous les membres de ma famille, petits et grands.

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mes chères amies

Amina et Sadia mes très chères amies et mes fidèles accompagnantes dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse. Vous êtes les sœurs que dieux ma pas donné, je vous aime

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux et Espérance des lendemains épiques et Un avenir glorieux et magique.

A mes chers belle mère Ouardia et bon père Mustafa

Vous m'avez accueilli à bras ouverts dans votre famille. En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de longue vie.

Mes chères Zoubida et Mounir pour leurs soutiens et présence avec moi. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

Mes chers Lehibib sa femme Karima et ces enfants Mustafa et ma petite chère Lina, Athman et sa femme Houria. Je vous exprime mes sentiments de fraternité et d'amour.

A mes chères ami(e)s et camarades

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter.

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je ressens aussi bien la joie que le devoir de remercier tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de la présente étude et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ma formation scientifique.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale du Département de Chimie, de la Faculté des Sciences de l'Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou UMMTO.

Je dédier mes remerciements...

J'exprime ma profonde gratitude à Madame AMEUR/AIDER Nadia Maitre de conférences (A) à l'Université de Tizi-ouzou (UMMTO) et Madame TOUAHRA Fouzia. Maitre de Recherche (B) à Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses physico-chimique (C.R.A.P.C) qu'elles veuillent bien trouvé ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'elles m'ont réservé dans leur laboratoire, pour leur aide et leurs conseils judicieux, ainsi que pour la sollicitude constante qu'elles m'ont témoignée lors de l'accomplissement de ce travail.

Je voudrais remercier infiniment Madame MAZARI Tassadit professeure a l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse également mes remerciements à Madame YAHIAOUI Nouara, Maitre Assistante (A) à l'Université de Tizi-ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement M^{me} BOUABDELLAH SALIHA la responsable du laboratoire de Chimie Minérale de m'avoir bien accueillie au laboratoire ainsi que tous les membres de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses physico-chimique (C.R.A.P.C).

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de la promotion et nos amies pour leur sympathie et les bons moments qu'on a passés ensemble.

Sans oublier mes enseignants pour tous ce qu'ils m'ont donné comme bagage a fin de pouvoir arrivé jusque ici, mes sincères remerciement pour vous.



*La pédagogie c'est distribuer suffisamment
de miettes parfumées de savoirs pour
ouvrir l'appétit de la Connaissance.*

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre (I) : Etude bibliographiques

I.1. Introduction	3
I.2. Bref historique	3
I.3. Définition des HDL	4
I.4. Description structurale des HDL.....	4
I.4.1. Composition des feuillets	5
I.4.2. Composition de domaine inter lamellaire	6
I.4.3. Poly types et sites anioniques	7
I.5. Propriétés des HDL	9
➤ Capacité d'échange anionique (CEA).....	9
➤ Porosité et surface spécifique	9
➤ Effet mémoire	9
I.6. Application des HDL	10
I.7. Méthodes de synthèses des HDL	10
I.7.1. Méthode de Co-précipitation	11
I.7.2. Méthode de l'échange anionique	12
I.7.3. Synthèse par irradiation de micro-onde	12
I.7.4. Méthode de reconstruction ou l'effet de mémoire	13

Chapitre (II) : Matériels et méthodes

Introduction	14
II.1. Synthèse des solides de type HDL.....	15
II.1.1 Réactifs utilisés pour la synthèse des hydrotalcite	15

II.1.2. Protocole de synthèse des solides ZnAl-NO₃ et ZnNiAl-NO₃ par la méthode de coprécipitation	15
II.1.2.1. Mode opératoire	15
II.1.3 Synthèse du composé ZnAl-NiY	17
II.1.3.1. Préparation de complexe NiY²⁻	17
II.1.3.2. Synthèse du solide ZnAl-NiY par coprécipitation	18
II.1.3.3. Synthèse du solide ZnAl-NiY par échange anionique	19
II.1.4. Synthèse des solides NiAl-CO₃ par micro-ondes	20
II.2. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL	21
II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique	21
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	22
II.2.3. Diffraction par rayon X (DRX)	23
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26
II.2.5. Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)	27
II.2.6. Analyse thermique	28

Chapitre (III) : Résultats et discussions

Introduction	30
III.1. Analyses thermogravimétrique (ATG-DTG)	30
III.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	35
III.3. Caractérisation texturale des catalyseurs (Surface spécifique et porosité)	36
III.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	39
III.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	43
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	46
Conclusion générale	48
Perspectives	50
Références	51

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure double lamellaire	5
Figure I.2 : Ordre local idéal pour les rapports $M^{II}/M^{III} = 2$ (a) et $M^{II}/M^{III} = 3$ (b).	6
Figure I. 3 : Différentes séquences d'empilement de HDL.	8
Figure I. 4 : Deux symétries inter foliaires possibles en fonction de la séquence d'empilement (a) prismatique et (b) octaédrique	9
Figure I.5 : Chauffage micro-ondes	13
Figure I.6 : Chauffage traditionnel	13
Figure II.1 : Coprécipitation.	16
Figure II.2 : Agitation sous chauffage	16
Figure II.3 : Filtration et lavage	16
Figure II.4 : Broyage.....	17
Figure II.5: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse de complexe NiY^{2-}	18
Figure II.6: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse du solide ZnAl-NiY par co-précipitation.....	19
Figure II.7: Représentation schématique de l'introduction de NiY^{2-} dans l'espace inter-lamellaire du solide ZnAl- NO_3 de type hydrotalcite.....	20
Figure II.8: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse des solides ZnAl- NO_3 et ZnNiAl- NO_3 par micro-onde.....	21
Figure II.9. Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique	22
Figure II.10 : Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB)	23
Figure II.11 : Schéma du principe de la loi de Bragg	24
Figure II.12 : Maille hexagonale d'un HDL.....	25
Figure II.13: Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER D8 Advance	26
Figure II.14: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier	27
Figure II.15: Schéma de l'appareillage BET	28
Figure II.16: Schéma de l'appareillage ATG	29

Figures III.1: Analyse thermogravimétrique des échantillons: ZnAl-cop et ZnNiAl-cop par méthode de coprécipitation	32
Figures III.2 : Analyse thermogravimétrique des échantillons: ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisé par méthode micro-onde.....	33
Figures III.3 : Analyse thermogravimétrique des échantillons ZnAl(NiY) synthétisé par les deux méthodes coprécipitation et échange anionique	34
Figure III.4: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-cop et ZnNiAl-cop synthétisé par la méthode de coprécipitation	37
Figure III.5: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisé par méthode la méthode de micro-onde	37
Figure III.6: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-(NiY) synthétisé par les deux méthodes coprécipitation et échange anionique	38
Figure III.7: Diffractogramme RX des solides ZnAl-cop et ZnAlNi-cop synthétisés par la méthode de coprécipitation	40
Figure III.8: Diffractogramme RX des solides ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisés par la méthode micro-onde	41
Figure III. 9: Diffractogramme RX des solides ZnNiAl-NO ₃ , ZnAl -NiY _{cop} et ZnAl -NiY _{éch}	41
Figure III.10: Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire	43
Figure III.11: Spectres Infrarouge des échantillons ZnAl-NO ₃ et ZnNiAl-NO ₃ synthétisé par la méthode de coprécipitation	44
Figure III.12: Spectres Infrarouge des échantillons Na ₂ H ₂ Y, NiY ⁻² , ZnAl-NiY _{cop} et ZnAl-NiY _{éch}	45
Figure III.13: Spectres Infrarouge des échantillons ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisé par la méthode de micro-onde	45
Figure III. 14: Schéma représentant les liaisons dans une structure hydrotalcite et leurs bandes de vibration infrarouge	46
Figure III.15 : Cliché MEB du solide ZnAl-cop.....	47
Figure III.16: Cliché MEB du solide ZnNiAl-cop.....	47
Figure III.17: Cliché MEB du solide ZnAl-NiY _{cop}	47
Figure III.18: Cliché MEB du solide ZnAl-NiY _{éch}	47
Figure III.19: Cliché MEB du solide ZnAl-MO (30 min) à 600W.....	47
Figure III.20: Cliché MEB du solide ZnNiAl-MO (60min) à 600W	47

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques super structures liées aux rapports des cations dans les HDL.....	6
Tableau II.1 : Produits utilisés pour la préparation de ZnAl-NO ₃ , ZnNiAl-NO ₃ et ZnAlNi-Y	15
Tableau III.1: Résultats de l'analyse thermiques (ATG-DTG) de tous les solides.....	31
Tableau III.2: Composition chimique obtenue par la Spectrométrie d'absorption Atomique (SAA)	35
Tableau III.3: Caractéristiques texturales des échantillons	38
Tableau III.4 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés ainsi que la taille des particules	42
Tableau III. 5: Fréquences des bandes infrarouges des spectres des figures III. 11, III.12, III. 13 et attributions de celles-ci selon les données de la littérature	46

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, leur utilisation à des fins protectrices est aussi vieille que l'humanité elle-même.

En revanche, les recherches s'intéressant à l'élaboration des matériaux argileux et l'étude de leurs propriétés fonctionnelles spécifiques, ainsi que le contrôle des propriétés morphologiques tels que la surface spécifique, la porosité, la taille et la forme des particules.

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système qui présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées pour des applications dans des domaines très variés: à savoir l'industrie du ciment, la catalyse basique et dans bien d'autres domaines comme l'électrochimie, la photocatalyse, l'électrocatalyse comme électrodes modifiées, les applications pharmacologiques et/ou d'autres applications médicales et comme des échangeurs d'anions.

Parmi les différents types des argiles on distingue les matériaux de synthèse qui sont très réactifs et moins coûteux comme les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Les HDLs sont une classe d'argiles anioniques synthétiques, dont la structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans lesquelles une partie des cations métalliques divalents (Mg^{2+}) ont été remplacés par des ions trivalents (Al^{3+}) donnant ainsi des feuillets chargés positivement.

Ce travail est particulièrement orienté vers la préparation des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) et ce la par trois méthodes de synthèse :

- la méthode de coprécipitation pour les solides ZnAl-cop et ZnNiAl-cop (le Ni est dans les feuillets).

- La méthode d'échange anionique pour le solide $\text{ZnAl}-(\text{NiY})_{\text{ech}}$ et la méthode de coprécipitation pour le solide $\text{ZnAl}-(\text{NiY})_{\text{cop}}$. ces deux solides ont été synthétisé en présence d'EDTA (le Ni est dans l'espace inter-feuillet).
- La méthode micro-ondes pour les solides ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) a 600W.

Chapitre I : Etude bibliographiques

Dans cette partie, nous donnerons quelques généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Leurs structures, propriétés, différentes méthodes de synthèse ainsi que leurs applications.

I.1. Introduction

L'appellation hydroxydes doubles lamellaires généralement abrégée HDL indique la présence de deux types de cations métalliques divalents et trivalents. Ou leurs feuillets possèdent une structure isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$ qui est un minéral facilement réduit par broyage en poudre blanche semblable au talc [1]. Les HDL 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. Pour cette raison, ils sont aussi appelés argiles anioniques.

I.2. Bref historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste Hochstetter. La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse, elles se présentent dans la nature avec une couleur blanche nacréée sous la forme de plaque lamellaires et/ou de masse fibreuse [2].

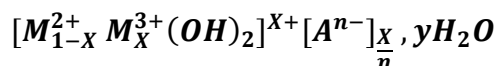
La synthèse des HDL a commencé vers 1930, en utilisant des réactions de précipitation de solutions de sels métalliques dilués dans des milieux alcalins. Après la seconde Guerre mondiale, de nombreux chercheurs ont étudié les aspects liés à leur structure, la synthèse et les propriétés. À l'heure actuelle, plusieurs types de HDL sont utilisés dans diverses applications en fonction de leur composition, cristallinité, stabilité thermique et d'autres propriétés physico-chimiques [3]

En 1935 Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé des petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base. En revanche, ce n'est qu'à partir de l'année 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann et Taylor [2].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale, $a=b=3,1 \text{ \AA}$ et $c=3c'=13,4 \text{ \AA}$ (avec (c') l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'une espace interfolier. Les plus connus sont Mortland et al. Brindley et al [4, 5]. Et en particulier Miyata et al [6]. Qui ont examinés aussi les propriétés générales de ce type de matériaux.

I.3. Définition des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou hydrotalcite [7] sont des matériaux inorganiques chargés positivement [8], ils appartiennent aux minéraux argileux [9], d'une classe de composés lamellaires anioniques constitués de couches de type brucite de formule chimique générale:



Où :

- M^{2+} et M^{3+} sont des cations métalliques divalent et trivalent.
- A^{n-} est un anion inorganique ou organique intercalé assurant la neutralité de l'édifice.
- R représente le rapport molaire M^{2+}/M^{3+} .
- x la densité de charge avec : $(0,2 \leq x \leq 0,33)$ proportionnelle au rapport molaire M^{2+}/M^{3+} . Pour des raisons de commodité, nous adapterons dans la suite l'abréviation: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} - A]$.

Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}]_x \cdot yH_2O$ celle de l'inter-foliaire [2]. Les cations M^{2+} et M^{3+} peuvent également être incorporés dans les couches, mais des exemples sont limités à des cations spécifiques, tels que Li^+ , Ti^{4+} , et Zr^{4+} . [10].

I.4. Description structurale des HDL

Les HDL cristallisent dans une structure hexagonale de type CdI₂, dans cette structure, chaque cation métallique est au cœur d'un octaèdre d'hydroxydes (6 ions OH⁻). Chaque unité octaédrique partage une arête avec son voisin, formant ainsi un feuillet brucitique dans le plan (x, y), et les ions hydroxydes sont quant à eux placés sur des plans perpendiculaires au feuillet. L'empilement de plusieurs feuillets les uns au-dessus des autres dans la direction z entraîne la formation d'une structure tridimensionnelle. La structure des hydroxydes doubles lamellaires est alors obtenue en substituant une partie des cations divalents par des cations trivalents, ce qui entraîne l'apparition d'une charge positive au sein des feuillets. La neutralité du matériau est assurée par l'intercalation d'espèces anioniques entre les feuillets cationiques. Ces anions sont très souvent accompagnés de molécules d'eau qui vont former des réseaux de liaisons hydrogène entre elles et/ou avec les anions et/ou avec les groupements hydroxyles des feuillets [11], ou par les liaisons de Van der Waals ou

attraction électrostatique suivant la nature chimique des groupements de surface [12], la distance qui sépare ces deux plans feuillet consécutifs est appelée distance inter lamellaire ou distance inter-foliaire.

Une représentation schématique de la structure d'un LDH est représentée sur la Figure I.1.

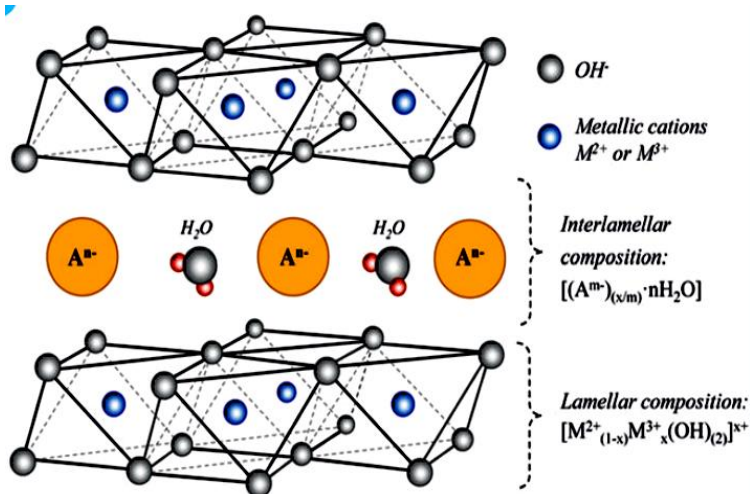
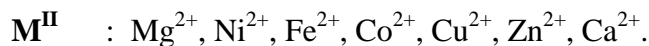


Figure I.1: Représentation schématique de la structure double lamellaire [3]

I.4.1. Composition des feuillets

Les feuillets des HDL sont des composés d'une diversité de cations métalliques divalents et trivalents qui sont :



Il est à noter aussi que les feuillets des HDL peuvent être composés d'un mélange de plusieurs cations divalents ou trivalents. A titre d'exemple, Kooli et al (1995) ont synthétisé un HDL contenant comme cations divalents un mélange de magnésium et zinc et comme cation trivalent l'aluminium, Morpurgo et al. (1994) ont synthétisé divers HDL formés par des cations divalents (cuivre, zinc et cobalt) et de l'aluminium comme cation trivalent, Aguilar-Vargas et al. (2013) [2] ont synthétisé deux types d'HDL: MgZnGa et ZnGaAl.

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets brucitiques des HDL est généralement désordonnée. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique qui interdit le contact $M^{3+}-M^{3+}$ donc chaque cation M^{3+} est entouré par six cations M^{2+} . Cette répartition conduit à un ordre à longue distance pour un rapport $M^{2+}/M^{3+} = 2$ et à un ordre local pour les autres rapports.

La figure I.2 représente l'environnement local des cations pour un rapport $M^{2+}/M^{3+} = 2$ et 3; des plans idéalement ordonnés.

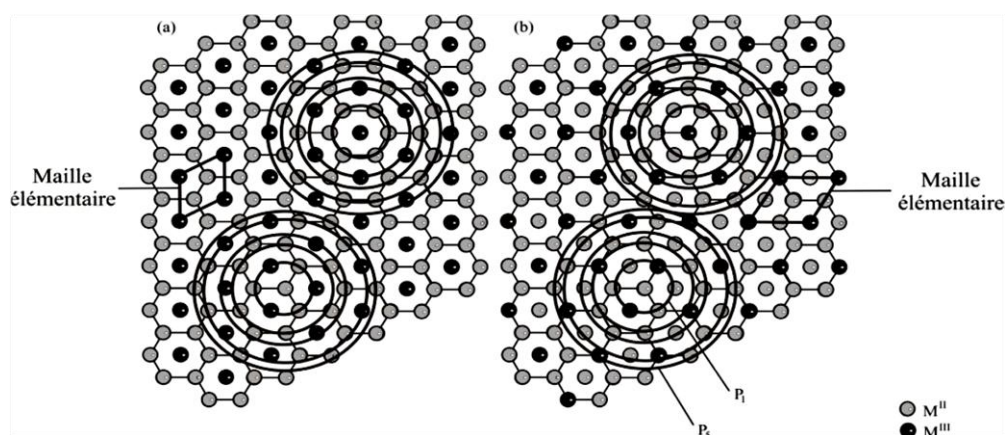


Figure I.2 : Ordre local idéal pour les rapports $M^{2+}/M^{3+} = 2$ (a) et $M^{2+}/M^{3+} = 3$ (b).

Les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation M^{2+} et M^{3+} . Les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets, sont à l'origine de l'apparition de la superstructure résultant de la distribution bien ordonnée des cations.

Le tableau I.1 montre des valeurs particulières de x (valeurs qui sont directement liées au rapport des cations et leur relation avec la symétrie de la cellule unitaire) et a représente la distance entre deux atomes adjacents.

Tableau I.1: Quelques supers structures liées aux rapports des cations dans les HDL [2].

M^{2+}/M^{3+}	X	Symétrie de la cellule unitaire	Superstructure
1/1	1/2	Orthorhombique	$a=a_0$ $b=a_0\sqrt{3}$
2/1	1/3	Hexagonale	$a=a_0\sqrt{3}$
3/1	1/4	Hexagonale	$a=2a_0$
6/1	1/7	Hexagonale	$a=a_0\sqrt{7}$
8/1	1/9	Hexagonale	$a=3a_0$

I.4.2. Composition de domaine inter lamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau. Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation

de carbonates. L'intercalation se fait soit par une réaction d'échange anionique, soit par une réaction de coprécipitation.

L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens suivant : $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [11].

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

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , ...etc.
- Cyano complexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, ...etc.
- Oxo-métalates: Chromate, Vanadate, ...etc.
- Anions organiques ou polymère (il est difficile de réaliser l'intercalation de polymère dans les couches intermédiaires en raison de l'intégration réseau de liaisons hydrogène entre les couches [13]): Sulfonâtes, Acides adipique, Oxalique, ...etc.

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [11, 2]. Toute les espèces inter couches sont faiblement liés et peuvent être échangées facilement, se qui donne la propriété d'échange anionique aux HDL [14].

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine inter lamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximale" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine inter lamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions [15].

I.4.3. Poly types et sites anioniques

L'empilement des feuillets les uns au-dessus des autres peut varier d'un matériau à l'autre, d'où l'existence de différents poly types. La plupart des matériaux synthétisés en laboratoire cristallise selon un poly type rhomboédrique 3R, c'est-à-dire avec une séquence

d'empilement AC-CB-BA-AC, où A, B et C représentent les plans des groupements hydroxyles (Figure I.3). Dans de rares cas, on peut également observer un poly type hexagonal 2H (séquence d'empilement AC-CA-AC), ou encore hexagonal 1H (séquence d'empilement AC-AC).

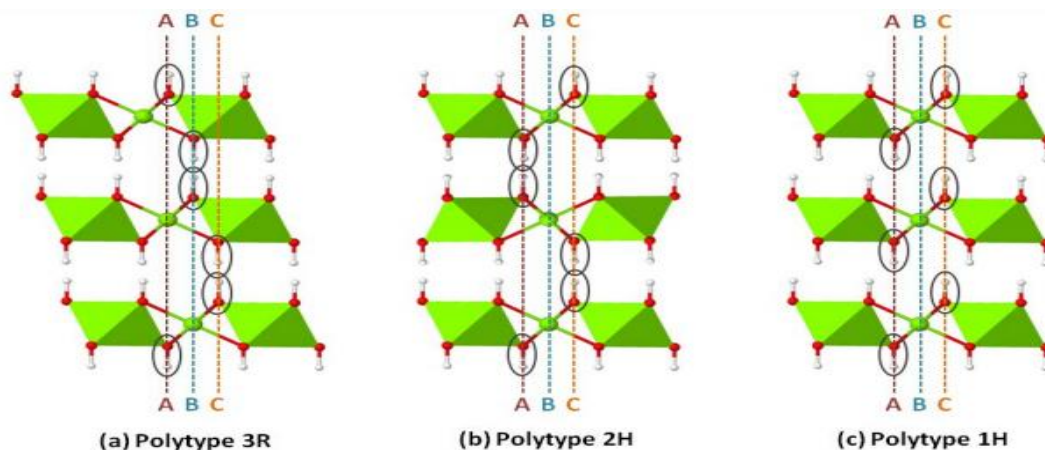


Figure I.3 : Différentes séquences d'empilement de HDL.
(a) Rhomboédrique 3R, (b) hexagonal 2H et (c) hexagonal 1H.

L'hydroxalcite cristallise selon le poly type rhomboédrique 3R (Figure I.3). Le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ de la brucite devient alors $R\bar{3}m$, et les paramètres de mailles sont a et $c = 3c_0$. En revanche, il existe un minéral ayant exactement la même composition chimique que l'hydroxalcite, mais avec une séquence d'empilement différente : il s'agit de la manasseite, avec un poly type hexagonal 2H. Le groupe d'espace devient alors $P63/mmc$, et les paramètres de maille sont a et $c = 2c_0$.

Le polytype 1H a également été observé pour des matériaux dont les feuilletts sont constitués de cations Mg^{2+} et Al^{3+} et l'espace inter foliaire d'anions sulfate SO_4^{2-} (et de cations Na^+).

Ces différents polytypes sont responsables de l'existence de deux symétries inter foliaires (Figure I.4): une symétrie prismatique lorsque les groupements hydroxyles des deux couches successives sont sur le même plan (par exemple AC-CA), et une symétrie octaédrique dans le cas contraire (AC-AC). Un indice est ainsi ajouté au poly type pour faire référence à la symétrie du site anionique: 1 pour une symétrie prismatique, et 2 pour une symétrie octaédrique. On dénombre alors les poly types suivants : 1H2 (AC-AC), 2H1 (AC-CA-AC), 3R1 (AC-CB-BA-AC) et 3R2 (AC-BA-CB-AC). La nature de l'anion influe grandement sur la symétrie de l'espace inter foliaire. Ainsi, on aura plutôt une symétrie prismatique dans le cas du carbonate (poly types 2H1 et 3R1), alors qu'on pourra avoir des sites prismatiques et octaédriques dans le cas du sulfate (poly types 3R1 et 3R2) [11].

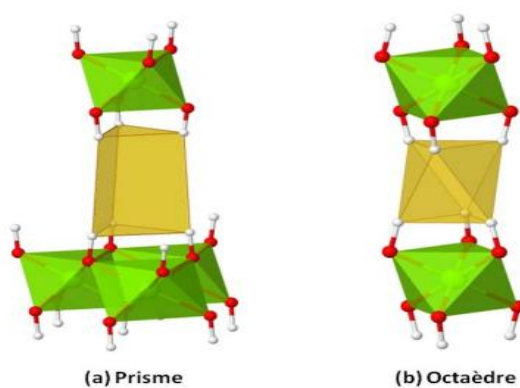


Figure I.4: Deux symétries inter foliaires possibles en fonction de la séquence d'empilement (a) prismatique et (b) octaédrique.

I.5. Propriétés des HDL

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

➤ Capacité d'échange anionique (CEA)

Elle est définie comme étant la quantité d'ions monovalents pouvant être intercalé avec les anions dans l'espace inter-foliaire pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (m éq / 100g). Chaque HDL est caractérisé par sa capacité d'échange anionique (CEA), cette dernière varie en fonction de la valeur du rapport molaire [15,16].

➤ Porosité et surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants, les HDL possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50– 80 m²/g pour les HDL non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées [2,16].

➤ Effet mémoire

Lors du traitement thermique d'une phase HDL, l'eau inter-feuillet, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, se qui le transforme en oxydes mixtes. En effet, il a été démontré que la mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire, ce fait est dû à l'effet mémoire [2].

I.6. Application des HDL

Les HDL constituent une famille de matériaux aux propriétés chimique et physico-chimiques uniques. Ils ont un grand intérêt du fait de leurs structures lamellaires, la variété des compositions, synthèse facile, faible coût, moins toxique, surface spécifique élevée et stabilité structurelle. Ce qui leurs permet d'être utilisé dans diverses application tels que : les applications biochimiques, application pour l'immobilisation d'enzymes [17], applications médicales comme le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [8], lutter contre les ulcères, des maladies associées à des déficiences en fer [2], anti pepsiniques [18], antibiotiques, médicaments cardiovasculaires, anti inflammatoires et anticancéreux [10]. Ils sont utilisés aussi comme adsorbants, ion échangeurs, capteur de CO₂, porteuse de molécules bioactive, ainsi que comme catalyseurs et supports pour catalyseurs [19], des additifs dans des polymères, additifs anti-usure dans les lubrifiants comme l'huile de moteur, des retardateurs de flamme, la formation de matériaux nano composites intéressants [8], agents de sorption pour les eaux usées industrielles contenant des tensioactifs anioniques, des colorants et des herbicides acides et même des capteurs en électrochimie [20], pré-curseurs en oxydes magnétiques et des électrodes pour les batteries alcalines. Récemment, des matériaux contenant des HDL ont été signalés comme matériaux d'électrode prometteurs pour super condensateurs en raison de leur coût relativement faible et leur forte activité d'oxydo-réduction [19].

I.7. Méthodes de synthèses des HDL

De très nombreuses méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires, chacune ayant ses propres avantages et inconvénients. En effet le choix d'une technique face à une autre peut permettre de favoriser une caractéristique particulière, comme la taille et la forme des particules (morphologie), leur cristallinité ou encore leur aire spécifique [11].

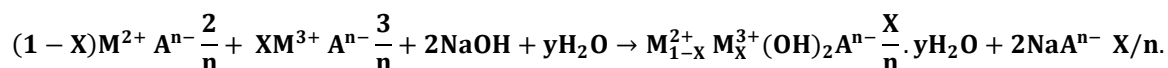
Pour la synthèse des HDL, plusieurs facteurs doivent être pris en compte, y compris le degré de substitution des cations divalents et trivalents, la nature de l'anion intercalé, le pH du milieu de synthèse, et dans certains cas l'atmosphère de la réaction. En outre, pour obtenir un matériau cristallin abondant, des paramètres tels que la concentration des réactifs, leur vitesse d'addition, le degré d'agitation, le pH de la suspension résultante et la température du mélange doit être contrôlé afin de comprendre les nombreuses possibilités de production [10]. Malgré tous ces facteurs qui doivent être pris en considération des impuretés indésirables

peuvent être présent dans ces HDL synthétisés tels que : des anions indésirables dans l'espace inter lamellaire et des cations partiellement substitués [8].

Ces HDL peuvent être synthétisés par différentes méthodes adéquates selon leurs applications:

I.7.1. Méthode de coprécipitation

La méthode de coprécipitation est la méthode de préparation la plus utilisée pour tous les types d'applications possibles de ce matériau multifonctionnel [20]. Cette méthode de synthèse, développée par Miyata consiste à précipiter de manière contrôlée une solution de sels des métaux par une solution basique (Bases de Bronsted: NaOH, LiOH, NH₄OH et KOH). L'ajout simultané des deux réactifs permet de maintenir le pH constant. Selon la réaction générale suivante [2]:



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, la température et l'atmosphère du milieu de synthèse (air ou azote). Une addition lente des réactifs est généralement favorable pour une bonne cristallinité des phases. Le pH doit être optimisé pour chaque système M²⁺/M³⁺ afin de permettre la précipitation conjointe des cations trivalent et divalent.

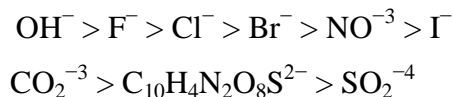
La réaction s'effectue sous agitation magnétique ou mécanique pour homogénéiser le milieu, et sous flux d'azote pour éviter la pollution par les ions carbonate.

Afin d'éliminer les résidus de synthèse, le gel obtenu doit être rincé par l'eau bi distillé plusieurs fois. A la fin le gel sera séché à l'air libre où à l'étuve, ou sous vide dans un dessiccateur. Cette étape de lavage et séchage est commune à tous les types de synthèse décrits plus loin.

La coprécipitation conduit donc généralement à la formation de plaquettes hexagonales de tailles variables, dont les dimensions varient suivant les compositions. Ainsi, des particules d'un diamètre d'environ 200 nm et d'environ 20 nm d'épaisseur sont observées pour une matrice ZnAl [12].

I.7.2. Méthode d'échange anionique

C'est une transformation topo tactique qui conserve la structure en feuillet, elle est généralement effectuée par simple mise en suspension du précurseur dans la solution de l'anion à échanger, sous agitation et atmosphère contrôlée. L'échange anionique est un moyen simple de remplacer l'espèce anionique intercalée lors de la synthèse par une autre. Il est cependant nécessaire que l'affinité de l'anion à intercaler avec la matrice soit plus grande que celle de l'anion de départ. Miyata a proposé une échelle d'affinité pour des anions mono et divalents [11] :



Les anions à densité de charge élevée sont plus stables dans le domaine inter lamellaire [12].

I.7.3. Synthèse par irradiation micro-onde

C'est au cours des années 1975 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980, que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux ». Un chauffage au cœur de la matière assure un gain de temps considérable (les synthèses se font en quelques minutes) ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement d'un grand nombre de réactions [21].

Les hydrotalcites sont habituellement synthétisées par différentes méthodes telles que: la co-précipitation [22,23], l'échange anionique [24,25], 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 I. 5**), comme dans d'autres traitements par chauffage classique où la chaleur est générée de l'extérieur vers l'intérieur (**figure I.6**) [25].

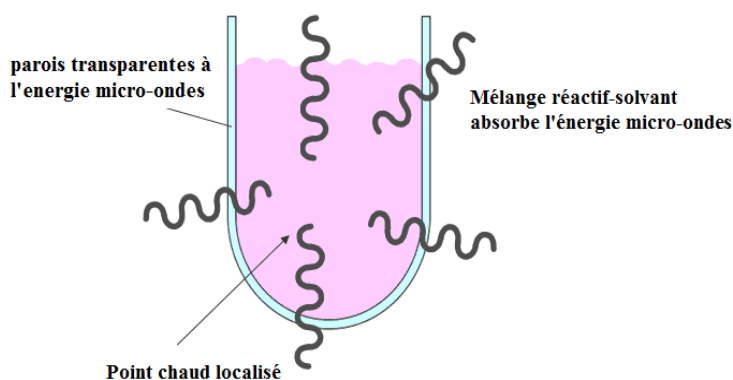


Figure I.5: Chauffage micro-ondes.



Figure I. 6: chauffage traditionnel.

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.

I.7.4. Méthode de reconstruction ou l'effet de mémoire

Ce procédé consiste à utiliser une importante propriété des HDL « l'effet mémoire ». La calcination des produits carbonatés (décomposition thermique) conduit à la formation d'oxydes mixtes par déshydratation ($-H_2O$), déshydroxylation des hydroxydes et décarboxylation ($-CO_3^{2-}$), qui peut se régénérer par simple remise en solution aqueuse [26, 27], pour cela, il faut que l'espèce anionique présente initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de compositions stables avec les métaux présents dans la matrice. Cette reconstruction peut se faire à température ambiante, à reflux ou encore sous conditions hydrothermales. Cette réaction peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO_2 et de l'humidité ambiante, pour l'intercalation des anions carbonate CO_3^{2-} [28]. Cette aptitude est entre autre utilisée pour intercaler des molécules volumineuses difficiles à intercaler par d'autres moyens. S. Carlino [29] a montré que la reconstruction du matériau dépendrait de la température de calcination. Il a utilisé une calcination lente de $1^\circ/\text{min}$ (de la phase $MgAl\text{-HDL}$) jusqu'à 500°C pour éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, ce qui conduit à une phase faiblement cristallisée après la reconstruction. Au fur et à mesure que la température de calcination augmente, la phase se cristallise et à partir de 700°C la phase spinelle $MgAl_2O_4$ commence à se former et coexister avec l'oxyde MgO . Ce qui fait que la reconstruction n'est plus possible et le composé principal s'avère être un spinelle.

Chapitre II: Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les méthodes de synthèse et les techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.

Introduction

Nous exposerons dans la première partie de ce chapitre, un catalogue de tous les produits utilisés pour la synthèse de nos solides et nous détaillerons les techniques expérimentales de préparation des hydrotalcites de type ZnAl-NO₃ et ZnNiAl-NO₃ et l'étude l'effet de la présence de Ni⁺² dans les feuillets et dans l'espace inter-lamellaire de solide ZnAl-NO₃. Nous avons développé trois méthodes de préparations: La méthode de coprécipitation, la méthode d'échange anionique et la méthode micro-onde.

- ⇒ La méthode de coprécipitation est choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle.
- ⇒ La méthode d'échange anionique est une nouvelle technique de préparation permet d'intercaler des anions spécifiques. C'est le cas par exemple lorsque l'anion à intercaler est instable, insoluble ou encore complexant
- ⇒ La synthèse sous irradiation micro-onde présente quelques avantages comparés à la synthèse hydrothermale conventionnelle, comme l'élimination des phases métastables et le gain de temps.

Dans la seconde partie, nous présentons les techniques physico-chimiques expérimentales employées pour la caractérisation de nos solides telles que: l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse chimique (absorption atomique, SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques (BET) ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ces différentes techniques de synthèse impliquent ultérieurement des positions distinctes du nickel dans la matrice hydrotalcite.

- Le nickel et le zinc sont dans les feuillets par la méthode de coprécipitation.
- Le zinc est dans les feuillets par la méthode micro-onde.
- Le nickel est dans l'espace inter-lamellaire par la méthode coprécipitation et par la méthode d'échange anionique en présence d'EDTA.

Nous avons mis au point les solides notés comme suit :

- ✚ ZnAl-cop et ZnNiAl-cop: synthétisés par la méthode de coprécipitation.
- ✚ ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) : synthétisés par la méthode par micro-onde.
- ✚ ZnAl-NiY_{éch} et ZnAl-NiY_{cop}: synthétisés respectivement par la méthode d'échange anionique et la méthode de co-précipitation en présence de l'EDTA en intercalant les cations Ni²⁺ dans l'espace inter-lamellaire de la structure hydrotalcite ZnAl-NO₃ à l'aide de l'agent complexant EDTA =Y [Acide éthylène diamine tétra acétique].

II. 1. Synthèse des solides de type HDLs

II.1.1. Réactifs utilisés pour la synthèse des solides de type-hydrotalcite

Les produits utilisés pour la synthèse des hydrotalcites sont regroupés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Produits utilisés pour la préparation de ZnAl-NO₃, ZnNiAl-NO₃ et ZnAlNi-Y.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de zinc hexa hydraté.	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	297,46	98,0	10
Nitrates d'aluminium nano hydraté.	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	375,13	98,3	6,307
Nitrates de nickel hexa hydraté	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	290,81	98,0	10
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4
Acide éthylène diamine tétra acétique	E.D.T.A	Merck	292,25	94,9	5,815

II.1.2. Protocole de synthèse des solides ZnAl-NO₃ et ZnNiAl-NO₃ par la méthode de co-précipitation

La synthèse utilisée pour préparer ces solides est la méthode de coprécipitation à pH basique (pH=12) et un rapport molaire égal à 2 (Zn/Al=2) pour l'échantillon ZnAl-NO₃. Pour permettre une étude comparative de l'effet de la méthode de synthèse des trois échantillons, la même teneur en Zn a été prise pour tous les échantillons synthétisés avec un rapport molaire $R = \frac{(Zn^{2+} + Ni^{2+})}{Al^{3+}} = 2$. Ces échantillons seront notés ZnAl-cop et ZnNiAl-cop.

II.1.2.1 Mode opératoire

50 ml d'une solution de sels métalliques en nitrates de zinc Zn(NO₃)₂.6H₂O et de nitrates d'aluminium Al(NO₃)₃.9H₂O a été préparé en respectant un rapport molaire Zn²⁺/Al³⁺ de 2. Nous avons mélangé goutte à goutte avec une solution de NaOH de concentration totale de 2M et jusqu'à l'obtention d'un pH basique (**Figure II.1**).

L'addition s'effectue à température ambiante sous agitation magnétique pendant 1h30. Le produit obtenu est transféré dans un ballon est porté à reflux à 70°C pendant 15h (**Figure II. 2**).



Figure II. 1 : Co-précipitation.



Figure II.2 : Agitation sous chauffage

En deuxième étape, le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois par l'eau bi-distillée (**Figure II.3**) jusqu'à l'élimination des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- et Na^+).



Figure II. 3 : Filtration et lavage.

En dernière étape, le gel obtenu a été séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit ensuite il a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (**Figure II. 4**).

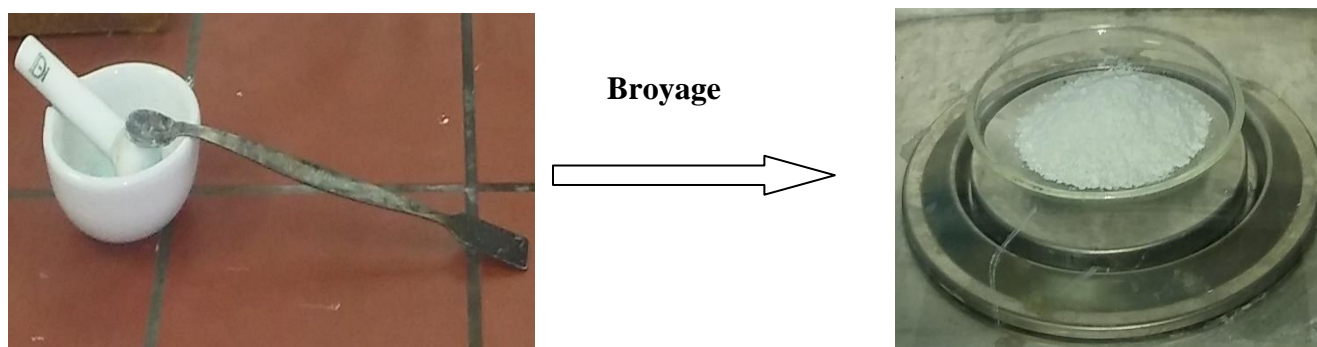


Figure II. 4 : Broyage

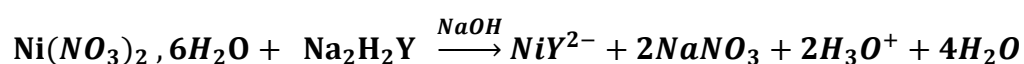
II.1.3. Synthèse du composé ZnAl-NiY

Nous allons tout d'abord présenter la préparation du complexe (NiY^{2-} , $\text{Y} = \text{EDTA}$) qui sera utilisé pour la synthèse du solide ZnAl-NiY par la méthode de co-précipitation et par la méthode d'échange anionique dans le but d'intercaler ce complexe dans l'espace interlamellaire de la matrice ZnAl-cop.

II.1.3.1. Préparation du complexe NiY^{2-}

Le choix de l'EDTA pour la synthèse du complexe de Ni^{2+} revient à son faible coût ainsi qu'à sa disponibilité. De plus, selon Schwarzenbach et al [30], l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduit à des complexes $[\text{Métal-EDTA}]^{2-}$ particulièrement stables.

Ce complexe est préparé sous agitation à température ambiante en versant goutte à goutte 50ml (20 mmole) de nitrate de nickel et 50ml (20mmole) de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La solution de NaOH (1 M) est additionnée jusqu'à $\text{pH} = 8$. Après agitation pendant 2 h, la solution obtenue est filtrée pour éliminer les solides (NaNO_3) en excès. La méthode de synthèse et la structure du complexe sont illustrées sur la **figure II-5**.



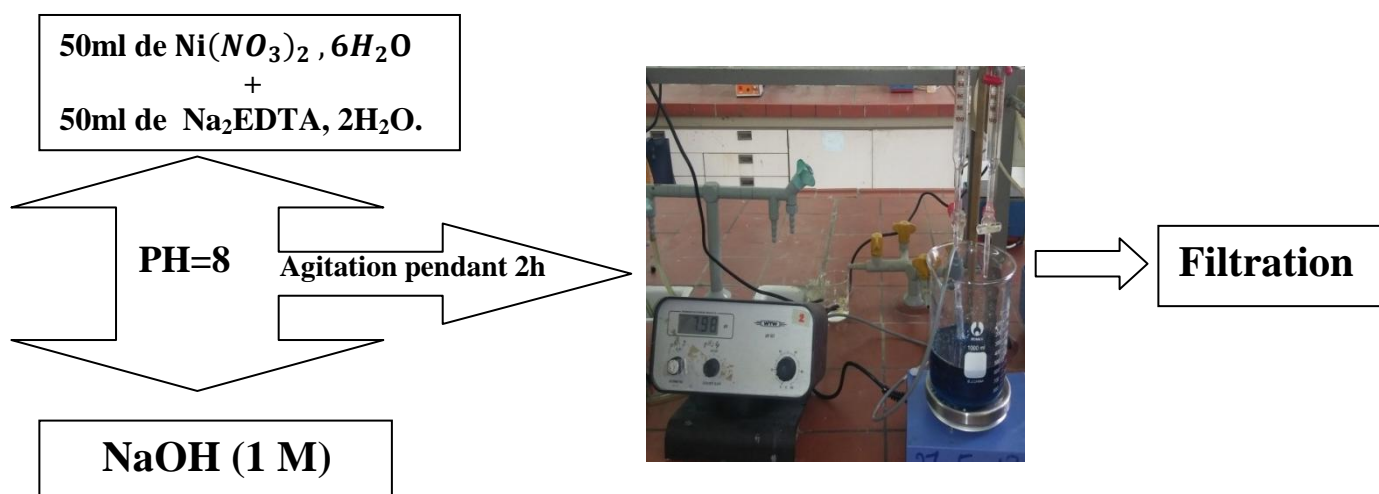


Figure II.5: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse de complexe NiY^{2-} .

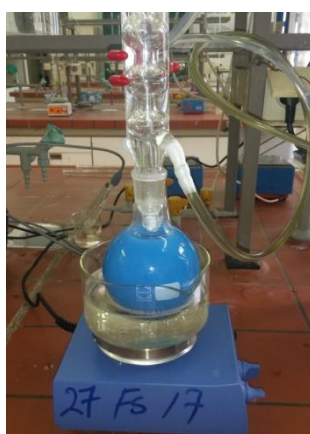
II.1.3.2. Synthèse du solide $\text{ZnAl-NiY}_{\text{cop}}$ par coprécipitation

L'élaboration du solide $\text{ZnAl-NiY}_{\text{cop}}$, a été effectuée en utilisant le protocole de coprécipitation, en intercalant les cations Ni^{2+} dans l'espace inter-lamellaire de la structure hydrocalcite ZnAl-NO_3 sous forme de complexe NiY^{2-} . Pour cela une solution aqueuse contenant $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été versée goutte à goutte à la solution du complexe préparée précédemment. Le pH est maintenu constant à une valeur de 12 par addition simultanée d'une solution de NaOH (1M). L'ensemble a subi ensuite une agitation pendant 14 heures à 60°C . Après précipitation, le solide obtenu est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. On met le gel obtenu dans l'étuve pour sécher. On fin le produit final sera broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.



**Addition de la solution $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$ sur le complexe NiY^{2-}**

Rinçage et Filtration



Agitation pendant 14h à 60°C

Figure II.6: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse du solide ZnAl-NiY par co-précipitation

II.1.3.3. Synthèse du solide ZnAl-NiY par échange anionique

On introduit dans la solution du complexe NiY^{2-} obtenue précédemment 4g de ZnAl-cop. Le mélange réactionnel reste sous agitation, à température ambiante pendant une nuit. Le produit final est centrifugé, lavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée puis séché à 100°C dans une étuve. Les deux échantillons préparés par les méthodes d'échange anionique et co-précipitation en présence du complexe NiY^{2-} seront nommés selon la méthode de synthèse utilisée: « ZnAl-NiY_{éch} » pour l'échantillon préparé par la méthode d'échange anionique à EDTA et « ZnAl-NiY_{cop} » pour l'échantillon préparé par la méthode de coprécipitation.

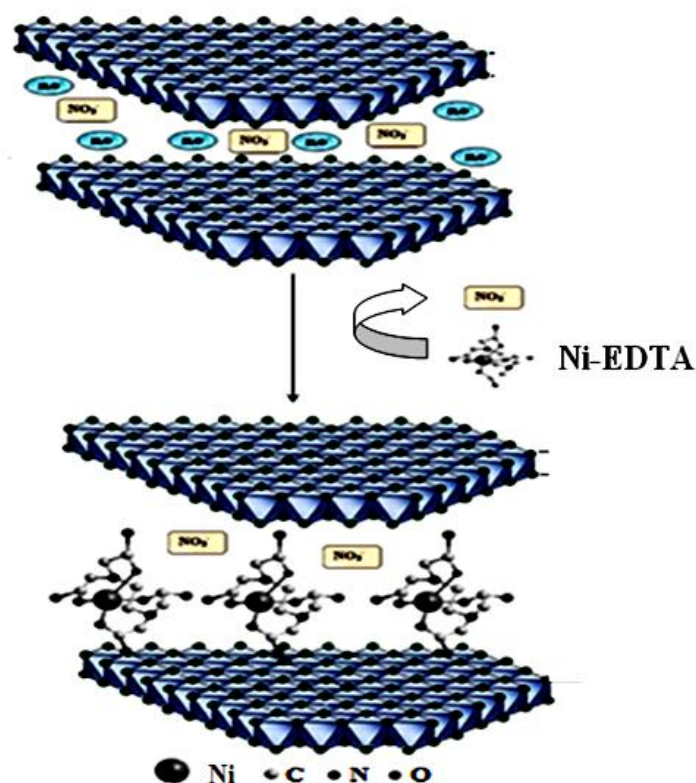


Figure II. 7: Représentation schématique de l'introduction de NiY^{2-} dans l'espace interlamellaire du solide ZnAl-NO_3 de type hydrotalcite [27].

II.1.4. Synthèse des solides ZnAl-NO_3 et ZnNiAl-NO_3 par micro-ondes

ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) ont été préparées par la méthode de micro-onde. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la **figure II.8**.

La préparation des solutions de sels de nitrate des métaux divalents et trivalents et la solution de NaOH a été effectuée par la même méthode de préparation des solutions utilisés dans la synthèse par coprécipitation. Ces deux solutions sont additionnées rapidement, en maintenant le pH à une valeur basique ($\text{pH}=12$). Le mélange est ensuite porté à l'intérieur d'un four à micro-ondes à utilisation domestique (**Figure II.8**). Le traitement hydrothermique a été effectué à une puissance de 600W au temps de traitement 30 et 60min. Après le traitement, le gel obtenu a été transféré dans un béccher pour le refroidissement, puis filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée jusqu'à élimination complète des ions excédentaires, puis, séché à l'étuve à 100°C pendant 24h.

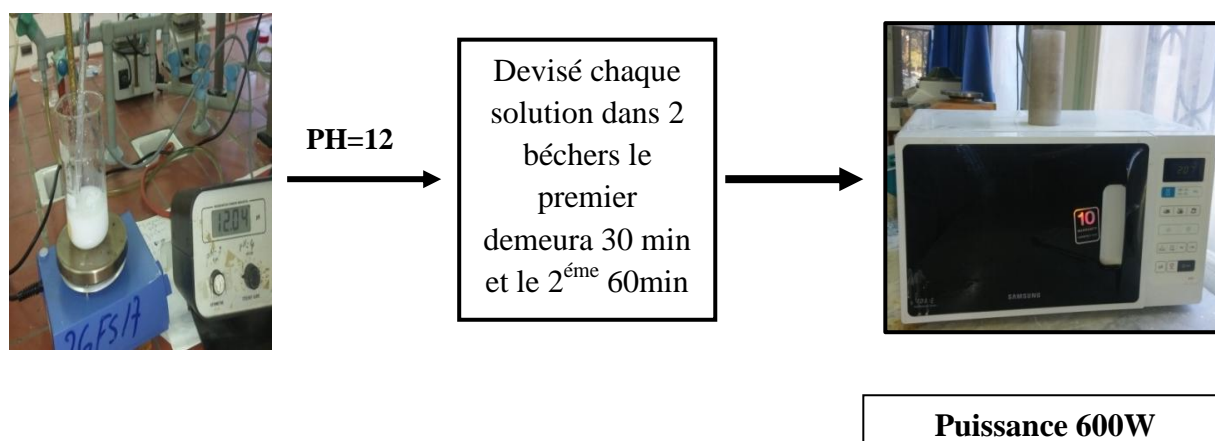


Figure II.8: Représentation schématique du mode opératoire de la synthèse des solides ZnAl-NO₃ (30min) et ZnAl-NO₃ (60min) par micro-onde.

II.2. Caractérisations physico-chimiques des HDLs

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure, leur composition et leur morphologie. Nous allons résumer dans cette partie les principes des différents équipements de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail :

II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des matériaux. Parmi les avantages de cette technique on peut citer, la sensibilité, la rapidité d'exécution et la sélectivité.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Les atomes ayant subi une excitation ont la propriété d'absorber les radiations de longueur d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation. L'intensité de cette radiation est liée

directement à la concentration de cet élément par l'utilisation de la loi de Beer- Lambert (Eq.1).

$$A = \log(p/p_0) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \dots \dots (Eq. 1)$$

P : Puissance finale des radiations.

P₀: Puissance initiale des radiations.

ε : Absorptivité molaire (l. mol⁻¹.cm⁻¹).

C : Concentration (mol/l).

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type **AA110 VARIAN (Figure II.9)**.

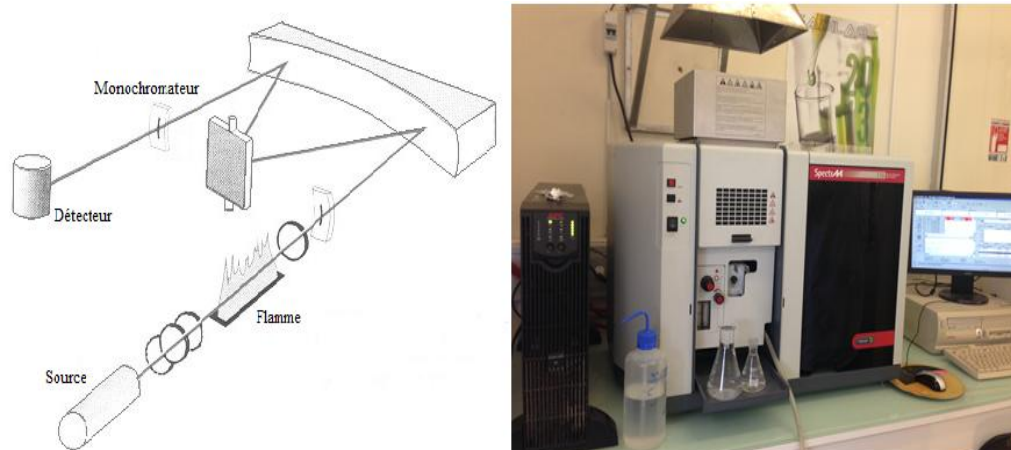


Figure II.9: Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique .

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par

un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief dont la résolution peut aller jusqu'à 1 nm. Le MEB a été réalisée à l'aide de l'appareil **Quanta 250** à filament de tungstène (**Figure II.10**).

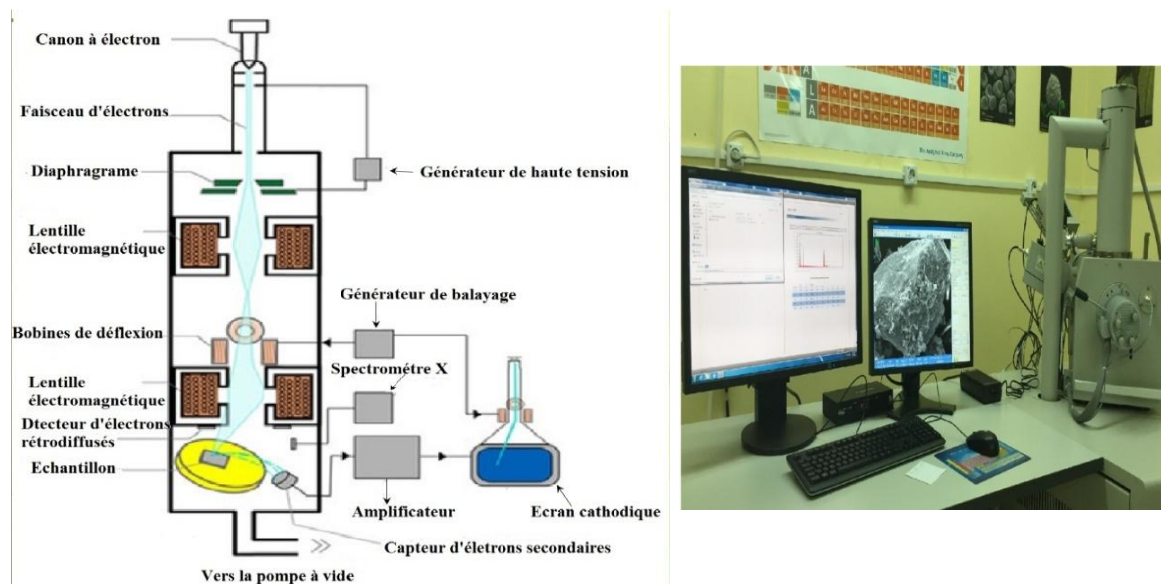


Figure II.10: Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.3. Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) constitue un outil de base pour identifier la nature des composés synthétisés et déterminer leurs caractéristiques structurales. La méthode d'analyse consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidente θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ .

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

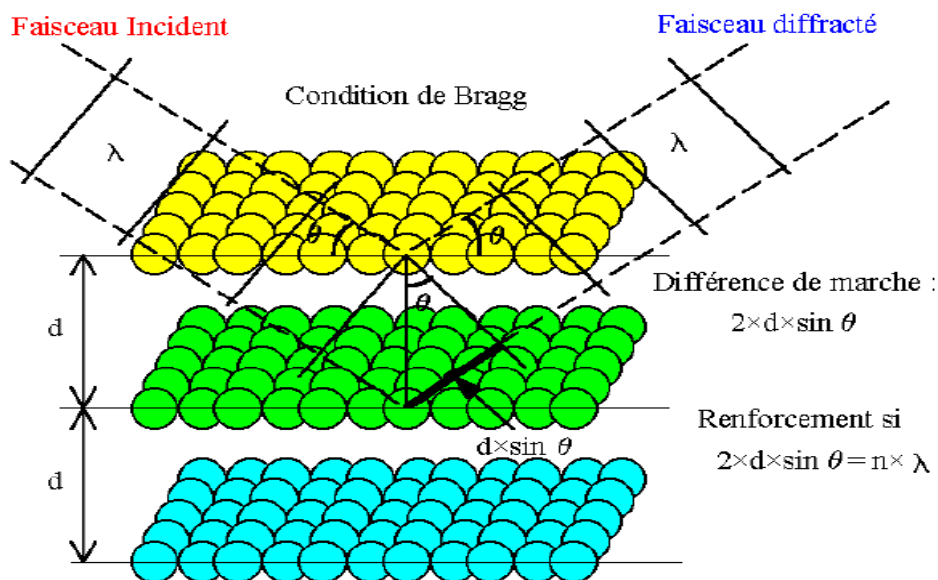


Figure II.11: Schéma du principe de la loi de Bragg.

Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \dots \dots (Eq. 2)$$

d : distance inter-réticulaire.

θ : demi-angle de diffraction.

n : ordre de diffraction (nombre entier).

et λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{\max} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les HDLs cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre a , b et c ($a = b \neq c$) (**Figure II.12**) où le paramètre de maille a représenté généralement la distance entre deux cations métalliques voisins et le paramètre de maille c correspond à un multiple de la distance réticulaire (basale) des feuilletts. Où : $a=b=2d(110)$ et $c=3*d(003)$.

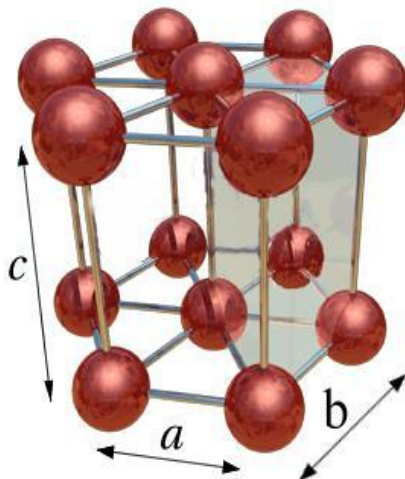


Figure II.12: La maille hexagonale d'un HDL.

La taille des particules d_{hkl} a été déterminée par la formule de Debey-Scherrer, à partir de la largeur de pic, prise à mi-hauteur du pic le plus intense et le mieux déconvenue [31]:

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \dots \dots (Eq. 3)$$

Avec

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 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction de rayon X (**Figure II.13**) des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un **appareil BRUKER D8 Advance (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)**.

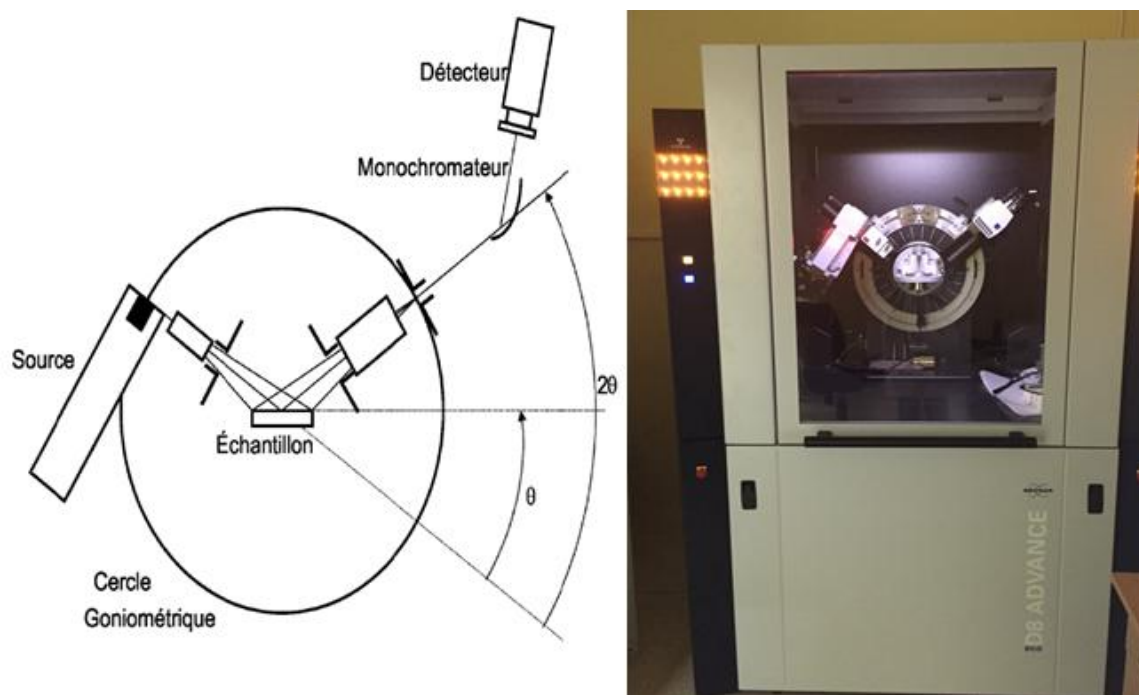


Figure II.13: Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER D8 Advance.

II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie à infra-rouge est très utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide **d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5 (Figure II.14).**

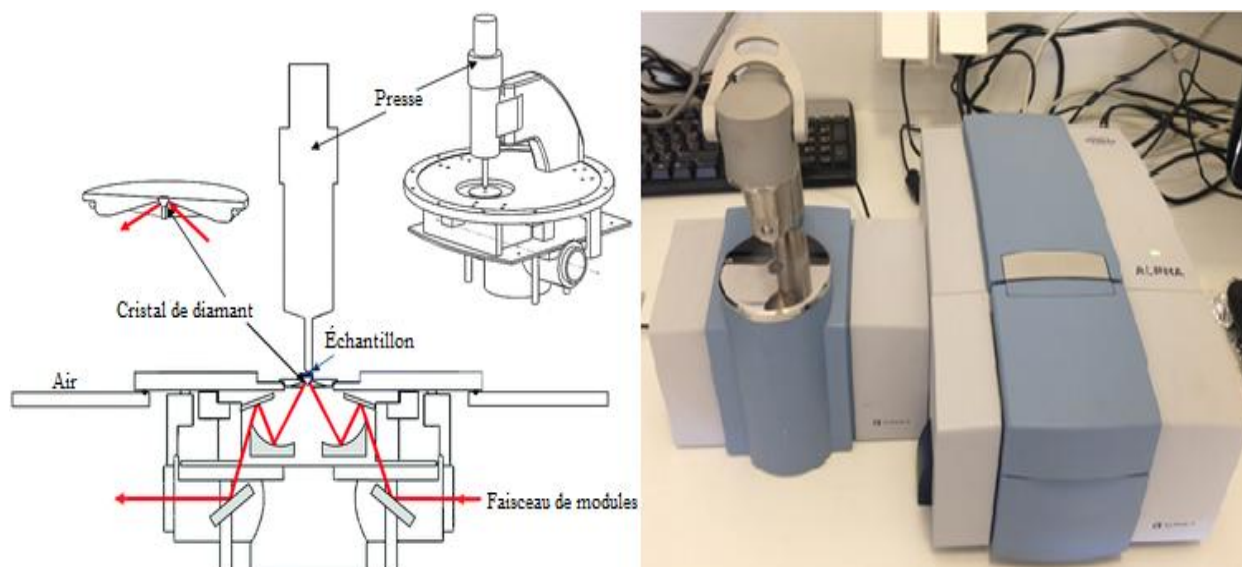


Figure II.14: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier.

II.2.5. Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)

Le principe de cette technique consiste à adsorber un gaz inerte, à sa température de liquéfaction, sur l'échantillon. En suite la surface de cet échantillon est calculée à partir des formules classiques de Brunauer, Emmett et Teller. L'azote a été utilisé comme gaz inerte. La quantité d'azote physisorbée à la température de l'azote liquide (-196 °C) à la surface du solide est mesurée en fonction de la pression.

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \dots \dots (Eq. 4)$$

V_a = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p ,

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

P = pression partielle du gaz,

P_0 = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation:

$$S_{BET} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = N_m \cdot \sigma_0 \quad \dots \dots (Eq. 5)$$

σ_0 : la surface occupée par une molécule d'adsorbat (16\AA^2 à 196°C pour l'azote)

N_m : correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation:

$$N_m = \frac{V_m}{22400} \cdot N \quad \dots \dots (Eq. 6)$$

N = nombre d'Avogadro ($6,0024 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

Les surfaces spécifiques ainsi que la porosité des solides ont été mesurées par un appareil **micromeritics ASAP 2020** (Figure II.15).

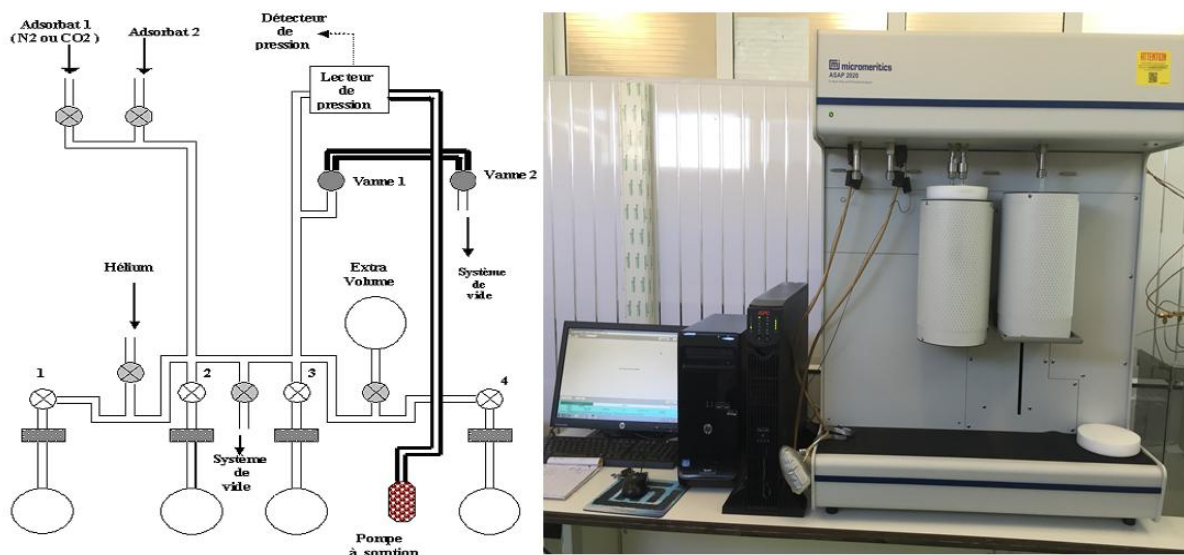


Figure II.15: Schéma de l'appareillage de la BET.

II.2.6. Analyse thermique

L'analyse par thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est exposé à une variation de température programmée. Le schéma détaillé de cet appareil est représenté sur la **figure II.16**.

Cet équipement se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de contrôler la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur

permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est sous un milieu inerte (Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température). L'appareil dispose d'un système de refroidissement habituellement à circuit d'eau, afin de limiter les parties chaudes. Les analyses ATG ont été réalisées sur un analyseur de type SETARAM setsys évolution 16/18. Les données ATG enregistrées dans l'intervalle de température 20°C-1000°C, avec une vitesse de 10°C/min, permettent de suivre l'évolution de la structure afin de déterminer la quantité d'eau structurale contenue dans nos échantillons.

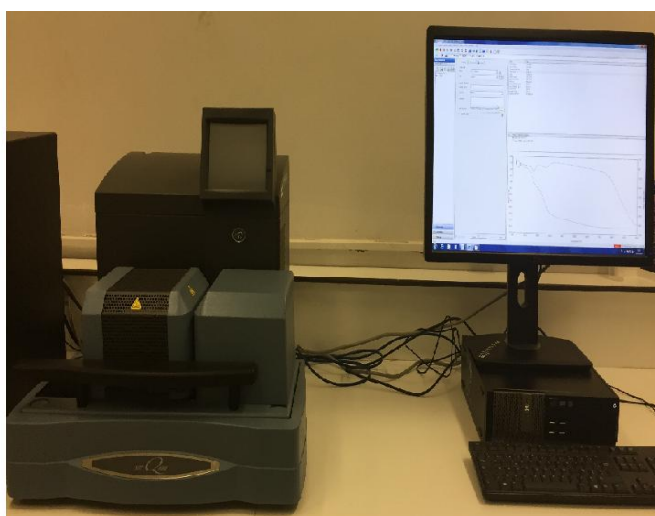
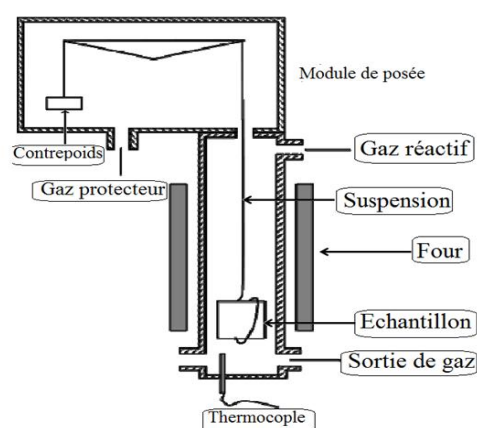


Figure II.16: Schéma de l'appareillage de l'ATG.

Chapitre III: Résultats et discussions

Ce chapitre présente l'interprétation des résultats de caractérisation physico-chimique des hydrotalcites obtenus par différentes méthodes de synthèse.

Introduction

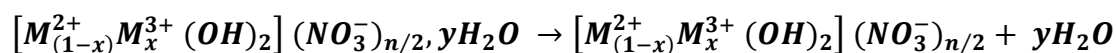
Pour caractériser nos échantillons, différentes techniques d'analyses ont été utilisées : l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode (BET), la spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1. Analyses thermogravimétrique (ATG-DTG)

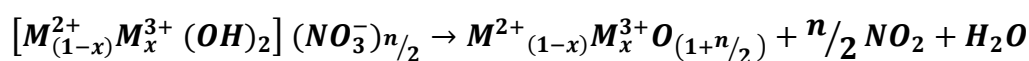
L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Sous l'effet de cette dernière, un solide est susceptible de subir un changement d'état physico-chimique. Ces réactions s'accompagnent le plus souvent d'un dégagement (cas des réactions exothermiques) ou d'une absorption (réactions endothermiques) de chaleur et souvent d'une perte de masse. Les résultats de l'ATG-DTG, enregistrés dans l'intervalle de température 25°C-900°C, avec une vitesse de 10°C/min. Les courbes de perte de masse ATG-DTG obtenues pour les trois séries (ZnAl-cop, ZnAlNi-cop), (ZnAl(NiY)_{cop}, ZnAl(NiY)_{éch}) et (ZnAl-MO(30min), ZnAl-MO (60min)) sont représentés sur les figures III.1, III.2 et III.3 respectivement.

Deux pertes de masse ont été observées pour les échantillons synthétisés par la méthode coprécipitation et micro-onde.

⇒ La première perte de masse correspond au départ des molécules d'eau physisorbée (l'eau d'humidité) sur la surface externe des cristallites et à la perte d'eau interlamellaire sans perte de la structure [32, 33], selon l'équation suivante :



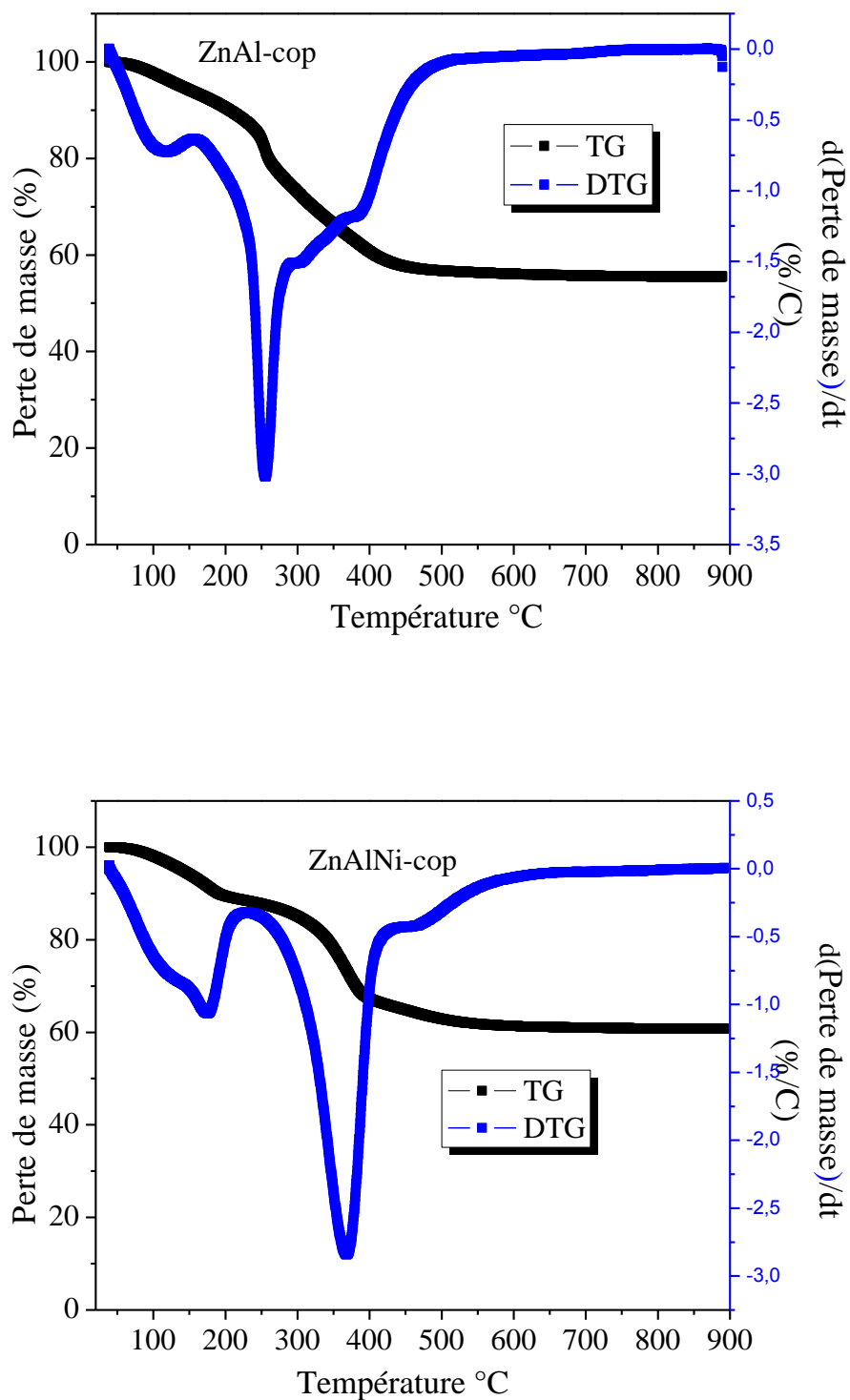
⇒ Une seconde perte de masse est due à la déshydroxylation et à l'élimination des nitrates [33, 34].



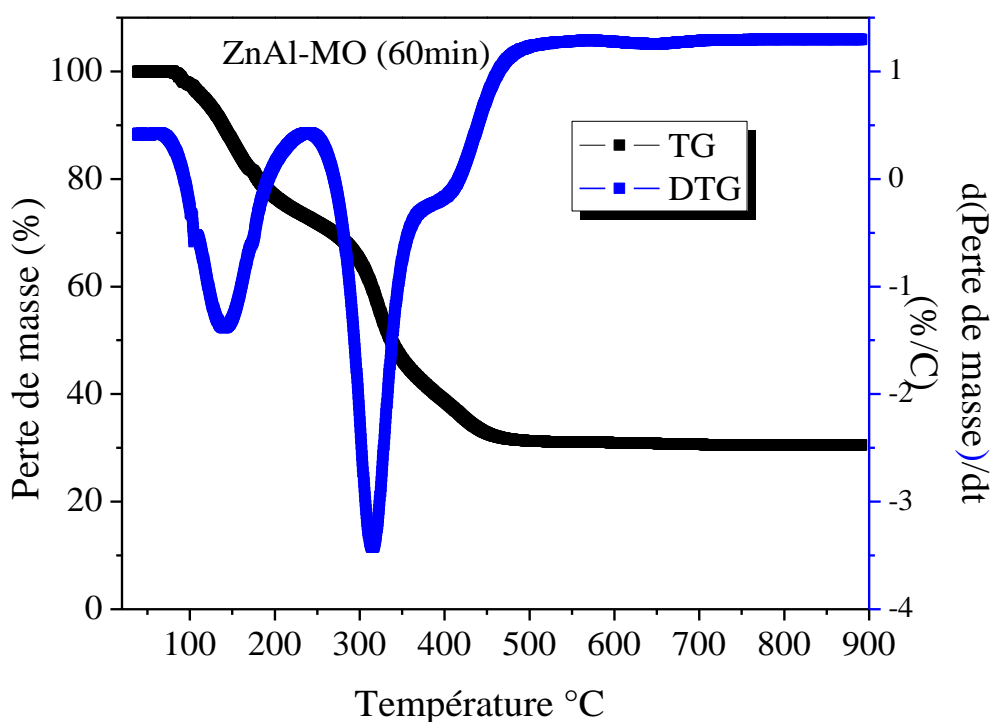
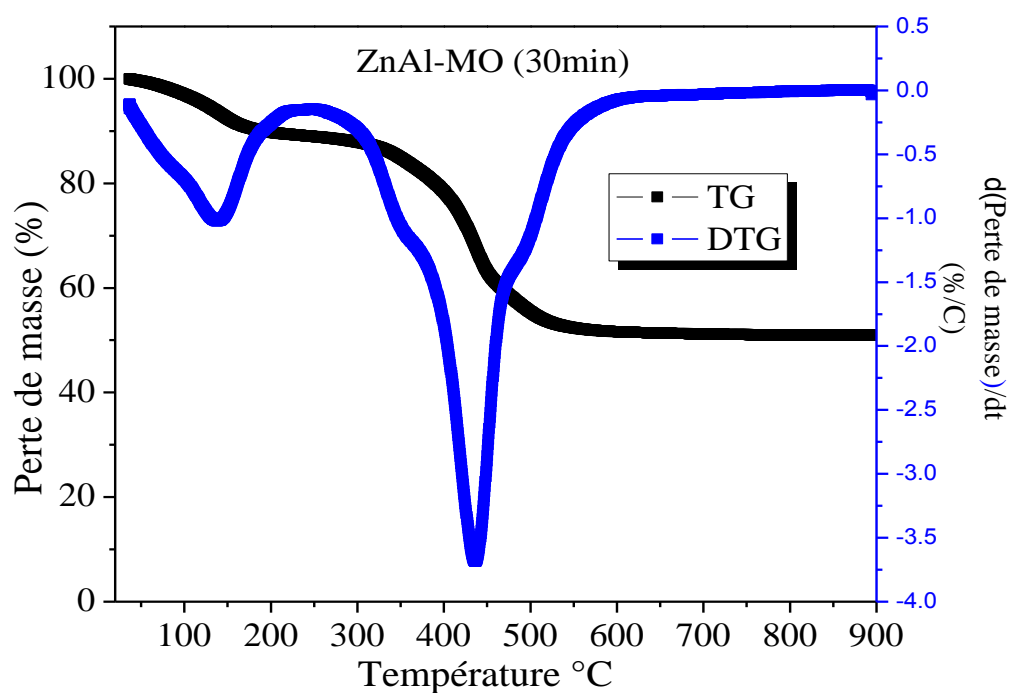
Les courbes ATG pour les échantillons $(\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{cop}}$ et $\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{éch}}$, présentent trois paliers. Chaque palier correspond à une perte de masse, comme le montrent les courbes ATG. La perte de masse initiale dans les deux échantillons est attribuée à la perte de l'eau inter-feuillet et des espèces adsorbées. La seconde perte de masse est due à la décomposition de l'EDTA [35]. La dernière perte de masse, correspond à la fin de la déshydroxylation des feuillets et à la perte des nitrates NO_3^- . Les courbes de perte de masse obtenues pour les différentes matrices synthétisées respectent le comportement de décomposition thermique des hydrotalcites [32,33]. Toutes les valeurs de l'ATG des échantillons analysés sont indiquées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Résultats de l'analyse thermiques (ATG-DTG) de tous solides.

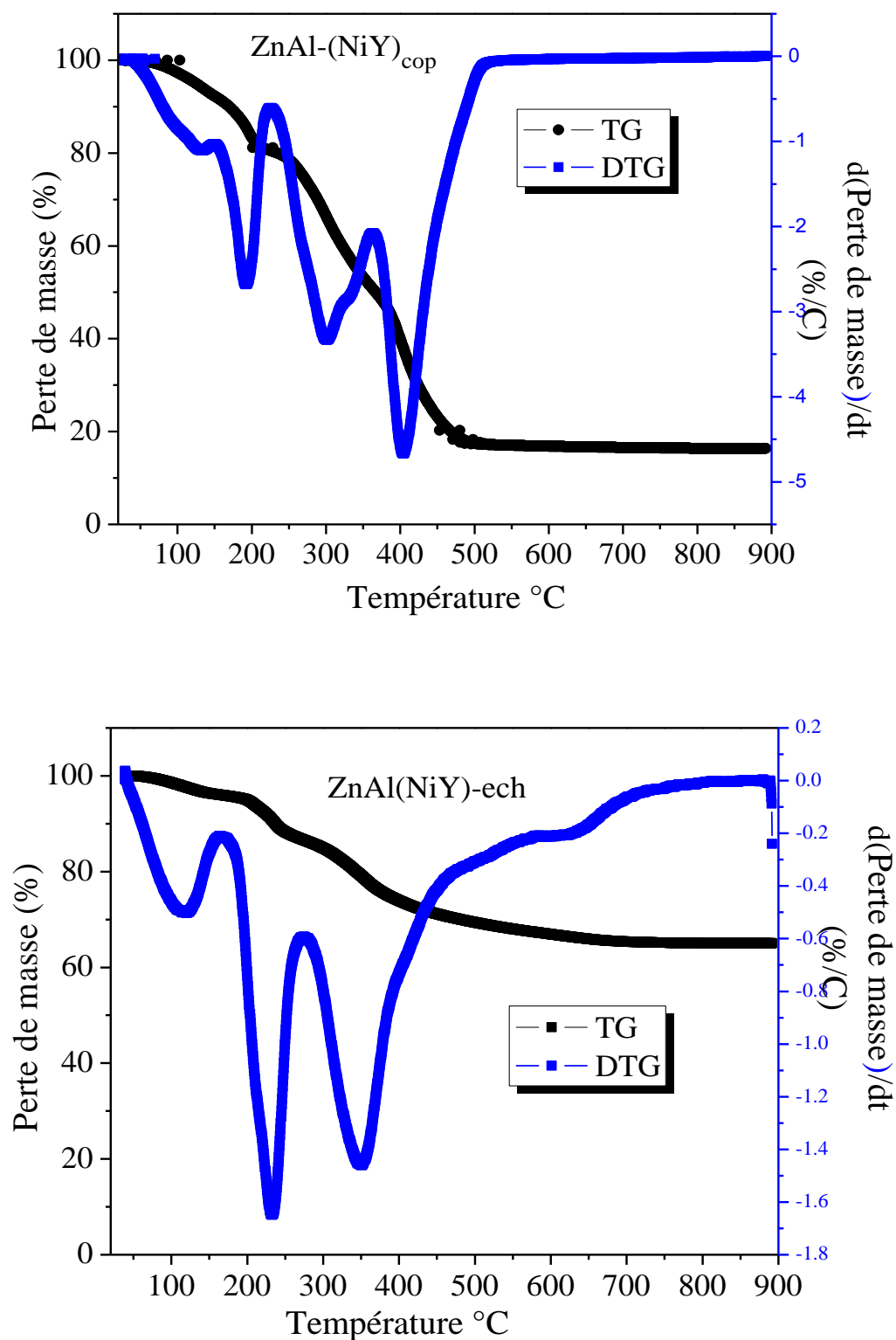
Echantillons	Première perte de masse (%)	Température (°C)	Deuxième perte de masse (%)	Température (°C)	Troisième perte de masse (%)	Température (°C)
ZnAl-cop	20	117	25	253	-	-
ZnNiAl-cop	10	172	20	370	-	-
ZnAl-MO (30min)	12	136	40	444	-	-
ZnAl-MO (60min)	20	140	40	325	-	-
ZnAl-(NiY) _{cop}	18	187	30	301	38	405
ZnAl-(NiY) _{éch}	15	112	14	236	23	351



Figures III.1: Analyse thermogravimétrique des échantillons: ZnAl-cop et ZnNiAl-cop par méthode de coprécipitation.



Figures III.2 : Analyse thermogravimétrique des échantillons: ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisés par micro-onde.

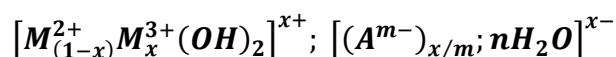


Figures III.3 : Analyse thermogravimétrique des échantillons $\text{ZnAl}(\text{NiY})$ synthétisé par coprécipitation et échange anionique.

III.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Afin de déterminer la teneur en métal de nos échantillons, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le **tableau III.2** regroupe les résultats obtenus.

La formule générale des HDLs est la suivante [36]:



Où : M^{2+} : cations divalent : Zn^{2+} et Ni^{2+} .

M^{3+} : cations trivalent : Al^{3+} .

A^{m-} : anion intercalé : NO_3^- et/ou NiY^{2-} .

x : taux de substitution de M^{2+} par M^{3+} ($x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$) (ou nM^{2+} et n : le nombre de moles de M^{2+} et M^{3+}).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2 ci-dessous.

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

Echantillons	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	Rapport molaire $R = \left[\frac{nM^{2+}}{nM^{3+}} \right] = \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$	Formules chimiques expérimentales $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}]$
ZnAl-cop	0,32	2,12	$Zn_{0,68}Al_{0,32}$ -cop
ZnAlNi-cop	0,33	2,03	$Zn_{0,67}Al_{0,33}Ni$ -cop
ZnAl-(NiY)-cop	0,33	2,03	$Zn_{0,67}Al_{0,33}(NiY)_{0,117}$ -cop
ZnAl-(NiY)-échange	0,32	2,12	$Zn_{0,68}Al_{0,32}(NiY)_{0,112}$ -ech
ZnAl-micro-onde 30min	0,33	2,03	$Zn_{0,67}Al_{0,33}$ -MO (30min)
ZnAl-micro-onde 60min	0,32	2,12	$Zn_{0,68}Al_{0,32}$ -MO (60min)

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 $x = \frac{n M^{3+}}{n (M^{3+} + M^{2+})}$ devrait être dans la gamme $0,22 \leq x \leq 0,33$.

Les rapports molaires M^{2+}/M^{3+} expérimentales des échantillons préparés, sont en bon accord avec ceux calculés compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{2+}/M^{3+} = 2$). D'autre part, les valeurs de x obtenues sont 0,32 et 0,33 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite et qui est définie par le rapport de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, ceci a été démontré dans la littérature par plusieurs auteurs [37,38].

III.3. Caractérisation texturale des catalyseurs (Surface spécifique et porosité)

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de l'ensemble des échantillons sont regroupées sur les figures III.4, III.5 et III.6. Toutes les courbes d'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 obtenues pour les échantillons [ZnAl-cop, ZnNiAl-cop], [ZnAl(NiY)_{cop}, ZnAl(NiY)_{éch}] et [ZnAl-MO(30min), ZnAl-MO(60min)] correspondent au type IV de la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC)[39]. Des hystérésis de type H1 ont été observés en présence de tous les échantillons selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'hystérésis est associé à la condensation capillaire de composés contenant des particules en forme de plaquettes. Il est souvent obtenu dans le cas des composés doubles lamellaires et met en évidence le caractère mésoporeux de ces matériaux [39,40]

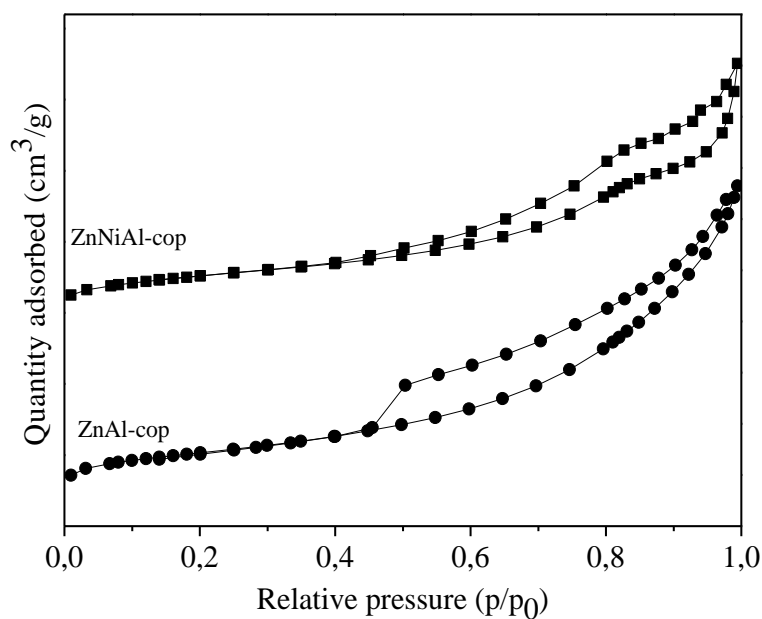


Figure III.4: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-cop et ZnNiAl-cop synthétisé par la méthode de coprécipitation

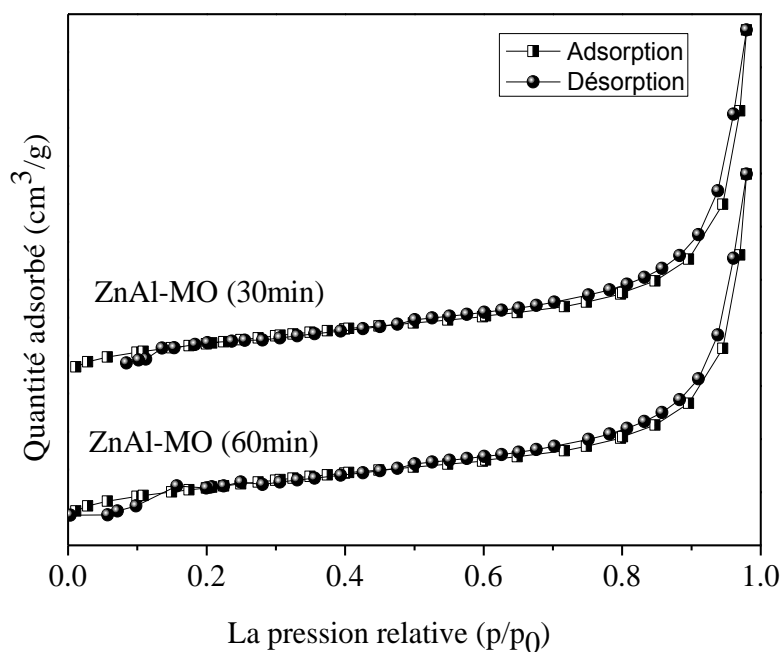


Figure III.5: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisé par méthode la méthode de micro-onde.

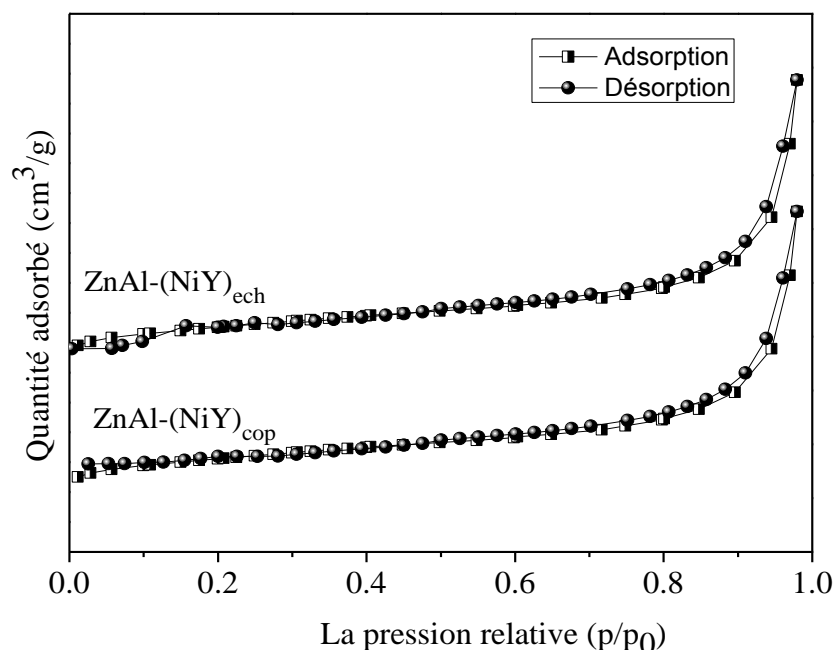


Figure III.6: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote pour les échantillons ZnAl-(NiY) synthétisé par les deux méthodes coprécipitation et échange anionique.

Les valeurs des surfaces spécifiques (m^2/g) pour nos échantillons ont été déterminées par utilisation des équations BET. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.3

Tableau III.3: Caractéristiques texturales des échantillons.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (nm)
ZnAl-cop	96,48	0,0420	10,5
ZnNiAl-cop	66,20	0,0510	12,4
ZnAl-(NiY) _{cop}	9,65	0,3214	14,9
ZnAl-(NiY) _{éch}	7,02	0,3523	14,1
ZnAl-MO (30min)	130,0	0,0214	7,6
ZnAl-MO (60min)	121,80	0,0203	8,2

Les surfaces spécifiques des échantillons ZnAl-cop et ZnNiAl-cop donnent respectivement des valeurs de 96,48 (m^2/g) et 66,20 (m^2/g). Une diminution de la surface spécifique est observée après une substitution partielle de Zn par Ni dans les feuillets de la structure du solide ZnAl-cop. Des valeurs des surfaces spécifiques (9,65 et 7,02 m^2/g),

nettement plus faibles, sont obtenues dans le cas de l'introduction de Ni^{2+} dans l'espace interlamellaire du solide ZnAl-cop par les méthodes de coprécipitation et d'échange anionique. Ce résultat peut s'expliquer par un blocage partiel des pores des matériaux par les espèces de l'EDTA. Ceci se traduit également par une augmentation du volume poreux et du diamètre des pores en comparaison avec les échantillons ZnAl-cop et ZnNiAl-cop. La distribution des diamètres moyens des pores est comprise entre 2 nm et 50 nm pour les quatre solides confirmant la nature mésoporeuse de ces solides.

Il apparaît également que les surfaces spécifiques des solides synthétisés par micro-onde sont supérieurs à la surface spécifique des solides synthétisés par coprécipitation, elle passe de $96,48\text{m}^2/\text{g}$ pour ZnAl-cop à $121,80\text{m}^2/\text{g}$ pour le solide ZnAl-MO (60min) et à $130,0\text{m}^2/\text{g}$ pour le solide ZnAl-MO (30min).

III.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

Nous reportons dans cette partie les résultats de la diffraction aux rayons X (DRX) des HDLs qui sont synthétisés par différentes méthodes. 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). Les diffractogrammes RX obtenus pour les trois séries (ZnAl-cop, ZnAlNi-cop), $(\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{cop}})$, $(\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{éch}})$ et (ZnAl-MO(30min), ZnAl-MO (60min)) sont représentés sur les sont représentés sur les figures III.7, III.8 et III.9.

Le diffractogramme de rayons X des échantillons synthétisé par les deux méthodes coprécipitation (Figure III.7) et micro-onde (Figure III.8) est caractérisé par la présence de raies de diffraction de la phase de type hydrotalcite [JCPDS n°15-0087]. Cette dernière cristallise dans une maille hexagonale avec des réflexions principales des plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) 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 $66,4^\circ$ [41].

D'une manière générale, trois régions du diffractogrammes peuvent être distinguées dans le cas des phases de type hydrotalcite:

Région 1: La région à bas angles ($2\theta < 25^\circ$) contenant les réflexions basales $00l$, dont les positions dépendent de la nature et de la taille de l'anion intercalé.

Région 2: La région aux moyens angles ($30^\circ < 2\theta < 50^\circ$) contenant les réflexions $0kl$ dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par le désordre structural ainsi que par la croissance aléatoire des différents polytypes.

Région 3: La région aux grands angles ($55^\circ < 2\theta < 65^\circ$) contenant les réflexions hkl caractéristiques du feuillet métallique $M(OH)_2$ et qui restent largement invariant dans les différents HDLs et quel que soit le polytype.

L'insertion du complexe NiY^{2-} dans l'espace inter-lamellaire de solide ZnAl-cop par les deux méthodes (coprécipitation et micro-onde) provoque un écartement des feuillets de l'HDL, qui se manifeste par le déplacé de pic (003) vers la plus faible valeur de $2\theta = 8^\circ$ dans le cas de l'intercalation du NiY^{2-} par la méthode de coprécipitation et dans le cas de l'intercalation du NiY^{2-} par la méthode échange anionique, on remarque l'apparition de deux pics supplémentaires situés environ $2\theta = 8$ et 18° [42] (Figure III.9).

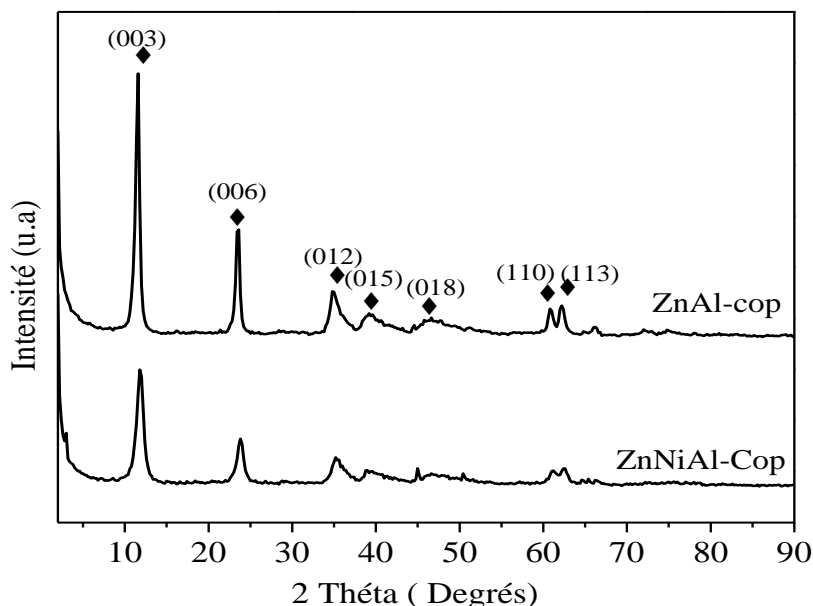


Figure III.7: Diffractogramme de RX des solides ZnAl-cop et ZnAlNi-cop synthétisés par la méthode de coprécipitation.

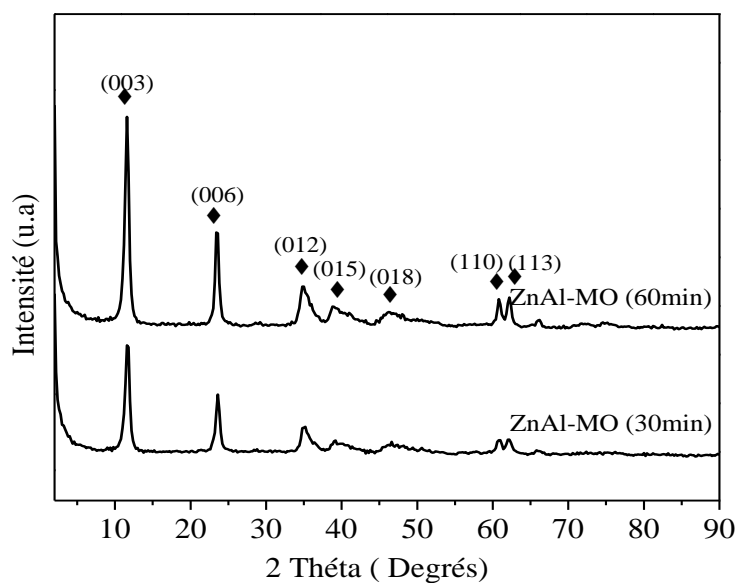


Figure III.8: Diffractogramme de RX des solides ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisés par la méthode micro-onde.

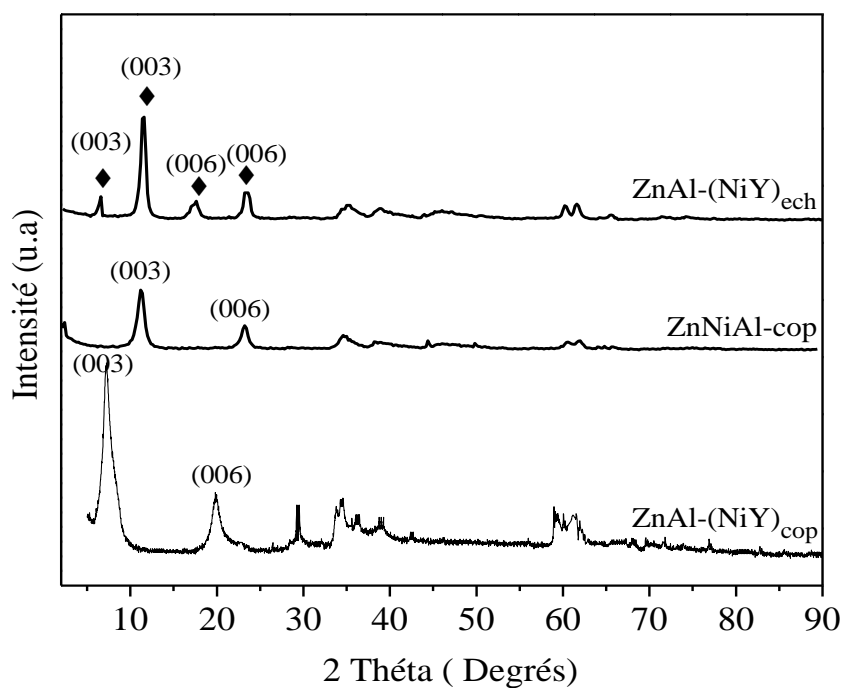


Figure III. 9: Diffractogramme de RX des solides ZnNiAl-NO₃, ZnAl -NiY_{Cop} et ZnAl -NiY_{éch}

La position des deux premiers pics de diffraction (003), est relié à l'écartement des feuillet, et permet le calcul du paramètre de maille "c" (avec $c = 3 \times d_{003}$). 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 (Figure III.10). Le paramètre "a" est calculé à partir des distances réticulaires des raies(110)($a = 2 \times d_{110}$). Les valeurs de "a" et "c" sont rapportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés ainsi que la taille des particules.

Echantillons	Paramètre de maille (nm)				La taille de cristallite (nm)
	d_{110}	a	d_{003}	c	
ZnAl-cop	0,153	0,306	0,833	2,501	12,25
ZnNiAl-cop	0,151	0,302	0,834	2,502	10,75
ZnAl-(NiY) _{cop}	0,152	0,304	1,106	3,318	7,85
ZnAl-(NiY) _{ech}	0,152	0,304	1,101	3,303	7,94
ZnAl-MO (30 min)	0,153	0,306	0,834	2,502	6,13
ZnAl-MO (60 min)	0,153	0,306	0,833	2,501	5,95

Les résultats des paramètres cristallographiques (tableau III.4), montrent que les valeurs du paramètre "a" (nm) augmentent légèrement, dans le même sens que d_{110} qui désigne la distance inter-cationique dans le feuillet. La substitution partielle des ions Zinc ($r_{Zn^{2+}} = 0,75\text{nm}$) par des ions de ($r_{Ni^{2+}} = 0,72\text{nm}$) de taille plus faible, entraîne alors une diminution de ce paramètre. La valeur du paramètre "c" pour les échantillons ZnAl-cop, ZnNiAl-cop, ZnAl-MO (30 min) et ZnAl-MO (60 min) sont de l'ordre de 2,50nm, elle est en bon accord avec les composés de type hydroxyde double lamellaire avec intercalation des nitrates. La valeur du paramètre "c" est de 3,318 nm et 3,303 nm respectivement pour les solides ZnAl-(NiY)_{cop} et ZnAl-(NiY)_{ech}. Cette augmentation de la valeur du paramètre "c", s'explique par l'intercalation du complexe NiY^{2-} par la méthode de copréciptation et l'échange anionique.

La taille des cristallites des échantillons a été mesurée à partir de l'élargissement à mi-hauteur de la raie (003) en utilisant l'équation de Scherrer. Les valeurs obtenues dans le cas de tous nos échantillons synthétisés sont inférieure à 20 nm.

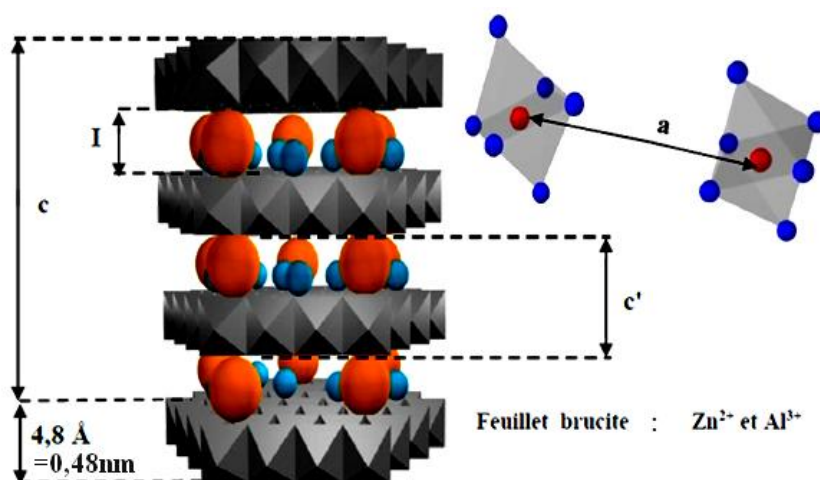


Figure III.10: Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire.

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

La spectroscopie infra-rouge est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X dans le cas des composés de type hydrotalcite. Cette technique peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification de la présence de la charge de l'anion, le type de la liaison formée, et son orientation au sein de l'espace inter-feuillet.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres infra-rouges des échantillons sont représentés sur les figures III.11, III.12 et III.13 respectivement.

L'ensemble des échantillons synthétisés par micro-onde et coprécipitation présentent en général les bandes caractéristiques des HDLs (Figure III.11):

- ⇒ Une large bande d'adsorption centrée vers $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 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-feuillet et de l'eau physisorbée.
- ⇒ Une autre bande située vers $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 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 1330 cm^{-1} qui correspond à la vibration O-C-O d'ions carbonates (CO_3^{-2}) en inter-feuillet.
- ⇒ Dans la région à basses fréquences ($<1000\text{ cm}^{-1}$), les bandes de vibrations observées sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison métal-O-métal ($\text{M}^{2+}\text{-O-M}^{3+}$, avec $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ et/ou Ni et $\text{M}^{3+} = \text{Al}$).

La présence de l'EDTA dans les solides $\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{cop}}$, $\text{ZnAl}(\text{NiY})_{\text{ech}}$ est confirmée par l'existence d'une bande de vibration ($\nu_{\text{C-H}}$) de faible intensité située aux environs de 3000 cm^{-1} et des bandes d'absorption de $\nu(\text{COO}^-)$ des vibrations anti-symétriques et symétriques observées à 1600 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} respectivement. [43-44].

Les principales bandes de spectre infrarouge de tous les solides et leurs attributions sont données dans le tableau III.

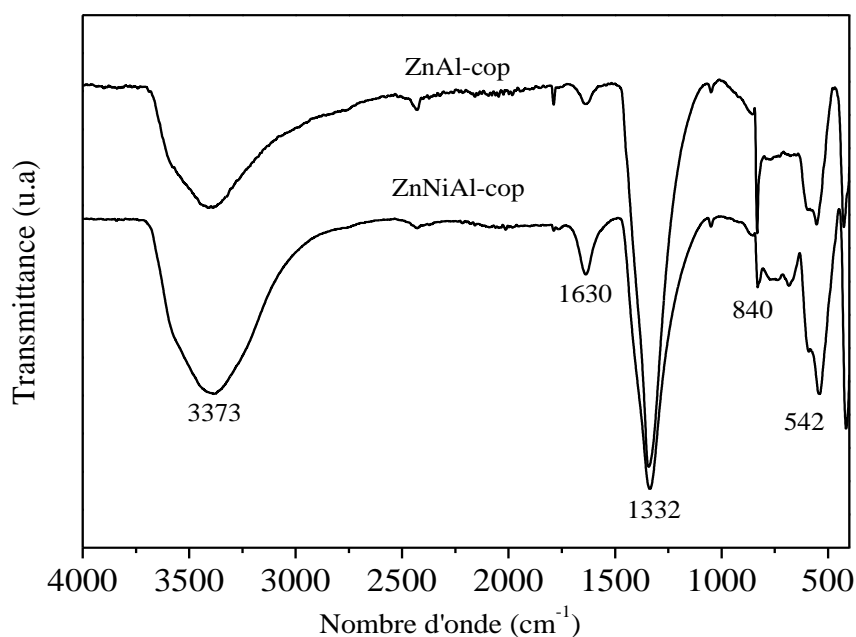


Figure III.11: Spectres Infrarouge des échantillons ZnAl-NO_3 et ZnNiAl-NO_3 synthétisé par la méthode de copré

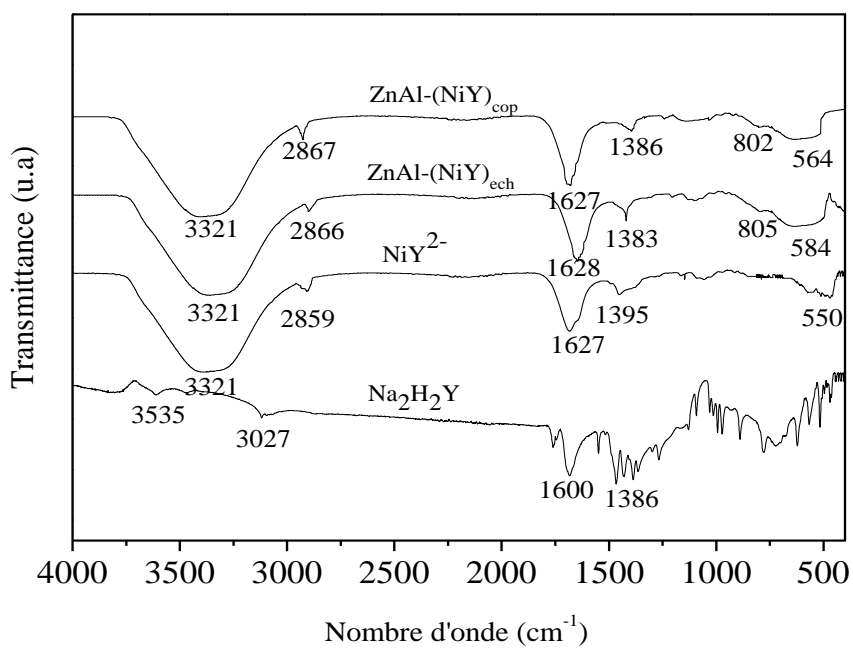


Figure III.12: Spectres Infrarouge des échantillons $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, NiY^{2-} , $\text{ZnAl-NiY}_{\text{cop}}$ et $\text{ZnAl-NiY}_{\text{éch}}$.

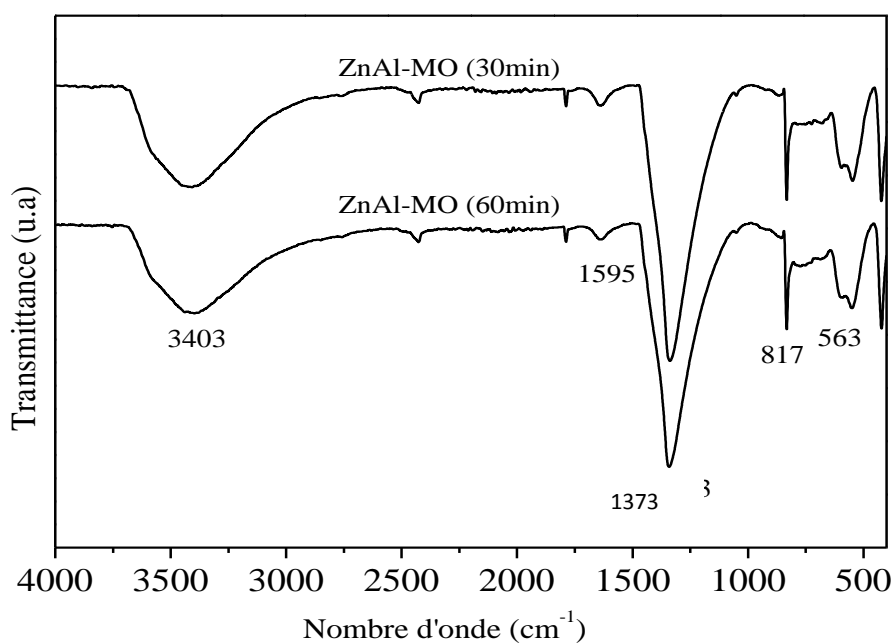


Figure III.13: Spectres Infrarouge des échantillons ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) synthétisé par la méthode de micro-onde.

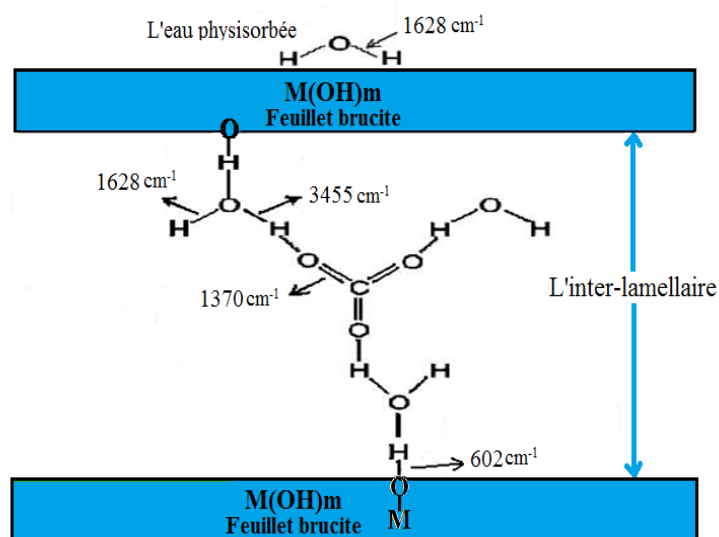


Figure III. 14: Schéma représentant les liaisons dans une structure hydrotalcite et leurs bandes de vibration infrarouge [38].

Tableau III. 5: Fréquences des bandes infrarouges des spectres des figures III. 11, III.12, III. 13 et attributions de celles-ci selon les données de la littérature [44,45].

Fréquences infrarouge (cm^{-1})		Attributions
3377-3403		Mode de vibration ν -OH
1607 et 1595		Mode de déformation OH $\delta(\text{H}_2\text{O})$
< 1000	710 et 840	Mode de vibrations M-O
	563	Mode de vibrations O-M-O
1332-1339		Mode de vibration symétrique $\nu_1(\text{COO}^-)$

II.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de tous les échantillons, a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de ces échantillons, ces images mettent en évidence la formation des agrégations de petites plaquettes connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière, connu dans la littérature sous le nom de «rose des sables».

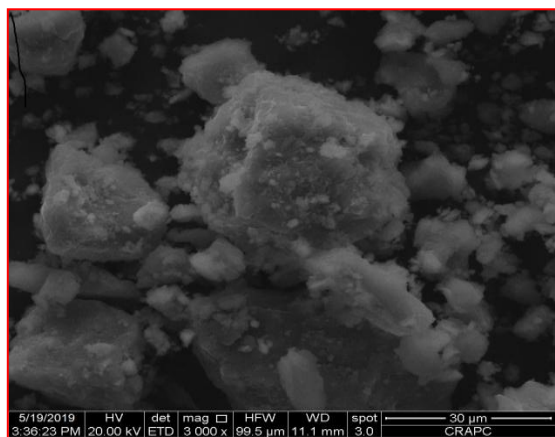


Figure III.15 : Cliché MEB de solide ZnAl-cop

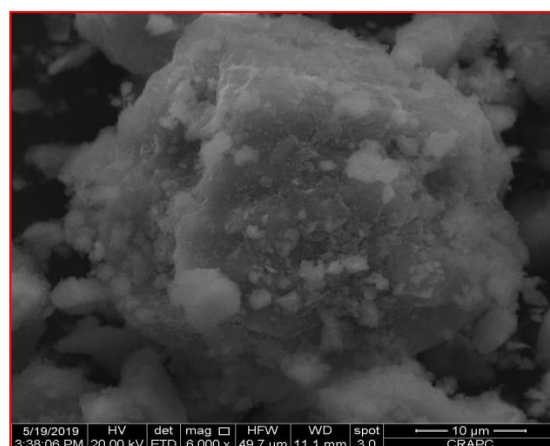


Figure III.16: Cliché MEB de solide ZnNiAl-cop

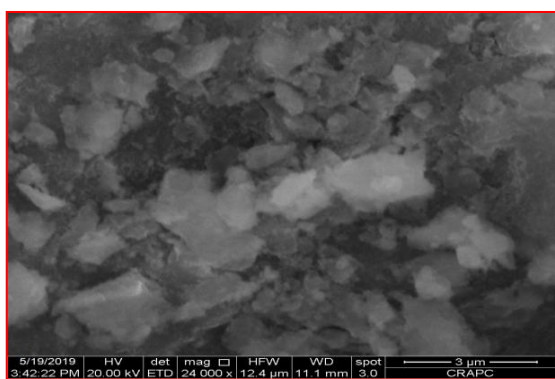


Figure III.17: Cliché MEB de solide ZnAl-NiY_{cop}

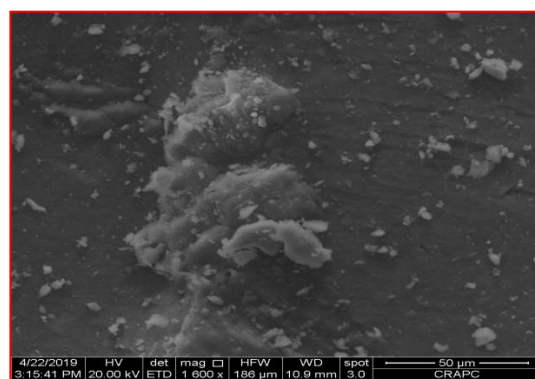


Figure III.18: Cliché MEB de solide ZnAl-NiY_{éch}

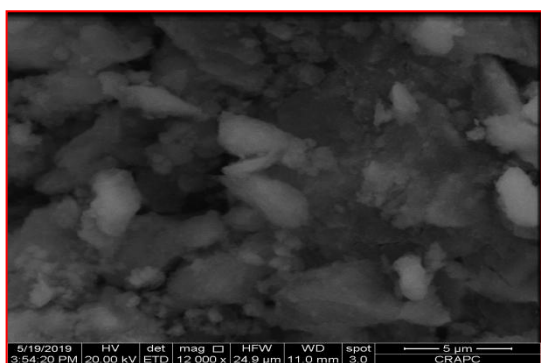


Figure III.19: Cliché MEB de solide ZnAl-MO (30 min) à 600W

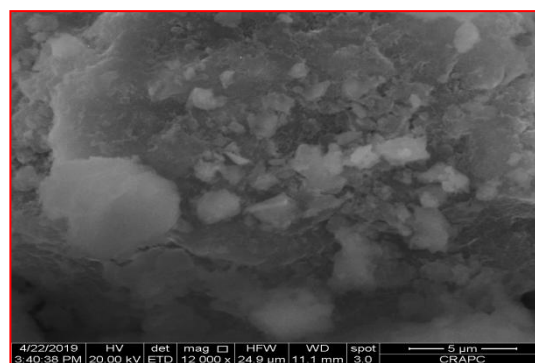


Figure III.20: Cliché MEB de solide ZnNiAl-MO (60min) à 600W.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail, est de développer différentes techniques expérimentales de préparation des solides type-hydroxaltes à base de Zn, Ni et Al :

- ⇒ ZnAl-cop et ZnNiAl-cop ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation (le Ni est dans les feuillets).
- ⇒ ZnAl-(NiY)_{cop} et ZnAl-(NiY)_{ech} ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation en présence d'EDTA et par la méthode d'échange anionique (le Ni est dans l'espace inter-feuillet).
- ⇒ ZnAl-MO (30min) et ZnAl-MO (60min) à 600W ont été préparés par la méthode micro-ondes.

Par la suite, nous avons caractérisé nos échantillons par différentes techniques d'analyses physico-chimiques à savoir (ATG, SAA, BET, DRX, FTIR et MEB).

✚ Les analyses thermiques par ATG-DTG, effectuées sur les solides, nous ont permis de déterminer la température d'élimination des espèces anioniques intercalées, ils nous ont fourni des informations permettant d'anticiper sur la nature des phases cristallines formées au cours des diverses étapes de décomposition des phases HDLs.

✚ Analyse chimique par absorption atomique (SAA) effectuées sur tous nos solides a confirmé que les rapports molaires M^{2+}/M^{3+} sont proches des valeurs théoriques fixée lors de la préparation.

✚ L'analyse texturale a montré que les solides sont des matériaux mésoporeux, dont les surfaces spécifiques sont 66,20 et 96,48 m²/g respectivement pour les solides ZnAl-cop et ZnNiAl-cop. Une diminution de la surface spécifique est observée après une substitution partial de Zn par Ni dans les feuillets de la structure du solide ZnAl-cop. Le traitement des solides sous irradiation par micro-onde conduit à l'augmentation de la surface spécifique.

✚ L'examen par diffraction de rayons X des échantillons, a mis en évidence la formation de la structure de l'hydroxaltes pour l'ensemble des solides. L'introduction du Ni²⁺ dans l'espace inter-feuillets de la matrice ZnAl-cop à l'aide de l'EDTA conduit l'apparition de deux autres pics.

✚ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes de vibration caractéristiques de la structure double lamellaire.

✚ L'analyse par microscopie électronique à balayage des solides met en évidence une morphologie caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires. Les clichés MEB montrent la formation des agrégations de petites plaquettes connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière

Perspectives

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 méthodes d'analyse (MET-EDS, XPS,...etc.).
- Enfin, il est évident que ces matériaux devraient trouver des applications dans des réactions catalytiques. On peut penser à la réaction de la photodégradation des polluants, réactions de condensation comme Knoevenagel, Claisen-Schmidt et les réactions de reformage du méthane.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1]: Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11 (1991), 173-301.
- [2]: DJEBBI Mohamed Amine. Les Hydroxyde doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie. Université de Lyon (2017).
- [3]: Dr. Rafael Salomão. Hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$): A Potentially Useful Raw Material for Refractories. 62(2013), 1-5.
- [4]: M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland. Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems *Clay Miner.* 7(1967), 177-192.
- [5]: Shigeo Miyata and Akira Okada. synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties- the systems $Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-}$. 25 (1977), 14-18.
- [6]: Miyata S., Kumura T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chem. Lett.* 8(1973), 843-848.
- [7]: Zhang Xinke, Jang Li, Wang Yongliang, Han Zhidong Preparation of Zn-Al Hydrotalcite and its Modification with Sodium Dodecyl Sulfate and 2 - Carboxyethyl Phenyl Phosphinic Acid 482(2014), 482-484.
- [8]: Yan Li et Hao-Yu Bi Preparation of rhamnolipidlayered double hydroxide nanocomposite for removing p-cresol from water 36(2017), 233-246.
- [9]: Frederick L.Theiss, Godwin A.Ayoko, Ray L.Frost, Synthesis of Layered Double Hydroxides Containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} Layer Cations by Co-precipitation Methods - a Review, *Applied Surface Science* (2016), 2434.
- [10]: Xue Bi, Zhang Hui et Liguang Dou Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery, 6(2014), 298-332.
- [11]: Arnaud DI BITETTO .Etude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux. Université de Lorraine (2017).
- [12]: Zhe Kang , Ting Xiao, Xin Yu Tan, Peng Xiang, Li Hua Jiang. A Novel Nickel/Iron-Layered Double Hydroxide for Supercapacitors, 665 (2014), 115-118.

[13]: Jinlong Hu Mengyu Gan Li Ma Jun Zhang Shuang Xie Fenfang Xu JiYue Zheng Xiaoyu Shen Hui Yin, Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl-LDH nanocomposites 3(2014), 1-37.

[14]: SJ M ILLS1, AG C HRISTY2, J.-M.R GENIN, T. K AMEDA and F. C OLOMBO. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides 1290 (2012), 1289-1336.

[15]: Shigeo Miyata, Kyowa , Yashimanishi-machi, Takamatsu-shi, the syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties- the systems: $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. 23 (1975), 369-375

[16]: Gyeong-Hyeon Gwak, Min-Kyu Kim, and Jae-Min Oh, Composites of Quasi-Colloidal Layered Double Hydroxide Nanoparticles and Agarose Hydrogels for Chromate Removal. (2016), 12.

[17]: Bullo Saifullah, Mohd Zobir, B Hussein, Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications, 10(2015), 5609–5633.

[18]: Hyoungh-Jun Kim,1 Kitae Ryu,2 Joo-Hee Kang,3 Ae-Jin Choi,4 Tae-il Kim,2 and Jae-Min Oh. Anticancer Activity of Ferulic Acid-Inorganic Nanohybrids Synthesized via Two Different Hybridization Routes, Reconstruction and Exfoliation-Reassembly, 9(2013), 421-967.

[19]: Bayu Wiyantoko une, Puji Kurniawati une, Tri Esti Purbaningtias une, est-Fatimah b 17 Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, 17(2015), 21-26

[20]: Natalia Chubar, Robert Gilmour, Vasyl Gerda, Matej Mičušík, Maria Omastova, Katja Heister, Pascal Homme, Jacques Fraissard, Vladimir Zaitsev, Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability.5-11 (2017), 1-55.

[21]: Xavier Bataille, Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en « milieu sec ». RN chimie (2005), 2.

[22]: 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.

[23]: 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.

[24]: F. Touahra, M. Sehalia, 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.

[25]: S.J. Kalita, S. Verma, Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010), 295-303.

[26]: E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia, New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives, *Inorganic Chemistry*, 29 (1990), 2393-2394.

[27]: T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment, *Clays and Clay Minerals*, 43 (1995), 427-432.

[28]: M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996), 8535-8542.

[29]: S. Carlino, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, 98 (1997), 73-84.

[30]: G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Anderegg, Komplexe XXIX. Ein grosser chelateffekt besonderer Art, *Helvetica Chimica Acta*, 40 (1957), 1886-1900.

[31] M. Makri, M. Vasiliades, K. Petallidou, A. Efstathiou, Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5wt% Ni/Ce 1–x M x O 2–δ (M= Zr 4+, Pr 3+) catalysts, *Catalysis Today*, 259 (2016), 150-164.

[32]: R. Mehedi, M. Malmivirta, P. Paturi, M. Lastusaari, M.M. Dîrtu, Y. Garcia, P. Fardim, Heteronuclear nanoparticles supported hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) stable photocatalysts for Orange II degradation, *Applied Clay Science*, 132–133 (2016), 641-649.

- [33]: C. Qi, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, H₂ Production via the Steam Reforming of Methanol Over NiAl-layered Double Hydroxide Derived Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 13 (2009) 16-21.
- [34]: P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry, Layered double hydroxides (LDHs), *Handbook of layered materials*, (2004) 373-474.
- [35]: F. Touahra, M. Sehalia, 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.
- [36]: R. Jamhour, Intercalation and Complexation of Co (II) and Ni (II) by Chelating Ligands Incorporated in Zn-Al Layered Double Hydroxides, *Can. Chem. Trans*, 2 (2014) 306-315.
- [37]: 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.
- [38]: 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.
- [39]: G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [40] M.R. Othman, N.M. Rasid, W.J.N. Fernando, Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 1555-1560.
- [41]: F. Melo, N. Morlanés, Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process, *Catalysis Today*, 133 (2008) 374-382.
- [42]: 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.
- [43]: M. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. Hermosin, M. Ulibarri, Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn–Al layered double hydroxide intercalated with edta, *Applied Clay Science*, 32 (2006) 245-251.
- [44]: R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, P. Da Costa, T. Grzybek, Effect of nickel incorporation into hydrotalcite-based catalyst systems for dry reforming of methane, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 9485-9495.

[45]: C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catalysis today*, 133 (2008) 357-366.

Résumé

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL sont appelés aussi des argiles anioniques, appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique.

Les hydrotalcites ont été synthétisés avec un rapport molaire $M^{2+}/M^{3+} = 2$ à pH constant (pH≈10) par différentes techniques expérimentales de préparation des hydrotalcites de type ZnAl-NO₃ et ZnNiAl-NO₃ et l'étude l'effet de la présence de Ni⁺² dans les feuillets et dans l'espace inter-lamellaire de solide ZnAl-NO₃. Nous avons développé trois méthodes de préparations: la méthode de coprécipitation, la méthode d'échange anionique et la méthode micro-onde. Par la suite nous avons caractérisé nos échantillons par différentes méthodes physico-chimiques: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique (SAA), la mesure de la surface spécifique de ces solides par la méthode (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique (ATG).

Mots clés: *Hydroxyde double lamellaire , ZnAl-NO₃, coprécipitation et micro-onde.*

Abstract

HDL Double Lamellar Hydroxides are also called anionic clays, belong to a broad class of basic inorganic lamellar compounds.

The hydrotalcites were synthesized with a molar ratio $M^{2+} / M^{3+} = 2$ at constant pH (pH≈10) by different experimental techniques for the preparation of hydrotalcites of ZnAl-NO₃ and ZnNiAl-NO₃ type and the study the effect of the presence of Ni⁺² in the sheets and in the inter-lamellar space of solid ZnAl-NO₃. We have developed three methods of preparation: the coprecipitation method, the anion exchange method and the microwave method. Subsequently we characterized our samples by different physico-chemical methods: X-ray diffraction (XRD), elemental chemical analysis by atomic absorption (SAA), the measurement of the specific surface of these solids by the method (BET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermal Analysis (ATG).

Key words: *Double lamellar hydroxide, ZnAl-NO₃, coprecipitation and microwave.*