

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

BOUARFA kaouthar

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

*L'étude structurale de l'effet du
changement de rapport molaire
 M^{II}/M^{III} sur la structure de HDL*

Soutenu le 09 /09/2020 devant le jury composé de :

Présidente	ZAOUI	Fatiha	MCA	Université de Saida
Encadrant	ADJDIR	Mehdi	MCA	Université de Saida
Examineur	BOUDINAR	Mohamed	MCB	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de laboratoire de chimie de département de chimie de l'université Dr. MOULAY tahar à Saïda.

Avant tout Je remercie et rends grâce à ALLAH en premier lieu, le tout puissant qui m'a donné la force, la patience, la volonté, la santé et le courage nécessaires pour accomplir ce travail.

Je tiens à témoigner et exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances à mon encadreur ADJDIR Mehdi maitre de conférences à l'université Dr MOULAY Tahar, département de génie des procédés, pour Ses encouragements, son appui et les remarques objectives qu'il n'a cessées de nous apporter, Je suis très reconnaissante pour ses conseils assez utiles et avisés, qu'il n'a pas hésité à me les accorder, Je le remercie vivement pour son aide à la réalisation de ce travail, de m'avoir initié à la recherche et surtout de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents. il a toujours su trouver le temps, pour me soutenir et me diriger, malgré ses nombreuses charges et responsabilités.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Mme ZAOUI Fatima de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et d'apporter ces conseils avisés.

Mes vifs remerciements s'adressent à Mr BOUDINAR Mohamed pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir honoré d'accepter de juger mon travail de mémoire.

Je remercié Mr A. G'UENDO'UZI et Mr M. KAID pour leur soutien et leurs efforts.

Mes sincères reconnaissances à TABTI Haja Alia, Co-encadreur de ce mémoire et doctorante à l'université Dr. MOULAY thar à Saïda, d'avoir transmis ses connaissances en partageant son savoir sans concession, pour sa disponibilité, ses orientations, ses efforts ; et de m'avoir suivi au cours de ce travail

Mes vifs remerciements à Dr BOUCHIKHI noria pour ses conseils avisés et éclairés au cours de la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude DJEMOUI ibrahim pour son assistance, son esprit scientifique et ses précieux conseils pour réaliser ce mémoire.

Nous tenons à remercier également mes enseignants de différents niveaux d'enseignements du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Université de Moulay Taher de Saida et à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné un coup de main, J'ai eu le privilège d'être votre étudiante

Mes sincères reconnaissances aux personnes du laboratoire de Chimie et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je remercie profondément Mme LEBOUKH badra, Mme BOUDALI soumia, ainsi que toutes les personnes qui nous ont aidés à finaliser se travaille (chercheurs, techniciens, étudiants).

Je tiens à remercier mes camarades qui m'ont accompagné durant cette période, pour toutes les leçons qu'ils m'ont fait apprendre.

J'en arrive bien évidemment à remercier mes amis, en particulier MOHAND AMER sara, DRISSI kenza, ROUIGHI rehab, SEDDOUKI ouafae, pour leurs compréhensions et les moments de détente. Qu'elles trouvent ici ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères de nous avoir soutenu et supporté.

J'aimerais à travers ces lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière, ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à mon frère Dr. BOUARFA abdelkader, Docteur à l'université Dr. MOULAY tahar, pour le soutien, la motivation et ses encouragements qui m'ont permis de progresser.

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes qui donnent un sens à ma vie

A mon cher père, qui n'a jamais cessé de m'aider, me conseiller et qui m'a toujours encouragé pour suivre mes études

A ma chère mère. Pour tous ses sacrifices, son amour, son soutien et ses prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs, Wafa, Amina, Rania, Nabila, qui ont toujours été présentes pour moi, dans les moments les plus difficiles.

A mes frères, Abdelkader, Nabil, Mokhtar, Mohammed, Pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

A mes chers neveux et nièces, surtout Nagib, Adam, Iheb, Abdelkader, Que dieu vous garde pour moi.

A mon cher neveu Mohamed que je souhaite qu'il soit ici avec nous, repose en paix.

A mes meilleures amies : Sara, Ouafae, Rehab, Kenza, Zahia qui m'ont encouragée pour arriver à ce point-là et Pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire, Merci d'être toujours là pour moi.

A toute ma famille, Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

A tout ce qui me sent chères

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1	
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1 Introduction	3
1.2 Historique des HDL	3
1.3 Aspect structurale.....	4
1.3.1 Structure de base	4
1.3.2 La composition de feuillet	7
1.3.3 Espace inter-lamellaire	9
1.3.4 Rapport molaire :.....	10
1.4 Les propriétés des HDL :.....	12
1.4.1 Capacité d'échange anionique :	12
1.4.2 La surface spécifique :.....	12
1.4.3 Effet mémoire :	13
1.5 Les méthodes de synthèse	13
1.5.1 Coprécipitation :.....	14
1.5.1.1 Coprécipitation à forte sursaturation :.....	14
1.5.1.2 Coprécipitation à faible sursaturation :	15
1.5.2 L'échange anionique :	15
1.5.3 Reconstruction :	16
1.5.4 Méthode urée :	17
1.5.5 La synthèse hydrothermale :.....	17
1.5.6 L'électro synthèse :	17
1.5.7 La méthode sol-gel :	18
1.5.8 Croissance du film in situ :	18
1.6 Les applications des HDL	18
1.6.1 Le domaine médical :	18
1.6.2 Le domaine de l'électrochimie :.....	19
1.6.3 Le domaine de la biochimie :.....	19
1.6.4 Le domaine environnemental :.....	20
1.6.5 Le domaine de la catalyse :.....	21
1.7 CONCLUSION :.....	21

SOMMAIRE

Chapitre 2

2	LA CARACTERISATION DES HDL.....	22
2.1	Diffraction des rayons X :	22
2.1.1	Historique :	22
2.1.2	Principe :.....	23
2.1.3	Appareillage :.....	24
2.1.4	La loi de Bragg :.....	24
2.2	Infrarouge à transformée de Fourier :	25
2.2.1	Définition :.....	25
2.2.2	Principe :.....	25
2.3	Analyse thermogravimétrique ATG.....	26
2.3.1	Définition :.....	26
2.3.2	Historique :	27
2.3.3	Principe :.....	27
2.3.4	Instruments :.....	28
2.3.5	Résultats :.....	29
2.3.6	Les applications de la gravimétrie :.....	30

Chapitre 3

3	LA PARTIE EXPERIMENTALE	31
3.1	Introduction	31
3.2	La Synthèse des Zn-Al-HDL.....	31
3.2.1	Les réactifs utilisés	31
3.2.2	Le mode opératoire :.....	32
3.3	La synthèse d'HDL Mg-Al HDL.....	33
3.3.1	Les réactifs.....	33

Chapitre 4

4	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	36
4.1	Introduction	36
4.2	Diffraction des rayons X	36
4.3	Spectroscopie FTIR.....	39
4.4	L'analyse thermogravimétrique	40
5	CONCLUSION GENERALE.....	42

LISTE D'ABREVIATION

HDL :	hydroxyde double lamellaire
M^{II} ; M^{III} :	métal divalent ; métal trivalent
R :	rapport molaire
CEA :	capacité d'échange anionique
m ; μm ; nm :	mètre ; micromètre ; nanomètre
g ; kg :	gramme ; kilogramme
cmol :	centimole
PH :	potentiel hydrogène
°C :	degré Celsius
min :	minute
PK_b :	= -log K _b (constante de basicité)
Drx :	diffraction des rayons x
θ :	angle de Bragg
λ :	longueur d'onde
Å :	angström
hkl :	les indices de Miller d'un plan réticulaire
d_{hkl} :	distance inter-réticulaire
IFTR :	Infrarouge à transformé de Fourier
ATG :	analyse thermogravimétrie

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1 : Hydrotalcite naturelle (blanche) déposée sur serpentine	3
Figure 1.2 : Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotraite	4
Figure 1.3 : La maille hexagonale d'un HDL	5
Figure 1.4 : L'évolution du paramètre a en fonction du rayon trivalent et en fonction du taux de substitution	6
Figure 1.5 : la structure d'un octaèdre qui forme le feuillet d'un HDL	7
Figure 1.6 : L'arrangement des octaèdres formant un feuillet d'hydroxyde double lamellaire ..	7
Figure 1.7 : la représentation schématique de l'espace interlamellaire d'un HDL	10
Figure 1.8 : comparaison de l'échelle X et l'échelle R du rapport des métaux trivalents par rapport aux métaux divalents et les limites correspondantes pour la composition des HDL ...	11
Figure 1.9 : schéma représentant les méthodes de synthèse des HDL	13
Figure 2.1 : Spectre d'onde électromagnétique	23
Figure 2.2 : Le principe de la diffraction des rayons X	23
Figure 2.3 : Diagramme DRX pour HDL formé par des cations Zn Al et intercalé avec un anion chlorure.....	24
Figure 2.4 : Spectre infrarouge des HDL (Mg Al CO ₃ et Mg Al NO ₃).....	26
Figure 2.5 : Représentation schématique d'une thermobalance	28
Figure 2.6 : une courbe thermogravimétrique.....	30
Figure 3.2 : La synthèse de Zn Al HDL	32
Figure 3.3 : La synthèse de Mg Al HDL	33
Figure 3.1 : Organigramme de la synthèse de Mg Al HDL.....	34
Figure 4.1 : Le diffractogramme de Zn Al HDL (2/1)	37
Figure 4.2 : Le diffractogramme de Zn Al HDL (5/1)	38
Figure 4.3 : le spectre infrarouge des matériaux : Zn-Al-HDL (2/1) et Zn-Al-HDL (5/1)	40
Figure 4.4 : Thermogramme de HDL Mg-Al-CO ₃	41

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 1-1: combinaison cationique possible au sein des feuillets HDL	8
Tableau 1-2: les rayons ioniques des cations II, III susceptibles de former un HDL	8
Tableau 1-3: Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDL	11
Tableau 1-4: Propriétés d'échange anionique des HDL ²²	12

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux lamellaires ont suscité un grand intérêt de par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres (par exemple dans MPS3, M = Mn, Zn, Cd), soit cationiques (les hydroxydes doubles lamellaires), soit anioniques (montmorillonite) ; les espaces interfeuillets peuvent contenir des entités inorganiques ou organiques. Dans notre cas, nous parlons alors des HDL.¹

Une caractéristique spécifique des HDL est la présence d'anions solvatés qui gouvernent largement les propriétés de ces matériaux, venant prendre place entre les feuillets, avec conservation du caractère bidimensionnel de la matrice. Les feuillets des HDL sont en interaction par des liaisons faibles de type électrostatique, van der Waals, ou liaison hydrogène.

Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIXe siècle. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés physico-chimiques importantes, ouvrant sur de vastes domaines d'applications.²

Notre travail porte sur l'élaboration de phases de type "Hydroxydes doubles lamellaires" (HDL) et leur caractérisation, notamment en ce qui concerne leur étude structurale.

Les phases HDL sont habituellement caractérisées par la diffraction des rayons X, méthode qui permet de déterminer les paramètres de maille et la séquence d'empilement, et aussi d'évaluer la cristallinité de la phase HDL. L'utilisation d'une technique moléculaire plus locale est indispensable pour étudier les interactions au sein du feuillet, ou entre le feuillet et les espèces interfoliaires. Dans ce sens, la Spectroscopies Infrarouge accomplit la tâche, cette technique nous procurent de multiples informations complémentaires. Néanmoins, cette dernière a été davantage utilisées dans le but de caractériser la nature des espèces interfoliaires plutôt que leur structuration. Ces méthodes d'analyses recouvrent un vaste domaine d'énergie qui est adapté à l'étude de ces composés inorganiques.³

INTRODUCTION GENERALE

Malgré une littérature abondante sur ces phases HDL, la relations entre le rapport molaire entre les cations métalliques divalents et les cations métalliques trivalents nécessite encore d'être approfondie dans le but d'avoir de bonnes perspectives dans les études futures pour un meilleur développement de nouvelles propriétés.⁴

C'est dans la compréhension de la relation entre le rapport molaires des HDL et leurs propriétés structurales que s'inscrit cette étude. L'effet du taux des cations métalliques trivalents sur la structuration du matériau seront étudiés de manière systématique. Nous nous sommes également concentrés sur la structure de ces phases HDL, afin de comprendre comment optimiser les paramètres de synthèses pour mieux comprendre certaines propriétés, telles que la morphologie et la taille des cristallites, ou encore la cristallinité.⁵

La présente étude est orientée vers la synthèse, la caractérisation et la mise en évidence de l'influence du rapport molaire entre les cations métalliques des hydroxydes doubles lamellaires sur leurs propriétés structurales.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

- ◆ Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique qui rassemble des généralités sur les matériaux HDL, notamment les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), les différentes méthodes de synthèse et leurs applications.
- ◆ Le deuxième chapitre s'articule sur la description des différents techniques physico-chimiques utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation de nos matériaux tel que DRX, FTIR.
- ◆ Le troisième chapitre est réservé à la synthèse de matériaux type hydrotalcite à base de Zn-Al à différents rapports molaires (Zn/Al)
- ◆ Dans le quatrième chapitre, nous présentons tous les résultats obtenus en ce qui concerne la caractérisation des HDL préparé à l'aide des spectres des différents techniques d'analyse utilisés
- ◆ Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

Les hydroxydes double lamellaires ont suscité un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années à cause de leurs différentes propriétés permettant leurs utilisations dans nombreux domaines comme celui de la biologie. Un effort de recherche se développe dans les domaines de la préparation de nouveaux composés d'hydroxydes double lamellaires par différents rapports molaires afin de les exploiter dans des différentes applications.

1.2 Historique des HDL

Hydroxyde double lamellaire, aussi appelé argile anionique du point de vue de la charge portée par les feuillets. Par rapport aux argiles cationiques, les HDL n'existent que très rarement sous forme naturelle, ils ont été découverts au XIXe siècle, une poudre semblable au talc, a été décrite pour la première fois en 1842 par des scientifiques suédois ⁶. En 1915 E. Manasse qui est un professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie) a présenté la formule exacte de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ ⁷ et c'est à partir des années 1960 que la structure des HDL a été décrite ^{8,9,10}. La figure 1.1 montre une masse foliée blanc nacré d'hydrotalcite $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ sur la roche serpentinite.



Figure 1.1 : Hydrotalcite naturelle (blanche) déposée sur serpentinite

1.3 Aspect structurale

1.3.1 Structure de base

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de matériaux bidimensionnels (2D) de composés formés par un empilement de feuillets, dont la structure est basée sur celle de la brucite, cette dernière se forme de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- . Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes selon le type structural CdI_2 (Iodure de cadmium : Ce corps cristallin est connu par sa structure cristalline hexagonale) et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres. La substitution des cations métallique divalents par des cations trivalents engendre une charge positive des anions et des molécules d'eau sont donc inséré pour compenser la charge positive et permettent l'électroneutralité du matériau ¹¹

La Figure 1.2 montre la représentation schématique d'un hydroxyde double lamellaire ¹²

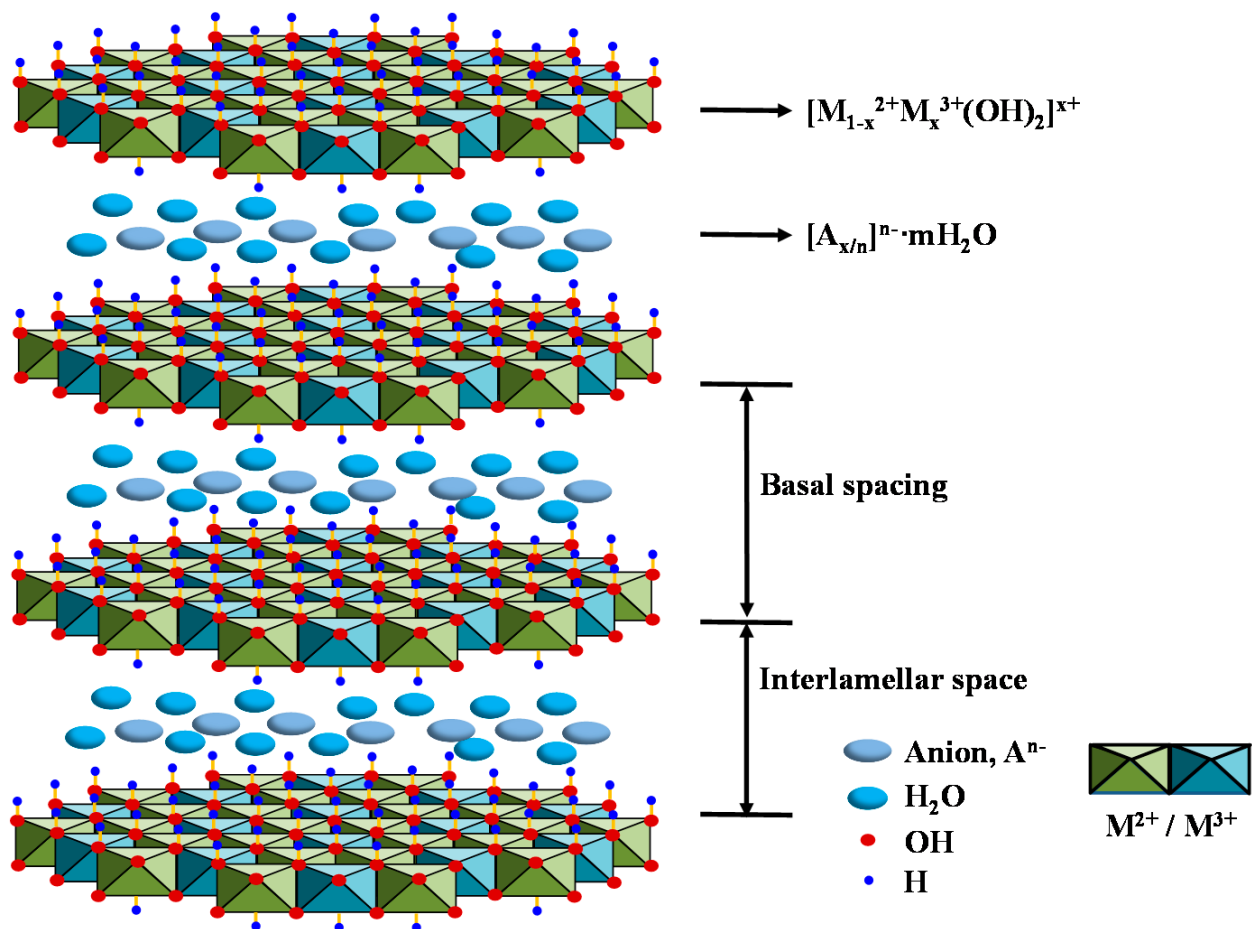


Figure 1.2 : Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotraite

D'après la littérature les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique (*R*) ou hexagonal (*H*)¹³, selon l'illustration de la figure 1.3, les métaux M^{II} et M^{III} sont disposés suivant un réseau hexagonal et les groupements hydroxyles prennent place, de part et d'autre d'un plan médian, pour former un environnement octaédrique des cations métalliques.

Ces octaèdres associés par des arêtes conduisent aux feuillets hydroxylés compacts. Les paramètres a et c ¹⁴ correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et la périodicité de l'empilement de ces mêmes feuillets. Le paramètre a dépend de la distance intermétallique et le paramètre c est lié à la nature de l'anion intercalé¹⁵.

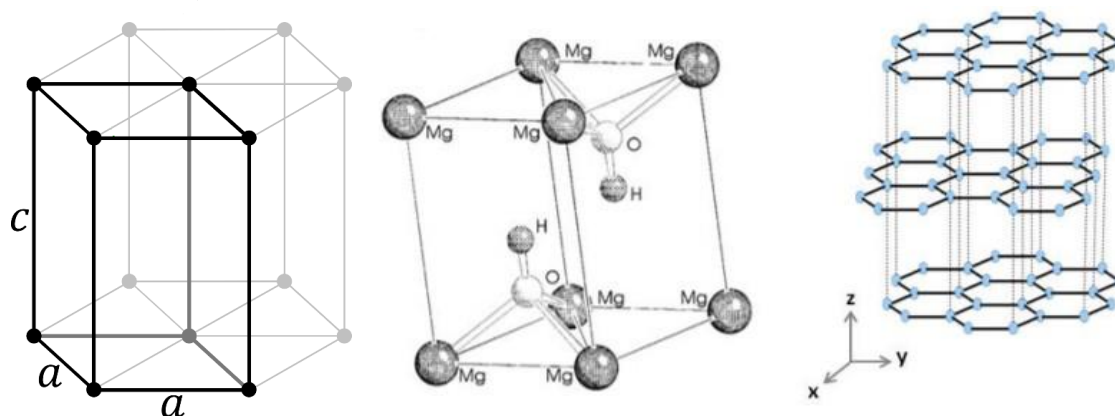


Figure 1.3 : La maille hexagonale d'un HDL

La figure 1.4^{16,17} représentent respectivement l'évolution du paramètre a en fonction du rayon trivalent et du taux de substitution. Le fait de remplacer des cations divalents par des cations trivalents de rayon généralement inférieur, le paramètre a décroît quand le taux de substitution x augmente, et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent.

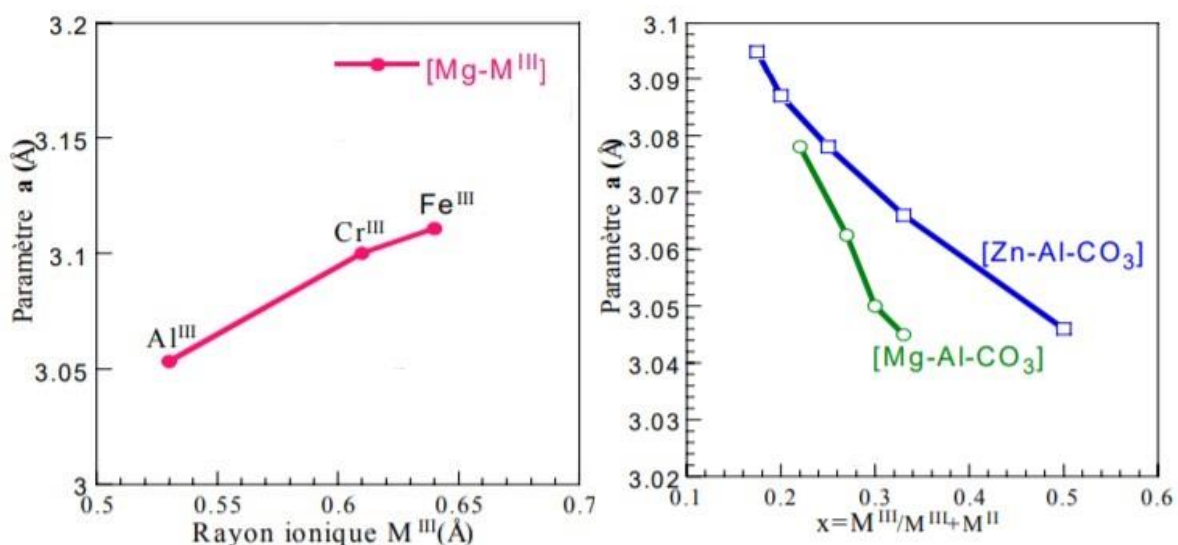


Figure 1.4 : L'évolution du paramètre a en fonction du rayon trivalent et en fonction du taux de substitution

La formule des HDL

La formule générale des HDL est donc : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}_x/n \cdot mH_2O]$ où M^{II} et M^{III} représentent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents situés dans la couche cationique, A^{n-} l'anion intercalé qui, avec m molécules d'eau, forment la couche anionique, et x la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) Proportionnelle au rapport molaire $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$

Origines des anions et cations :

Les cations métalliques de la phase HDL obtenue sont issus de la solution de sels métalliques, cependant les anions interlamellaires ont des origines diverses. Si ces anions sont les contre-anions des sels métalliques, ils proviennent de la même solution. Si la préparation est effectuée à des valeurs de pH très élevées, l'anion interlamellaire peut être l'anion hydroxyle provenant de la solution alcaline. Lorsque la solution alcaline est une solution de carbonate de sodium ou de potassium, l'anion intercalé est le carbonate en raison de sa grande sélectivité pour les domaines interlamellaires des HDL.³

1.3.2 La composition de feuillet

Chaque cation métallique est octaétralement entouré de six groupements hydroxyle et partage les bords pour former des feuilles infinies, Ces feuilles se superpose donnant une architecture en couches qui est maintenue ensemble par des liaisons hydrogène ou par les forces de van der Waals. Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

- Cations divalents : Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ...
- Cations trivalents : Al^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+3} , Cr^{+3} , Ga^{+3} ...

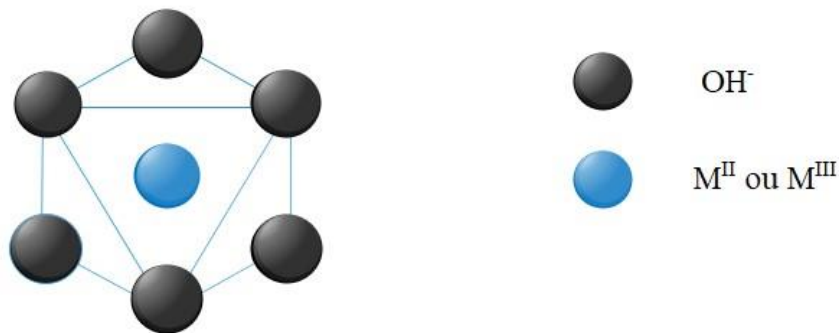


Figure 1.5 : la structure d'un octaèdre qui forme le feuillet d'un HDL

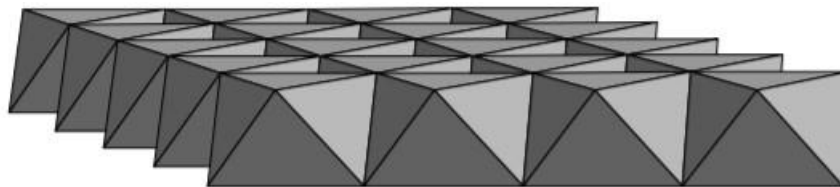


Figure 1.6 : L'arrangement des octaèdres formant un feuillet d'hydroxyde double lamellaire

Tableau 1-1 montre les différentes combinaisons des cations introduites dans les hydroxydes double lamellaires ¹⁵

Tableau 1-1: combinaison cationique possible au sein des feuillets HDL

Divalents	Trivalents					
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni
Mg	hydrotalcite	pyroaurite	woodallite		desautelsite	
Ni	takovite	reevesite		comblainite		jamborite
Zn	zincagnaite					
Cu	woodwardite					
Mn	charmarite					
Fe	caresite	fougerite				
Ca	hydrocalumite					

	Phase présente à l'état naturel
	Phase synthétique obtenue par co-précipitation
	Phase synthétique obtenue par d'autres voies de synthèse

Les cations qui ont des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets :

Tableau 1-2: les rayons ioniques des cations II, III susceptibles de former un HDL

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

1.3.3 Espace inter-lamellaire

L'espace interfoliaire est constitué des anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. Ils sont liés au groupements hydroxyles du feuillet par les forces de Van der Waals. L'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, la symétrie et l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

Actuellement, aucune limite concernant la nature des anions intercalés, n'a été démontrée. Mais il faut que les anions vérifient les critères suivants :

- La stabilité des anions dans les conditions opératoires
- Que les anions ne provoquent pas de gêne stérique ou géométrique

Les anions intercalés sont :

- Halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- Cyano-complexes: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$
- Oxo-anions non métalliques (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-})
- Anions oxometallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$)
- Acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique, sébacique,
- Polymère anioniques (polyacrylate, polystyrène sulfonates, brins d'ADN).⁶

En intercalant des différents anions dans l'espace interfoliaire, qu'il est possible de modifier leurs propriétés physico-chimiques en fonction de l'application visée.^{18 19}

Distance interlamellaire

Cette distance est calculée par la loi de Bragg, séparant deux feuillets consécutifs est l'addition de deux grandeurs :

1. Relative à l'épaisseur des feuillets : La première de cette grandeur est fixe, Elle représente la dimension d'un feuillet de type brucitique, perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'additionne l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène
2. De l'espace interfoliaire : grandeur dépend de la nature de l'anion interlamellaire, la taille, la charge et l'orientation de l'anion.⁵

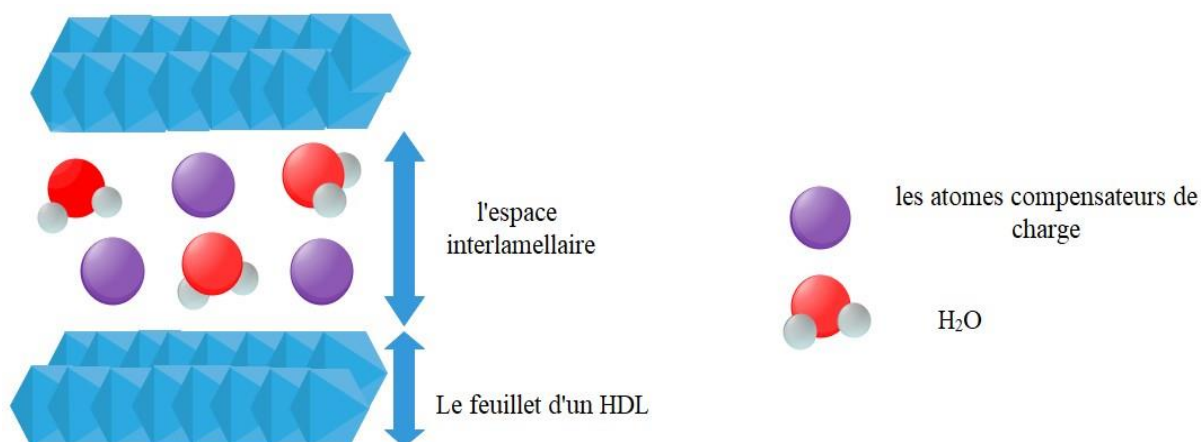
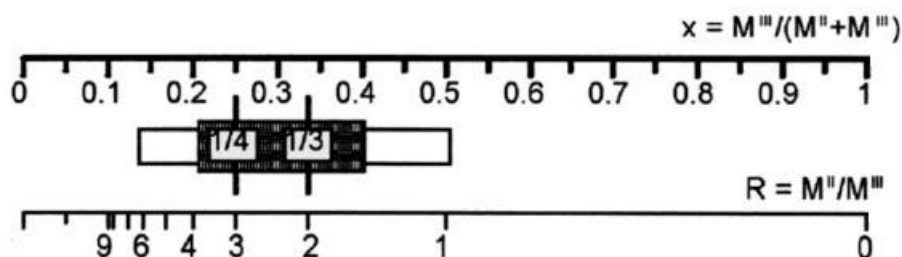


Figure 1.7 : la représentation schématique de l'espace interlamellaire d'un HDL

1.3.4 Rapport molaire :

Le rapport molaire entre les cations divalents et les cations trivalents joue un rôle très important qui influe la cristallinité et la pureté de la structure du HDL. Certains auteurs décrivent systématiquement les HDL par le rapport molaire $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ alors que d'autres le décrivent par le rapport divalent contre trivalent $R=M^{II}/M^{III}$, généralement avec une valeur entière (par exemple, $R=2$, $R=3$), correspondant aux proportions relatives de cations métalliques dans les réactifs pendant la préparation. La limite supérieure du rapport de métal trivalent est généralement attribuée à la répulsion électrostatique entre les métaux trivalents voisins dans les couches, qui est inévitable si $x > 1/3$, ainsi qu'à la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires à compensation de charge. La limite inférieure pourrait correspondre à une distance principale trop élevée entre ces anions interlamellaires, entraînant un effondrement des domaines interlamellaires. La structure de la variable " α " des hydroxydes de métaux divalents avec des feuilles $M(OH)_2$ neutres et des domaines interlamellaires contenant des sels ou des sels basiques et des molécules d'eau semble être proche d'une structure LDH avec $x=0$.²



Les limites moins fiables



Les limites les plus fiables

Figure 1.8 : comparaison de l'échelle X et l'échelle R du rapport des métaux trivalents par rapport aux métaux divalents et les limites correspondantes pour la composition des HDL

Les rapports M^{II}/M^{III} sont le plus souvent ajustables. Cependant, certaines matrices d'HDL ne présentent qu'un rapport et il est impossible de les synthétiser avec d'autres taux de substitution.

Tableau 1-3: Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDL

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

1.4 Les propriétés des HDL :

1.4.1 Capacité d'échange anionique :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont une grande capacité d'échange anionique et donc montrent une plus grande facilité à intercaler des ions., il faut que les anions soient stables dans les conditions expérimentales et qu'ils ne provoquent pas de gêne stériques ou géométriques. la capacité d'échange anionique est le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles elle s'exprime en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g).elle varie entre 200 et 500 cmol / kg (2 à 5 meq /g), elle dépend de la valeur du rapport molaire .^{20, 21}

Tableau 1-4: Propriétés d'échange anionique des HDL²²

[M ^{II} -M ^{III}]	Rapport molaire	CEA (cmol/kg)	Densité de charge (charge/nm ²)
[Mg-Al-Cl]	0.20	256.7	2.47
	0.25	313.2	3.09
	0.33	398.2	4.24
[Zn-Al-Cl]	0.20	180.5	2.49
	0.25	225.9	3.13
	0.33	298.9	4.16
[Mg-Al-CO ₃]	0.33	407.0	4.24
WX <[Mg-Al-NO ₃]	0.33	360.1	4.24
[Li-Al-Cl]	0.33	422.4	4.16

1.4.2 La surface spécifique :

La surface spécifique est l'une des paramètres les plus importants, elle varie entre 50 – 80 m² / g pour les (HDL) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m² /g pour les phases calcinées.^{23, 24, 25}

1.4.3 Effet mémoire :

Une propriété unique que ces solides présentent, les différenciant ainsi des argiles cationiques, est qu'après une décomposition thermique, ils sont capables de récupérer la structure en couches, cette propriété représentant, encore une fois, une nouvelle voie de synthèse.²

1.5 Les méthodes de synthèse

Les hydroxydes doubles lamellaires sont moins abondants dans la nature que les argiles cationiques, pour cette raison, un certain nombre de techniques ont été appliquées pour la synthèse des HDL et la sélection de la méthode dépend fortement du type de cations dans les couches d'hydroxyde, des anions intercalés et des propriétés physicochimiques souhaitées telles que la pureté de la phase, la cristallinité, la porosité, la morphologie et caractéristiques électroniques et optiques du matériaux finaux²⁶

Les différentes méthodes sont détaillées ci-dessous :

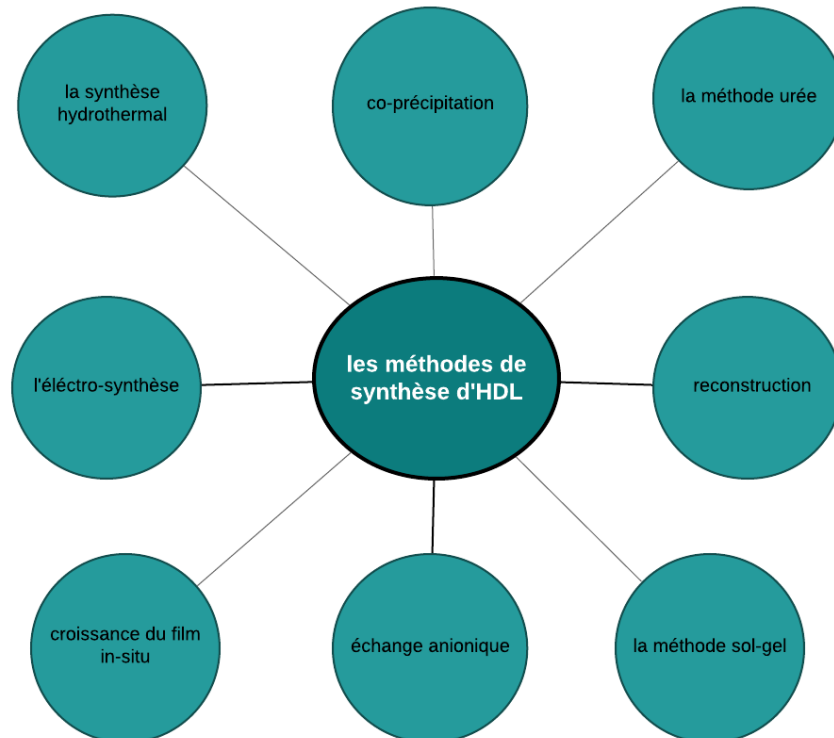


Figure 1.9 : schéma représentant les méthodes de synthèse des HDL

1.5.1 Coprécipitation :

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à réaliser, elle a été développée pour la première fois en 1975 par S. Miyata²⁷

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents en présence d'une base. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ces ions s'intercalent peu dans les inter-feuillets, contrairement aux ions carbonate.

Faut que les précipitations se réalisent dans des conditions de sursaturation, qui sont atteintes par des méthodes physiques (évaporation) ou chimiques (variation du pH, etc.), la méthode de variation du pH a été la plus utilisée il faut précipiter à un pH supérieur ou égal à celui auquel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

Les facteurs influençant la méthode de coprécipitation :

- Température
- PH du milieu de la réaction
- Le rapport molaire M^{II}/M^{III}
- Concentration de la solution des sels métalliques
- Concentration de la solution basique
- La force d'agitation

1.5.1.1 Coprécipitation à forte sursaturation :

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif d'une solution contenant les cations divalents et trivalents métalliques, à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise l'existence d'un nombre élevé de germes de cristallisation, ce qui conduit la formation d'hydroxydes doubles lamellaires mal cristallisés ; cela peut aussi engendrer la formation d'autres composés (oxydes/hydroxydes métalliques).

Le mélange des cations métalliques et l'anion à intercaler peut conduire à la formation d'un complexe entre les cations métalliques et l'anion avant l'addition de la soude rendant plus difficile la formation de l'hydroxyde double lamellaire à l'état pur ou ce qui peut conduire à une intercalation de ce complexe dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire, s'il est anionique. Cette coprécipitation a été ainsi utilisée pour : la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires bimétalliques et multi métalliques avec des carbonates dans les inter-feuillets tels que $Cu/Co/Zn-Al-CO_3$ et $Cu/Zn/Co-Cr-CO_3$ qui sont des précurseurs de

catalyseurs, la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires à base de Mg-Al avec divers anions intercalés : OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $\alpha\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ²⁸

1.5.1.2 Coprécipitation à faible sursaturation :

Ce procédé se réalise par l'ajout lent et d'une façon simultanée d'une solution cationique, venant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler tout en ajoutant progressivement une solution basique à fin de maintenir le pH ¹².

L'excès de l'anion à intercaler conduit à sa présence quasi-exclusive dans l'espace inter lamellaire du matériau formé. Cette méthode conduit à des composés mieux cristallisés à cause d'ajout lent des réactifs et le contrôle de pH, Bolaire et Braterman ²⁹ Ils ont ainsi suivi les variations de PH au cours de l'ajout d'une solution basique dans les mélanges suivants (Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al, Co-Al) en présence d'ions chlorure.

1.5.2 L'échange anionique :

Elle a été proposé pour la première fois par Bish, ³⁰ On utilisant une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont-elles changées. Il s'agit d'une méthode indirecte largement utilisée pour préparer des HDL avec les anions souhaités dans la région inter lamellaire, et lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple quand l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL. En pratique, une suspension aqueuse des HDL pré-synthétisée est agitée en présence d'un large excès du sel de l'anion à intercaler. ^{26 31}

Cette méthode dépend des forces électrostatiques entre les couches chargées positivement et les anions inter lamellaire. Le principal critère d'échange anionique est que la force d'attraction entre l'anion primitivement dans la couche inter-feuillet et la couche cationique doit être inférieure à celle de l'anion à intercaler et la feuille. ³²

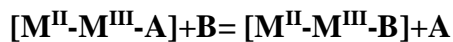
Les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions qui ont une affinité faible pour les feuillets, et que l'anion que l'on souhaite intercaler sera favorable. Un classement par affinité a ainsi été établi :



Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- L'affinité pour l'anion à intercaler
- Le milieu d'échange
- Le pH
- La composition chimique des feuillets
- La température

La réaction peut être exprimé :



A : anion à faible affinité à la couche cationique

B : anion à intercaler avec forte affinité à la couche cationique

1.5.3 Reconstruction :

Boehn et al.³³ ont été les premiers à proposer cette méthode en partant d'une phase ZnCr-Co pour préparer les composés ZnCr-Cl. La formation d'autres HDL a été ensuite reportée dans la littérature : CdCr-Cl à partir de CdO et CrCl₃.³⁴

La méthode est basée sur l'effet mémoire, elle consiste à un traitement thermique d'un HDL synthétisée suivie d'une réhydratation, la calcination à 400°C _500°C entraîne une perte de la structure en couches et la formation d'oxydes métalliques mixtes métastables à cause de l'évacuation d'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles de la matrice. Ces oxydes sont ensuite mis au contact d'une solution contenant un nouvel anion, cette mise en contact conduit à la formation d'un hydroxyde double lamellaire, avec le nouvel anion intercalé dans les inter-feuillets.

La cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé dépendent des paramètres suivants :

- La vitesse de calcination
- Température de calcination

Pour la phase MgAl-CO₃, Carlino³⁵ propose une calcination lente avec un montée en température de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée. La température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer l'étape de décomposition irréversible.

1.5.4 Méthode urée :

La méthode urée a été développée par Costantino ³⁶ pour obtenir une taille de particules monodisperses. L'intérêt de la méthode urée ³⁷ réside dans le contrôle de la cinétique de précipitation de la matrice HDL par l'utilisation de l'urée comme base retard. L'urée est une base très faible ($P_{kb} = 13.8$), soluble dans l'eau. A des températures supérieures à 70° C, l'urée se décompose et libère des ions OH^- (Réaction 1_2) qui vont réagir avec les sels métalliques et conférer un pH basique au milieu réactionnel ce qui provoque la précipitation de l'HDL. À la fin du processus, l'urée s'hydrolyse en carbonate d'ammonium qui conduit à la précipitation de HDL avec l'ion carbonate comme anion intercouche. Plus la température est élevée, plus la précipitation de la phase HDL sera rapide.

Cette méthode donne des cristallites HDL avec une grande taille (microns) et une forme hexagonale bien définie en raison d'une faible sursaturation lors des précipitations ³⁸ Cette méthode de précipitation homogène par hydrolyse de l'urée offre un HDL avec une distribution granulométrique cristalline élevée et étroite. ^{32, 26}



1.5.5 La synthèse hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est efficace pour l'intercalation d'espèces avec une faible affinité pour les HDL tel que certains anions organiques. Elle est convenable quand les échanges anioniques et la coprecipitation métalliques ne sont plus applicables. La synthèse par la méthode hydrothermale qui consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler ³² .LDH-désoxycholate a été synthétisés par un procédé hydrothermal en utilisant par de de la brucite et gibbsite (hydroxydes de magnésium et d'aluminium) comme matières premières ³⁹.

1.5.6 L'électro synthèse :

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et al⁴⁰. Dans cette méthode, les ions nitrate sont réduits électriquement pour produire des ions hydroxyde sur l'électrode avec une augmentation conséquente de la valeur de pH local qui, à son tour, entraîne une précipitation des films de HDL. ²⁶

Le grand intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet le dépôt direct, avec une bonne adhérence, de films HDL sur des substrats métalliques avec un contrôle relatif de la densité, de l'épaisseur et de la morphologie du film. ⁴¹

1.5.7 La méthode sol-gel :

Cette approche a été introduite pour la première fois en 1996 pour la synthèse des LDH Mg-Al-CO₃ ⁴², la synthèse des hydroxydes mixtes commence à partir des alkoxydes à base des métaux appropriés, qui sont utilisés comme précurseurs pour une transition sol-gel se produisant dans une solution eau-éthanol. la transition se produit pendant l'hydrolyse acide forte (HCl ou HNO₃) de ces précurseurs métalliques ⁴¹. Plus récemment, la méthode a été étendue aux métaux de transition tels que Ni, Cr et Co. ^{43, 44}

1.5.8 Croissance du film in situ :

Il s'agit d'une méthode en une étape pour le dépôt direct de films LDH avec une bonne adhérence et une morphologie contrôlable ⁴⁵. Cela pourrait être considéré comme une sorte de méthode de coprécipitation modifiée en ce que l'un des deux métaux n'est pas fourni par le sel dissous respectif mais plutôt par le substrat lui-même. Dans cette méthode, le substrat est immergé dans une solution aqueuse d'un autre sel métallique et une base est ajoutée pour contrôler le pH. Ici, le substrat joue un double rôle en tant que source de l'un des ions métalliques qui réagissent et sert de surface pour le dépôt de film ⁴¹ ..

Différents types de matériaux ont été utilisés comme substrats pour préparer des films LDH par croissance in situ, tel que alumine anodique poreuse / aluminium (PAO / Al). ⁴⁵

1.6 Les applications des HDL

Depuis quelques années les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches et ont suscité beaucoup d'intérêt par le monde scientifique grâce à leurs différentes propriétés : leurs compositions variées, leurs structure, morphologie, leurs synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée, capacité d'échange anionique importante.

1.6.1 Le domaine médical :

Leurs applications dans le domaine médical reposent principalement sur l'effet tampon acide et la propriété d'échange d'anions permet leurs utilisations comme des antiacides et antiseptiques dérivées de l'hydrotalcite. L'hydrotalcite synthétique a été suggérée comme ayant

des propriétés de barrière similaires à celles des muqueuses gastriques ⁴⁶. Leur stabilité en milieu acide (pour les HDL ZnAl) ou en milieu physiologique (pour les HDL MgAl) permet leur utilisation pour surveiller et diagnostiquer de nombreuses maladies.

Des hydrotalcites de type [Mg-AL-CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Des phases à base de Mg, AL et Fe sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques ^{47, 48, 49} et ils ont été exploités pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie ⁵⁰. Grâce à leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que certains anti-inflammatoires ⁴⁹ ou l'acide hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP) ⁵¹. Ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage ainsi que le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme ⁵².

1.6.2 Le domaine de l'électrochimie :

Le développement des électrodes modifiées par des films HDL constitue un matériau spécialement alternatif dans la fabrication des capteurs et biocapteurs ^{53, 54}.

Les HDL ont été également utilisés comme matériaux d'électrodes, des hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn sont utilisés comme des électrodes ⁵⁵. L'électroactivité des HDL peut être reliée d'une part à la présence des cations métalliques électro-actifs dans le feuillet ⁵⁶ et aussi à l'intercalation dans l'espace interfoliaire, d'anions organiques électro-actifs ⁵⁷ tel que les dérivés du ferrocène ⁵⁸ porphyrines ⁵⁹ ou les phtalocyanines ⁶⁰. Ces molécules organiques sont capables de se réduire et de s'oxyder et elles peuvent aussi jouer le rôle de navette électronique entre l'électrode et des espèces présentes en solution. L'application potentielle de ces électrodes modifiées en électro-catalyse a été envisageable.

1.6.3 Le domaine de la biochimie :

Le caractère bidimensionnel des HDL leur confère une structure ouverte qui permet l'intercalation d'une grande variété de molécules biologiques. Les molécules hébergées sont alors intercalées entre les feuillets minéraux présentant une expansion modulable en fonction

de la taille de la molécule à intercaler pour le but de les transporter. Le rôle des HDL ici est de protéger les biomolécules au cours du transport contre les possibles agressions chimiques du milieu. Cette application concerne le transport et le relargage contrôlé de biomolécules à visée thérapeutique (gènes ou médicaments) vers des cellules cibles.

Kwak et al.⁶¹ ont étudié l'effet clinique de l'injection intraveineuse d'une suspension de particules [Mg₂-Al-Cl]. Une étude *in vivo* plus approfondie⁶² a montré que le matériau hybride HDLADN pénètre dans la cellule par voie endocytomique.

D'autres molécules biologiques ont été incorporé dans les hydroxydes double lamellaires telles que l'ADN⁵², Choy et al⁶³ a réussi l'immobilisation de fragments d'ADN dans les hydroxydes doubles lamellaires de type [Mg₂-Al-NO₃] dans l'idée de développer des matériaux vecteurs de gènes pour des visées de thérapie génique par simple échange anionique.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes. L'enzyme, pénicilline G acylase⁶⁴ a été immobilisée dans des hydroxydes doubles lamellaires de type [Mg_R-Al-NO₃]. Cette immobilisation conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. Vial et al.⁶⁵ ont réussi à immobiliser l'uréase par des hydroxyde double lamellaire à base de Zn Al.

1.6.4 Le domaine environnemental :

Dans le domaine de dépollution les HDL montrent un intérêt croissant comme matériaux-piégeurs par l'adsorption des molécules polluantes pour l'environnement. À titre d'exemples :

Le piégeage de divers polluants aqueux tels que le 2,4,6-trinitrophénol qui a été adsorbé par Mg-Al calciné⁶⁶ et le dodécylbenzylsulfonate (DBS) adsorbé par HDL à base de Mg-Al⁶⁷. Les hydroxydes doubles lamellaires où les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques, c'est le cas des anions téréphtalate⁶⁸.

D'autres études ont montré les capacités des hydroxydes doubles lamellaires [Mg-Al-X] avec X = CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ à adsorber des pesticides⁶⁹ et des herbicides⁷⁰. De plus, en fonction de la nature du composé nocif, il est possible d'optimiser les conditions de piégeage (pH, température, nature de la matrice, technique d'adsorption, durée) pour une meilleure efficacité.

Les propriétés flexibles du domaine inter lamellaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique^{71, 72}. Dimotakis et al.⁷³ Ont reporté l'intercalation de molécules

organiques polaires. Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} etc...) ou encore d'anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
74,75

Lazardis et al ont étudié l'adsorption de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des HDL carbonatés $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés⁷⁶. Il est également possible de piéger des colorants par des processus d'adsorption, LU et al ont montré l'adsorption du colorant orange méthylique par HDL à base de NiFe⁷⁷. Et même les colorants alimentaires par les hydroxyde double lamellaire (Ca-Al-LDH- NO_3)⁷⁸

1.6.5 Le domaine de la catalyse :

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, Les HDL peuvent être utilisés dans les matrices polymères pour produire des matériaux nano composites avec des propriétés chimiques et physiques très intéressantes. La calcination des phases hydroxydes doubles lamellaires donne des oxydes simples et mixtes qui sont utilisés dans le domaine de la catalyse⁷⁹. La surface spécifique obtenue est élevée, ceci est très important en catalyse où les réactions ont lieu aux interfaces et ces oxydes servent de catalyseur pour la synthèse d'alcool⁸⁰

Les HDL ont été utilisés comme des précurseurs des catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène⁸¹ ⁸² et d'oxyde de propylène. Ainsi que des supports de catalyseurs de Ziegler pour la polymérisation d'oléfines qui résultent de la calcination puis la chloruration d'hydroxydes doubles lamellaires M-Al- CO_3 avec $\text{M} = \text{Mg}^{+2}$, Ni^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} ,⁸³

les phases calcinées de Mg-Al sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction catalytique sélective de NO par NH_3 ⁸⁴. la déshydrogénation oxydante du n-butane⁸⁵ ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol⁸⁶

1.7 CONCLUSION :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des composés très attrayants du fait de leur faible coût, leur biocompatibilité et non-toxicité, ils sont utilisés dans plusieurs domaines. Le présent travail a pour centre d'intérêt d'étudier la structure de ce matériau à différent rapport molaire $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$

Chapitre 2

TECHNIQUES D'ANALYSE

2 LA CARACTERISATION DES HDL

Les méthodes d'investigation des HDL sont orientées vers l'identification de ces matériaux, les propriétés texturales et structurales des matériaux pouvant renseigner sur les feuillets et/ou sur l'espace inter-lamellaire. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation. Parmi les différentes techniques physico-chimiques utilisées sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique.

2.1 Diffraction des rayons X :

2.1.1 Historique :

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen a découvert les rayons X. Pendant cette période jusqu'au début de la Première Guerre mondiale, de nombreux chercheurs ont étudié les rayons X et leurs applications, telles que Thomson, Stokes, Rutherford et autres⁸⁷. En avril 1912, Max von Laue, un physicien allemand, et Walter Friedrich, l'assistant d'Arnold Sommerfeld (un physicien allemand), avec Paul Knipping, l'un des étudiants de Röntgen, ont irradié un cristal de sulfate de cuivre avec un faisceau de rayons X polychromatique et ils ont observé sur la photographie plaque, pour la première fois, que les rayons X peuvent être diffractés par des cristaux. Cette expérience a été le point de départ d'un nouveau domaine de la physique expérimentale, la cristallographie. De plus, Laue a établi le fait que les rayons X sont de nature électromagnétique. Pour ce travail, Max von Laue remporte le prix Nobel de physique en 1914⁸⁸. Peu de temps après les études de Laue, de 1912 à 1914, William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg ont mené des expériences utilisant des rayons X avec des cristaux de NaCl et de ZnS. D'après l'étude de DRX dans ces cristaux, W.L. Bragg a déduit une formule qui a permis de calculer la position des atomes dans un cristal à travers la forme sous laquelle un faisceau de rayons X est diffracté par le réseau cristallin et, en 1913, il a utilisé des modèles DRX pour déduire la structure NaCl⁸⁹ à partir de la connaissance de cette première structure cristalline à déterminer, W.L. Bragg a dérivé une longueur d'onde de rayons X absolue et son père, W.H. Bragg a développé le spectromètre à rayons X, permettant d'analyser différents types de cristaux⁸⁹

Actuellement, les méthodes DRX sont les méthodes les plus efficaces pour déterminer la structure cristalline de matériaux d'origines différentes.⁹⁰

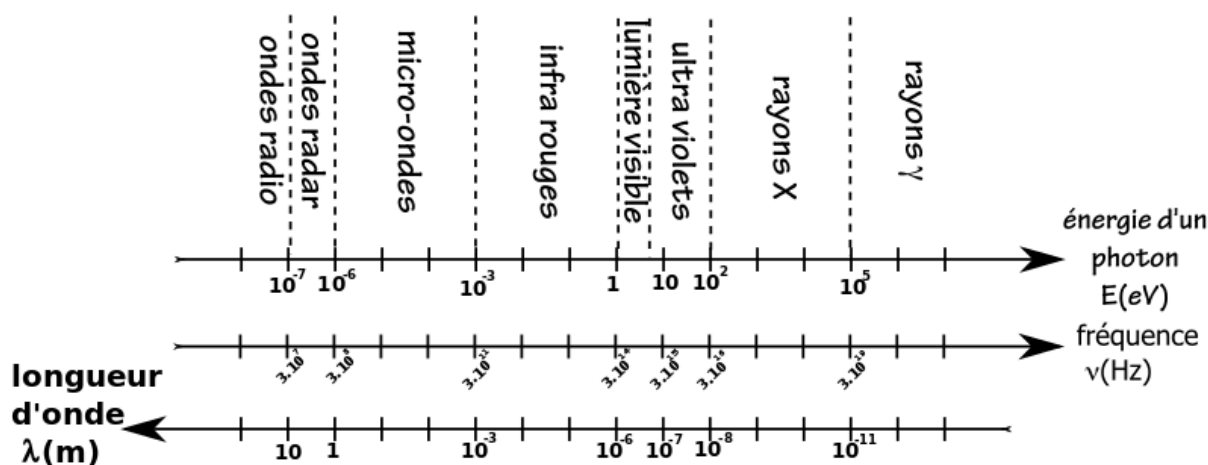


Figure 2.1 : Spectre d'onde électromagnétique

2.1.2 Principe :

La diffraction des rayons X renseigne sur la structure et la pureté du solide, la maille cristalline et ses paramètres, les positions cristallographiques des atomes dans le solide.⁹¹ La méthode, comme illustré dans la figure 2.2, consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou « diffractogramme » (enregistrement de l'intensité diffracté en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau directe).⁹⁰

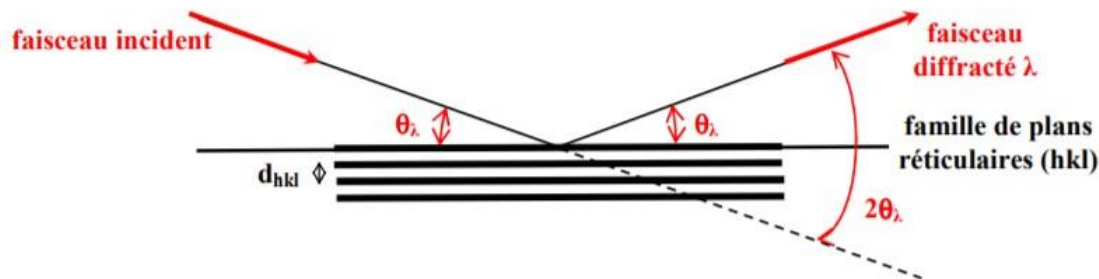


Figure 2.2 : Le principe de la diffraction des rayons X

2.1.3 Appareillage :

L'instrument DRX est appelé diffractomètre à rayons X. Il existe une grande variété de types, de configurations et de formes de diffractomètres à rayons X, selon le type d'expérience effectuée. Les composants essentiels d'un diffractomètre à rayons X typique comprennent: une source de rayons X, des filtres, des miroirs et des monochromateurs et des détecteurs ⁹²

2.1.4 La loi de Bragg :

Si on considère des plans réticulaires parallèles (hkl) d'une même famille et équidistants d'une valeur de d_{hkl} exprimé en Å, et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde K, faisant avec les plans réticulaires un angle θ angle de Bragg , tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction K correspondant aux conditions de réflexion selon Bragg : ^{93,94}

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

Tel que : n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : la longueur d'onde de la source

d : l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ : l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

La loi de Bragg donne deux paramètres expérimentaux : λ (Å) et (θ°), dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser la condition de diffraction sur une famille de plan (hkl).⁹²

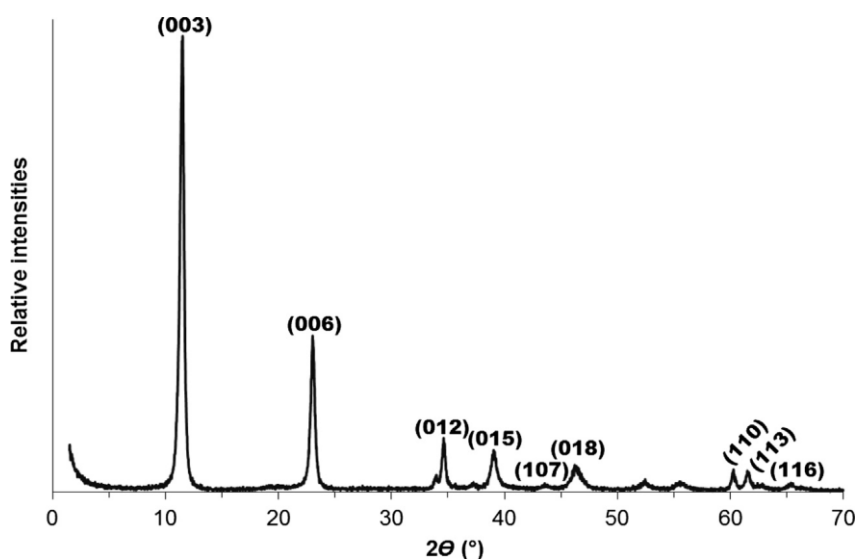


Figure 2.3 : Diagramme DRX pour HDL formé par des cations Zn Al et intercalé avec un anion chlorure.

2.2 Infrarouge à transformée de Fourier :

2.2.1 Définition :

La région infrarouge a été découverte par William Herschel dans les années 1800.⁹⁵ Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500–4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000–400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400–10 cm^{-1})⁹⁶. Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide. Elle est employée pour déterminer la composition d'un échantillon ainsi que les groupements fonctionnels.⁹⁷

2.2.2 Principe :

Un matériau solide est représenté par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Le spectre infrarouge montre les vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Chaque mode de vibration d'une liaison est excité pour une fréquence donnée. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence¹⁵. Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

Pour un groupement chimique donné, les vibrations sont classées en vibrations d'élongation et de déformation. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux.⁹⁸

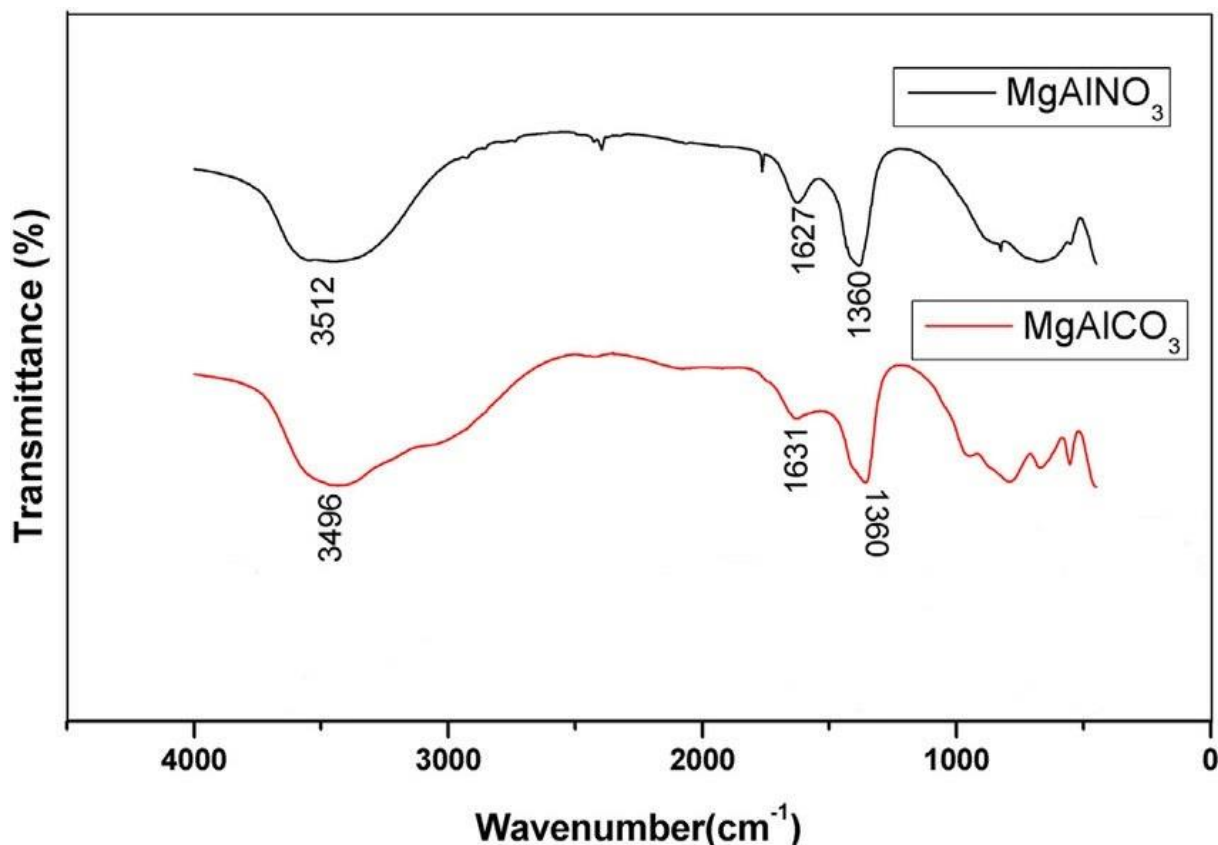


Figure 2.4 : Spectre infrarouge des HDL (Mg Al CO₃ et Mg Al NO₃)

2.3 Analyse thermogravimétrique ATG

2.3.1 Définition :

Les méthodes d'investigation thermique, généralement appelées analyse thermique, ont trouvé une large application ces dernières années. Elles peuvent être définies comme des méthodes expérimentales pour caractériser un système (élément, composé ou mélange) en mesurant les changements de propriétés physico-chimiques à des températures élevées en fonction de l'augmentation de la température. En d'autres termes, un enregistrement continu du poids en fonction de la température ou du temps. Parmi les principales méthodes : l'analyse thermogravimétrique. Au cours de ces dernières années, les progrès réalisés en matière d'instrumentation, de techniques et d'interprétation ont fait de l'ATG une technique largement appliquée, notamment pour l'étude de la stabilité thermique des matériaux ainsi que la détermination des caractéristiques de matériaux tels que les polymères et les nanocomposites. La thermogravimétrie fournit des informations sur la cinétique de la dégradation thermique, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, la pureté, les caractéristiques

de fusion et d'ébullition, l'humidité absorbée par le matériau et d'autres propriétés importantes des substances.⁹⁹

2.3.2 Historique :

On peut obtenir de nombreux renseignements en chimie en traçant une courbe qui montre, en fonction de la température ou du temps, la perte ou le gain de poids d'une substance lors de son chauffage. En utilisant thermobalance.

Le mot thermobalance semble avoir été introduit par Honda en 1915. Mais déjà en 1912, Urbain et Boulanger¹⁰⁰ avaient imaginé et construit un appareil méritant ce nom : ils s'en étaient servi pour étudier l'efflorescence des sels hydratés. Nernst avec Riesenfeld¹⁰¹ a vraiment construit la première thermobalance. Brill¹⁰² en 1905, a pu étudier l'aide d'un appareil inspiré de celui de Nernst les courbes de thermolyse de carbonates alcalino-terreux. A partir de 1923, M. Guichard a entrepris avec ses élèves une série de recherches qui ont fait beaucoup progresser la thermogravimétrie.¹⁰³

Duval¹⁰⁴ a publié un aperçu de l'histoire de l'analyse thermogravimétrique jusqu'en 1940, dans lequel il retrace la conception et la construction de la première thermobalance. La deuxième édition de son livre est divisée en deux parties : "La thermobalance" et "Les substances thermolysées". Des articles de synthèse ont été publiés sur les balances d'enregistrement et l'instrumentation¹⁰⁵ et sur la thermogravimétrie¹⁰³. La création du premier institut de thermo-analyse, à l'université de Fairleigh-Dickinson, dans le New Jersey¹⁰⁶, a eu lieu en 1962. Une étude de la littérature a commencé en mai 1962

2.3.3 Principe :

Pour illustrer le principe général du système ATG, la figure suivante présente un schéma de principe d'une thermobalance¹⁰⁷

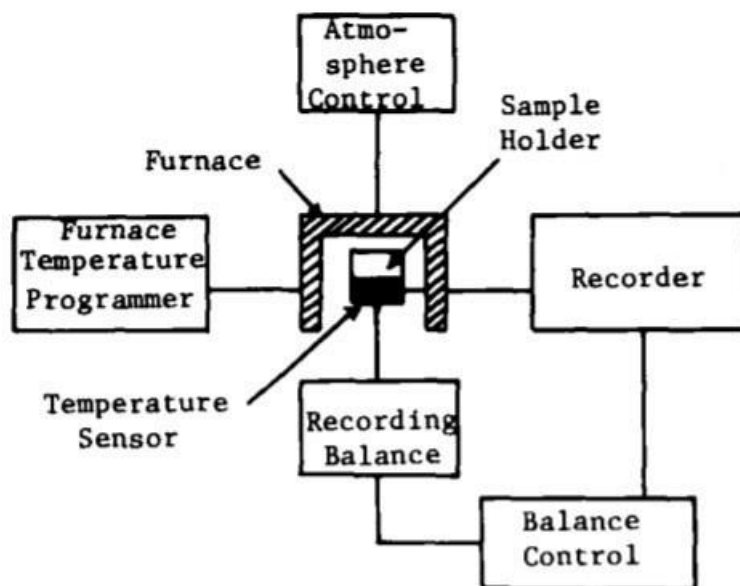


Figure 2.5 : Représentation schématique d'une thermobalance

2.3.4 Instruments :

L'instrumentation, les méthodes et les applications générales d'ATG ont été décrites par Wendtlandt ¹⁰⁷ et Garn ¹⁰⁸. Dans l'ATG, les variations de poids de l'échantillon sont enregistrées en continu en fonction du temps ou de la température lorsque l'échantillon est chauffé.

Un instrument d'ATG commun est constitué de :

- 1) une balance d'enregistrement,
- 2) un programmeur de température,
- 3) un enregistreur,
- 4) une fournaise,
- 5) un système de contrôle de l'atmosphère.

L'élément le plus important du système thermogravimétrique est la balance d'enregistrement. Il doit s'agir d'une balance analytique de haute qualité, sensible aux moindres variations de poids, insensible aux vibrations et possédant un haut degré de précision et de stabilité électronique et mécanique.¹⁰⁷

2.3.5 Résultats :

Bien que les informations puissent être obtenues en effectuant les opérations de pesage manuellement, de nos jours, l'enregistrement automatique et continu du poids et de la température est habituel ; l'enregistrement continu du poids et de la température garantit qu'aucune caractéristique de la courbe perte de poids - température n'est négligée.

Les résultats d'un passage thermogravimétrique peuvent être présentés par : la courbe poids en fonction de la température (ou temps), appelée courbe thermogravimétrique,

L'axe des poids peut être mis à l'échelle de plusieurs façons, par exemple,

- Comme une véritable échelle de poids,
- En pourcentage du poids total,
- En pourcentage de la perte totale de poids ou en fraction du poids total perdu,

Les caractéristiques de la courbe thermogravimétrique peuvent être identifiées

- Une portion horizontale ou un plateau, qui indique un poids constant.
- Une partie courbe ; la pente de la courbe est indicative du taux de perte de poids, et celle-ci passera évidemment par un maximum,
- Une inflexion peut impliquer la formation d'un composé intermédiaire. Elle peut cependant être due à des perturbations de la vitesse de chauffage ou de la réponse du thermocouple. Il est nécessaire d'assurer une élévation régulière de la température, et il est donc souhaitable de disposer d'un enregistrement indépendant de la température et du temps pour garantir la fiabilité des résultats

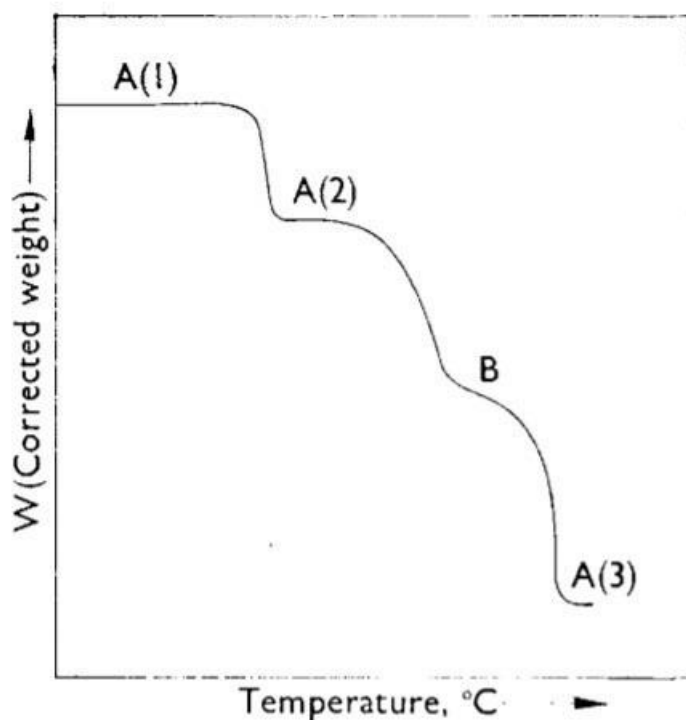


Figure 2.6 : une courbe thermogravimétrique

L'utilisation de résultats thermogravimétriques pour évaluer la stabilité thermique a permis de trouver une définition pratique pour décrire la décomposition. La température à laquelle une réaction commence dans une thermobalance particulière dépend de nombreuses variables, dont la vitesse de chauffage est peut-être la plus importante. Newkirk soutient que la connaissance de cette température est utile et le terme "température de décomposition procédurale" utilisé par Doyle, dans ses études sur les polymères, souligne la dépendance de cette température sur les détails procéduraux qui ont une grande influence.

2.3.6 Les applications de la gravimétrie :

L'application la plus large de l'analyse thermogravimétrique est l'étude des procédures analytiques dans :

- la recherche de formes de pesage appropriées pour de nombreux éléments ;
- l'essai de matériaux qui sont des normes analytiques réelles ou potentielles ;
- l'application directe de la technique aux déterminations analytiques.¹⁰⁹

Chapitre 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3 LA PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons en premier lieu la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al HDL avec différents rapports molaires ($Zn^{2+}/Al^{3+} = 2$ et 5), puis la synthèse de Mg-Al HDL ($2 : 1$) En deuxième lieu nous nous intéresserons à leurs applications antibactériennes.

La synthèse de l'HDL a été réalisée par la Coprécipitation qui est la méthode la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Cette dernière consiste à provoquer la précipitation simultanée des deux éléments au sein d'une solution aqueuse. Le premier élément doit être bivalent (M^{II}) et le seconde un élément trivalent (M^{III}), il faut d'abord choisir le rapport molaire (R) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final. La précipitation se fait par l'ajout d'une espèce basique NaOH et une solution Na_2CO_3 selon la méthode de coprécipitation.

3.2 La Synthèse des Zn-Al-HDL

La possibilité de faire varier le rapport entre cations divalents et trivalents dans la phase Zn-Al a été étudié. Expérimentalement, le rapport Zn^{II}/Al^{III} a été égale à 2 et 5 .

3.2.1 Les réactifs utilisés

Nous avons préparé des HDL à base de Zinc et d'Aluminium par la méthode de coprécipitation à pH constant en utilisant les solutions décrites dans le Tableau 1.

Les produit utilisé	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Chlorure de Zinc	$ZnCl_2$	136.28
Nitrate d'Aluminium	$AlNO_3$	375.13
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40
Carbonate de Sodium	Na_2CO_3	105.99

3.2.2 Le mode opératoire :

Le protocole expérimental est basé sur la méthode de coprécipitation à pH constant qui permet un meilleur contrôle de la composition du milieu réactionnel et donne des produits bien cristallisés :

On mélange les solutions des ions métalliques ($Zn^{II}/ Al^{III} = 2$) dans un bécher puis introduire le mélange des sels dans une burette 1. La 2^{ème} burette contient la solution basique, les 2 solutions introduites dans les burettes sont ajoutées à une solution de Na_2CO_3 , L'addition se fait goutte à goutte sous agitation à température ambiante afin de faciliter la cristallisation du précipité, tout en maintenant le pH de la réaction.



Figure 3.1 : La synthèse de Zn Al HDL

Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été introduite dans un ballon et on le laisse sous agitation pendant 24h à 80°C.

- **Lavage**

Par la suite, le gel obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau désionisée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires

- **Séchage**

Cette opération s'effectue dans une étuve à une température à 80°C pendant 24h

- **Broyage**

Le broyage se fait après la confirmation totale de l'absence d'humidité dans le solide obtenu, cette étape se fait jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.



Figure 3.2 : La synthèse de Mg Al HDL

Les meme étapes ont été effectuée pour la synthèse de Zn Al HDL (5/1)

3.3 La synthèse d'HDL Mg-Al HDL

3.3.1 Les réactifs

On synthétise Mg Al HDL avec un rapport molaire M^{II}/M^{III} égale à 2/1 suivant les étapes cité dans l'organigramme illustré dans la figure 3.1, en utilisant les réactifs suivants :

Les produits utilisés	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	246.47
Nitrate d'Aluminium	$AlNO_3$	375.13
Hydroxyde de Sodium	$NaOH$	40
Carbonate de Sodium	Na_2CO_3	105.99

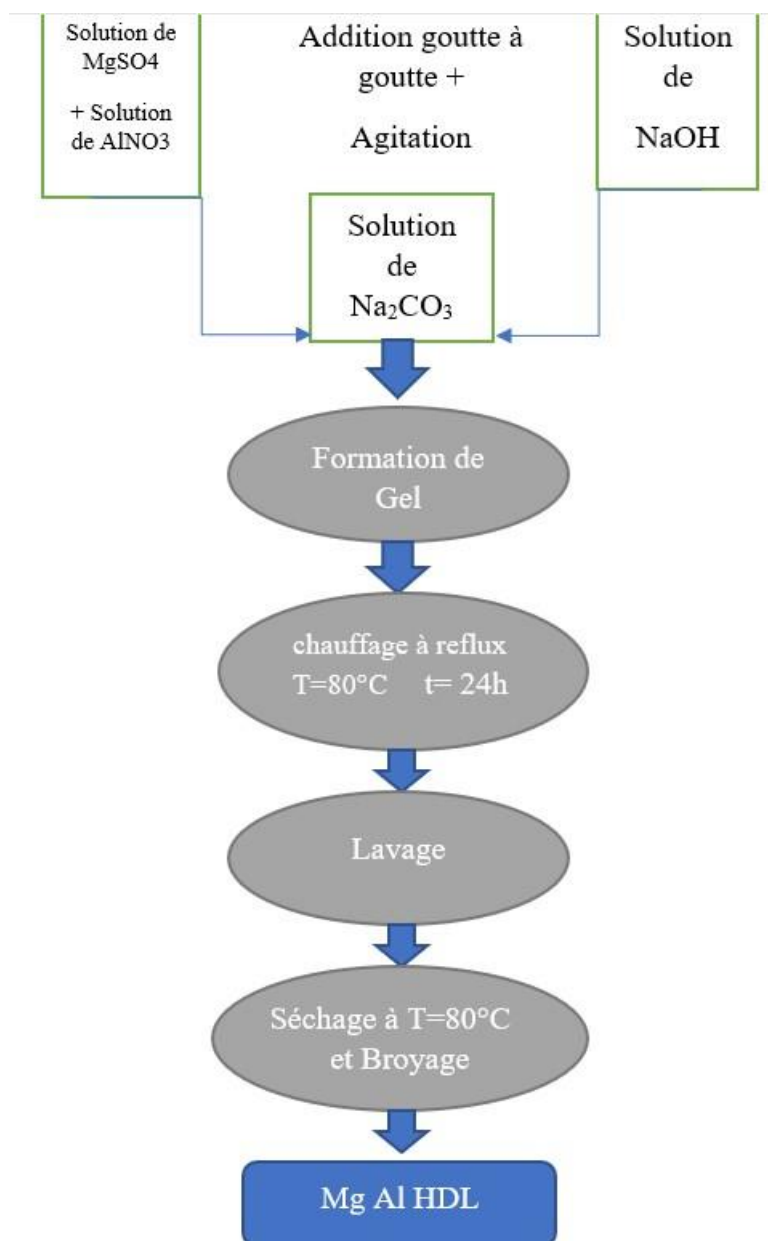


Figure 3.3 : Organigramme de la synthèse de Mg Al HDL

Chapitre 4

RESULTAT ET DISCUSSION

4 RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Introduction

Au cours des dernières années, de nombreuses études se sont focalisées sur la caractérisation de phases HDL pour divers couples cationiques et anions interlamellaires. La DRX s'est avérée être la méthode de choix pour identifier et étudier la structure des HDL. La spectroscopie infrarouge permet quant à elle d'étudier les groupements fonctionnels du matériau. L'analyse thermogravimétrique ATG permet de donner des renseignements sur la stabilité thermique et sur les modifications de structure subies par un matériau lors d'un traitement thermique.

4.2 Diffraction des rayons X

Cette technique est utilisée pour déterminer les distances interlamellaires de notre échantillon. Elle a été réalisée sur un diffractomètre à longueur d'onde : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ pour une gamme de 2θ comprise entre 2 et 65° .

Les diffractogrammes des composés Zn-Al-HDL (2/1) et Zn-Al-HDL (5/1) sont présentés sur la figure 4.1 et figure 4.2, mettant en évidence la présence des principales réflexions caractéristiques de l'hydroxyde double lamellaire cristallisant dans un système hexagonal.

On observe l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Les diffractogrammes des rayons X obtenus dans les Figure 4.1 et Figure 4.2 montrent l'existence d'une phase typique à l'hydrotalcite par l'apparition des pics typiques intenses et symétriques aux faibles angles de diffraction qui correspondent aux plans réticulaires (003), (006) et (009). Deux autres sous pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (110) et (113) qui témoignent d'une meilleure cristallisation. Avec l'espacement basal $d = 8.09 \text{ \AA}$ pour Zn Al HDL (2/1) et $d = 8.02 \text{ \AA}$ pour Zn Al HDL (5/1) en comparant avec l'espace basale du Mg-Al-HDL qui est égale 7.8 \AA .¹¹⁰

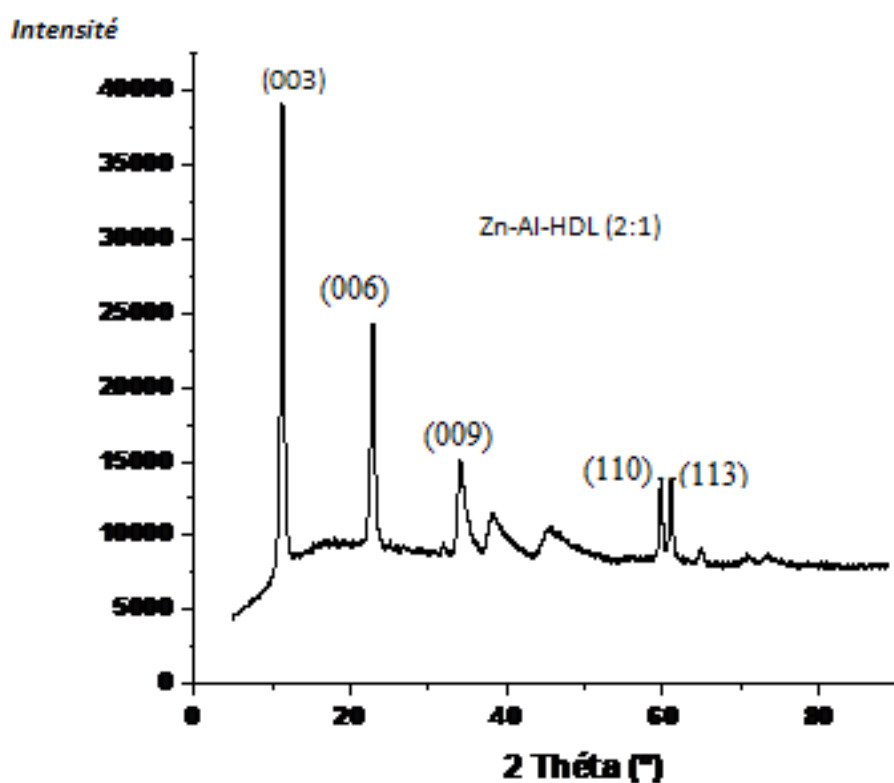


Figure 4.1 : Le diffractogramme de Zn Al HDL (2/1)

Nous constatons aussi sur les diffractogrammes que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte. Ceci montre que l'espace interlamellaire est occupé seulement par les ions carbonate qui occupent des sites bien définis, conférant un ordre dans l'espace interfoliaire. ¹¹⁰

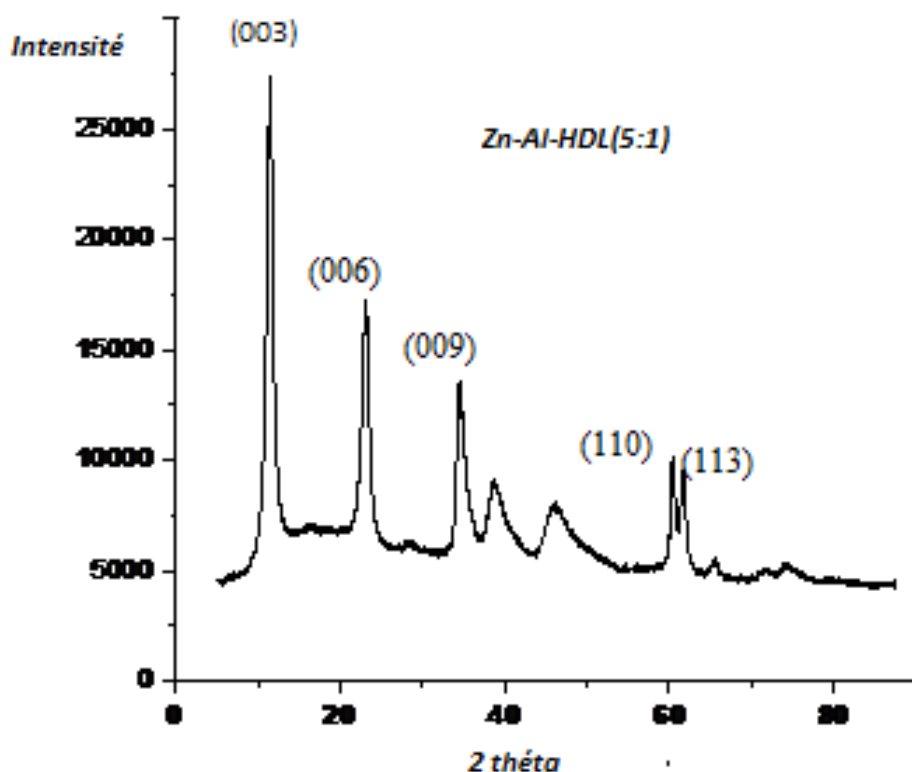


Figure 4.2 : Le diffractogramme de Zn Al HDL (5/1)

Les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres de maille a et c des HDL préparés, tel que le paramètre a caractéristique de la périodicité dans le feuillet, c'est-à-dire il représente la distance moyenne cation-cation au sein d'une couche de type brucite, ce dernier est influencé par la position de la réflexion (110) qui dépend fortement des cations présents dans les feuillets et leur configuration électronique qui influence les interactions qui existent dans le feuillet et entre le feuillet et les espèces anioniques, ainsi que le rapport molaire entre eux, il est calculé à partir du plan réticulaire (110) par la relation suivante ($a = 2 \times d_{110}$).¹¹¹

D'autre part, le paramètre c qui dépend en priorité de la nature de l'anion interfoliaire correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés, le paramètre c est donné par la formule suivante : ($c = 3 \times d_{003}$). La distance interlamellaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg.¹¹²

Les pics basaux se déplacent vers les faibles valeurs angulaires deviennent à mesure que le rapport molaire (Zn^{2+}/Al^{3+}) augmente, ceci suggère une augmentation de la cristallinité des matériaux.

Les résultats obtenus montrent une augmentation des paramètres de maille a et c en augmentant le rapport molaire (Zn^{2+}/Al^{3+}), ces variations des paramètres a et c s'expliquent par la différence des rayons ioniques des cations métalliques Zn^{2+} et Al^{3+} et en raison de l'augmentation de concentration de Zn^{2+} dans le feuillet. Une augmentation du rapport Zn^{2+}/Al^{3+} conduit d'une part à une dilatation structurale et donc à une augmentation du paramètre de maille a , et d'autre part à une diminution de la densité de charge des feuillets et donc à des forces d'attractions coulombiennes feuillets anions plus faibles. Cela se traduit par une augmentation de la distance interlamellaire et donc du paramètre de maille c .¹¹³

Tableau 1 : montre les paramètres de maille

	Zn-Al-HDL (2 :1)	Zn-Al-HDL (5 :1)
(a) (Å)	3,00	3,03
(c) (Å)	23,09	23,49
d_{003} (Å)	8.09	8.02

4.3 Spectroscopie FTIR

L'allure générale des spectres obtenus est presque commune à toutes les phases de type HDL et les résultats obtenus sont en parfaite conformité avec ceux donnés dans la littérature.

On observe dans les spectres des échantillons Zn-Al-HDL :^{114 , 115}

- Une bande large située vers 3464 cm^{-1} , attribuée à la vibration de valence (stretching) des groupes hydroxyles OH liés à Zn et Al dans les feuillets et à la vibration d'élongation des groupes OH des molécules d'eau présents en interfeuillets et physisorbées sur les échantillons.
- Une bande vers 1624 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau interstitielles δ (H_2O).
- Les spectres IR révèlent aussi la présence d'une bande large située vers 1350 cm^{-1} associé au mode de vibration antisymétrique des anions carbonatés (CO_3^{2-}) de l'espace interlamellaire
- Une multitude de bandes d'absorption sont observées dans la région de 400 cm^{-1} et 557 cm^{-1} et qui peut être attribuée aux vibrations de valence entre le métal et les

atomes d'oxygènes (M-O), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (O-M-O) notamment des vibrations du réseau relatives aux hydroxydes métalliques (ZnO) des couches octaédriques.¹¹⁶

Pour le Zn Al HDL (5/1) un épaulement attribué à 2867 cm^{-1} correspondant aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonate par des liaisons hydrogène.¹¹⁰

La spectroscopie IR, montre un faible déplacement de la bande $\nu(\text{OH})$ entre les deux phases (3400 cm^{-1} pour Zn-Al-HDL (2/1) et 3300 cm^{-1} pour Zn Al HDL (5/1)), que nous attribuons à la force de liaison hydrogène entre l'hydroxyde et l'anion interfoliaire qui change suivant la composition des feuillets.

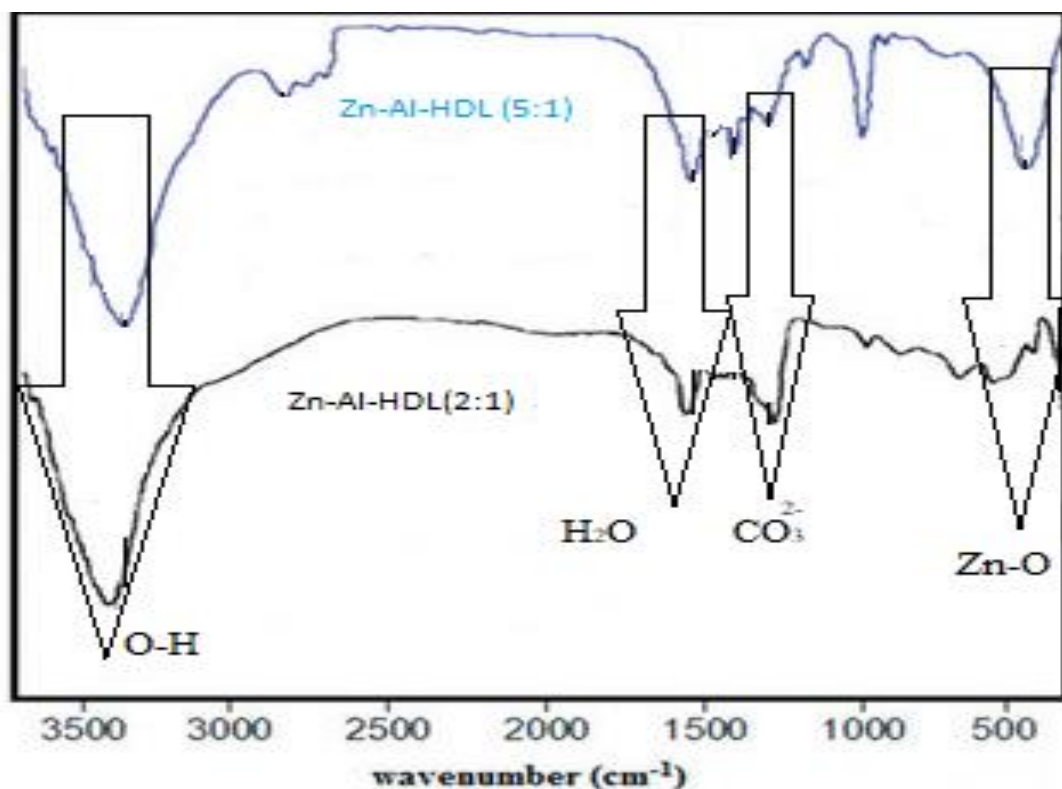


Figure 4.3 : le spectre infrarouge des matériaux : Zn-Al-HDL (2/1) et Zn-Al-HDL (5/1)

4.4 L'analyse thermogravimétrique

A l'examen de thermogramme ATG de HDL Mg-Al- CO_3 , nous pouvons remarquer que la perte en masse s'effectue en 3 étapes :

- La première étape : déshydratation, perte de masse qui se produit entre 20 °C et 350 °C, elle est due au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de chaque matériau, ainsi qu'à l'élimination de l'eau située dans l'espace interlamellaire.
- La deuxième étape, perte de masse qui se produit entre 350 °C et 450 °C, est attribuée à la déshydroxylation (perte des hydroxydes sous forme d'eau) se qui mène à la retrusion de la structure lamellaire ce qui facilite sa destruction.
- A une température supérieure à 450°C survient la dernière perte de masse qui correspond à la décarboxylation (dégagement des anions CO_3^{2-} sous forme CO_2) dont il résulte la destruction de la structure lamellaire et la formation des oxydes métalliques correspondants.

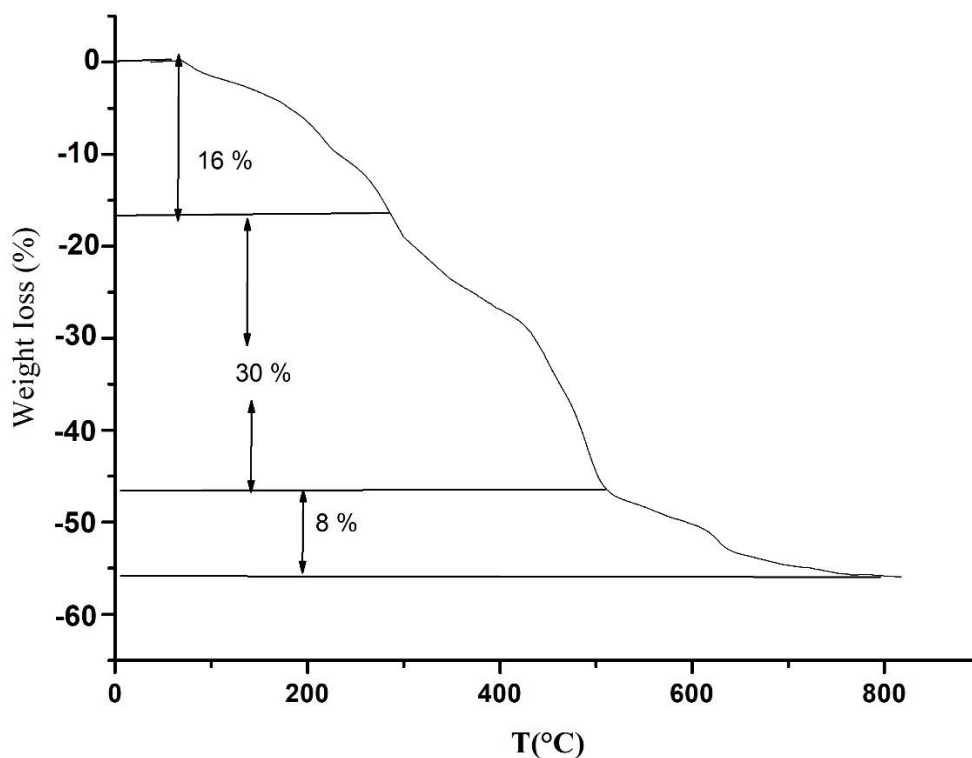


Figure 4.4 : Thermogramme de HDL Mg-Al-CO₃

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

5 CONCLUSION GENERALE

La synthèse des matériaux Zn-Al-HDLs à différents rapports molaires a été réalisée en utilisant la méthode de co-précipitation.

La caractérisation structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques : Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge (FTIR) et Analyse thermogravimétrique (ATG).

Les conclusions suivantes peuvent être obtenues de cette caractérisation :

- L'analyse DRX permet d'évaluer la cristallinité des composés, qui est meilleure quand les réflexions sont fines et intenses, ainsi que l'apparition des pics caractéristiques typique des HDLs (003), (006), (009), (110) et (113).
- L'analyse par FTIR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires caractéristiques des HDL, une bande vers 3464 cm^{-1} attribuée aux vibrations des hydroxyles dans les feuillets et hydroxydes d'eau interfeuillets et physisorbées, Une bande vers 1624 cm^{-1} correspond aux vibrations d'eau interstitielles δ (H_2O), Une bande vers 1350 cm^{-1} associé au vibration des CO_3^{2-} de l'espace interlamellaire, des bandes entre 400 cm^{-1} et 557 cm^{-1} sont attribuée aux vibrations M-O) et (O-M-O) ainsi qu'aux vibrations du réseau relatives aux hydroxydes métalliques (ZnO) des couches octaédriques. Le faible déplacement de la bande $\nu(\text{OH})$ entre 3400 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} pour Zn-Al-HDL (2/1) et Zn Al HDL (5/1) est attribué à la force de liaison hydrogène entre l'hydroxyde et l'anion interfoliaire qui change suivant la composition des feuillets.
- L'analyse thermique des différents matériaux synthétisés montre trois pertes de masse distinctes dans les intervalles de température dues à la déshydroxylation, l'évaporation de l'eau, l'élimination des carbonates et la formation des oxydes métalliques.

Le rapport molaire Zn/Al est ajustable entre 2 et 5 comme trouvé déjà dans la littérature et cité dans la partie bibliographique du manuscrit. Ces deux rapports donnent des phases cristallines cela est montré par l'existence des pics intenses et fines, mais le rapport 2 est le rapport optimal pour une bonne cristallisation de l'hydroxyde double lamellaire.

Référence

Bibliographique

LISTE DE REFERENCES

- 1 Brian Grégoire, Université de Lorraine, 2012.
- 2 V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. (Nova Science Publishers, 2001).
- 3 André De Roy, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **311** (1), 173 (1998).
- 4 Amine Louni and Mehdi Ammi, université de bouira, 2018.
- 5 Rachid Mostarih, 2006.
- 6 F Cavani, Ferruccio Trifiro, and A Vaccari, *Catalysis today* **11** (2), 173 (1991).
- 7 E Manasse, presented at the Proc Verb, 1915 (unpublished).
- 8 Rudolf Allmann, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24** (7), 972 (1968).
- 9 HFW Taylor, *Mineralogical Magazine* **39** (304), 377 (1973).
- 10 HFW Taylor, *Mineralogical Magazine* **37** (287), 338 (1969).
- 11 Katarina Cermelj, Kanittika Ruengkajorn, Jean-Charles Buffet, and Dermot O'Hare, *Journal of Energy Chemistry* **35**, 88 (2019).
- 12 Alexandra-Elisabeta Stamate, Octavian Dumitru Pavel, Rodica Zavoianu, and Ioan-Cezar Marcu, *Catalysts* **10** (1), 57 (2020).
- 13 Abderrahman HIRI, Khawla LITIM, and Ghania RADJI, Université Ahmed Draïa-Adrar, 2019.
- 14 EL Crepaldi and JB Valim, *Quimica Nova* **21** (3), 300 (1998).
- 15 Mohamed Amine Djebbi, 2017.
- 16 GW Brindley and S Kikkawa, *American Mineralogist* **64** (7-8), 836 (1979).
- 17 KHALID EL MALKI, Clermont-Ferrand 2, 1991.
- 18 Vicente Rives and María Angeles Ulibarri, *Coordination chemistry reviews* **181** (1), 61 (1999).
- 19 Fabrice Leroux and Christine Taviot-Guého, *Journal of Materials Chemistry* **15** (35-36), 3628 (2005).
- 20 A De Roy, C Forano, K El Malki, and JP Besse, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992), pp. 108.
- 21 Samra Amamra, 2018.
- 22 Stéphanie Vial, 2005.
- 23 MC Gastuche, G Brown, and MM Mortland, *Clay Minerals* **7** (2), 177 (1967).
- 24 Youwen You, Hongting Zhao, and George F Vance, *Applied Clay Science* **21** (5-6), 217 (2002).
- 25 Paulo C Pavan, Eduardo L Crepaldi, Gilmar de A Gomes, and João B Valim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **154** (3), 399 (1999).
- 26 Saju Daniel and Sabu Thomas, in *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites* (Elsevier, 2020), pp. 1.
- 27 Shigeo Miyata, *Clays and Clay Minerals* **23** (5), 369 (1975).
- 28 Sang Kyeong Yun, Vera RL Constantino, and Thomas J Pinnavaia, *Microporous Materials* **4** (1), 21 (1995).
- 29 Joseph W Boclair and Paul S Braterman, *Chemistry of Materials* **11** (2), 298 (1999).
- 30 David L Bish, *Bulletin de Mineralogie* **103** (2), 170 (1980).
- 31 Shadpour Mallakpour and Farbod Tabesh, in *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites* (Elsevier, 2020), pp. 103.
- 32 Xue Duan, Jun Lu, and David G Evans, in *Modern inorganic synthetic chemistry* (Elsevier, 2011), pp. 375.
- 33 HP Boehn, J Steinle, and C Vieweger, *Chem. Int. Ed. Engl* **16**, 265 (1977).
- 34 E Zhouri and A El Hajbi, presented at the Annales de Chimie Science des Matériaux, 1999 (unpublished).
- 35 Simon Carlino, *Solid State Ionics* **98** (1-2), 73 (1997).
- 36 Umberto Costantino, Fabio Marmottini, Morena Nocchetti, and Riccardo Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998** (10), 1439 (1998).

37 M Mohan Rao, B Ramachandra Reddy, M Jayalakshmi, V Swarna Jaya, and B Sridhar, *Materials Research Bulletin* **40** (2), 347 (2005).

38 Mariko Adachi-Pagano, Claude Forano, and Jean-Pierre Besse, *Journal of Materials Chemistry* **13** (8), 1988 (2003).

39 Makoto Ogawa and Shiho Asai, *Chemistry of materials* **12** (11), 3253 (2000).

40 L Indira, Mridula Dixit, and P Vishnu Kamath, *Journal of Power Sources* **52** (1), 93 (1994).

41 M Richetta, P Medaglia, A Mattoccia, A Varone, and R Pizzoferrato, *J. Mater. Sci. Eng* **6**, 2169 (2017).

42 T Lopez, P Bosch, E Ramos, R Gomez, O Novaro, D Acosta, and F Figueras, *Langmuir* **12** (1), 189 (1996).

43 Mihaela Jitianu, Maria Zaharescu, Marina Bălăsoiu, and Andrei Jitianu, *Journal of sol-gel science and technology* **26** (1-3), 217 (2003).

44 Kiyoharu Tadanaga, Akira Miyata, Daisuke Ando, Naoko Yamaguchi, and Masahiro Tatsumisago, *Journal of sol-gel science and technology* **62** (1), 111 (2012).

45 Xiaoxiao Guo, Fazhi Zhang, David G Evans, and Xue Duan, *Chemical Communications* **46** (29), 5197 (2010).

46 Jin-Ho Choy, Soo-Jin Choi, Jae-Min Oh, and Taeun Park, *Applied Clay Science* **36** (1-3), 122 (2007).

47 Akira Ookubo, Kenta Ooi, and Hiromu Hayashi, *Journal of pharmaceutical sciences* **81** (11), 1139 (1992).

48 L Mohanambe and S Vasudevan, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (32), 15651 (2005).

49 Margarita del Arco, Sonia Gutiérrez, Cristina Martín, Vicente Rives, and Joao Rocha, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (11), 3954 (2004).

50 P Grübel, KR Bhaskar, DR Cave, P Garik, HE Stanley, and JT Lamont, *Alimentary pharmacology & therapeutics* **11** (1), 139 (1997).

51 Hirokazu Nakayama, Koji Takeshita, and Mitsutomo Tsuhako, *Journal of pharmaceutical sciences* **92** (12), 2419 (2003).

52 Seo-Young Kwak, Yong-Joo Jeong, Jong-Sang Park, and Jin-Ho Choy, *Solid State Ionics* **151** (1-4), 229 (2002).

53 Christine Mousty, *Analytical and bioanalytical chemistry* **396** (1), 315 (2010).

54 Huanshun Yin, Yunlei Zhou, Lin Cui, Xianggang Liu, Shiyun Ai, and Lusheng Zhu, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (1), 167 (2011).

55 RS Jayashree and P Vishnu Kamath, *Journal of power sources* **107** (1), 120 (2002).

56 Pierre Vialat, Fabrice Leroux, and Christine Mousty, *Journal of Solid State Electrochemistry* **19** (7), 1975 (2015).

57 Christine Mousty, Sandrine Therias, Claude Forano, and Jean-Pierre Besse, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **374** (1-2), 63 (1994).

58 M Colombari, B Ballarin, I Carpani, L Guadagnini, A Mignani, E Scavetta, and D Tonelli, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* **19** (22), 2321 (2007).

59 Mingfei Shao, Jingbin Han, Wenying Shi, Min Wei, and Xue Duan, *Electrochemistry communications* **12** (8), 1077 (2010).

60 Jingbin Han, Xiangyu Xu, Xiuying Rao, Min Wei, David G Evans, and Xue Duan, *Journal of Materials Chemistry* **21** (7), 2126 (2011).

61 Seo-Young Kwak, Waltraud M Kriven, Matthew A Wallig, and Jin-Ho Choy, *Biomaterials* **25** (28), 5995 (2004).

62 Jin-Ho Choy, Seo-Young Kwak, Yong-Joo Jeong, and Jong-Sang Park, *Angewandte Chemie International Edition* **39** (22), 4041 (2000).

63 Jin-Ho Choy, Seo-Young Kwak, Jong-Sang Park, Yong-Joo Jeong, and Josik Portier, *Journal of the American Chemical Society* **121** (6), 1399 (1999).

64 Lingling Ren, Jing He, Shichao Zhang, DG Evans, and Xue Duan, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **18** (1-3), 3 (2002).

65 S Vial, V Prevot, F Leroux, and C Forano, *Microporous and Mesoporous Materials* **107** (1-2),
190 (2008).

66 Shuangling Chen, Zhi Ping Xu, Qian Zhang, GQ Max Lu, Zheng Ping Hao, and Shaomin Liu,
Separation and purification technology **67** (2), 194 (2009).

67 Márcio José dos Reis, Fabiano Silvério, Jairo Tronto, and João Barros Valim, *Journal of*
Physics and Chemistry of Solids **65** (2-3), 487 (2004).

68 Eduardo L Crepaldi, Jairo Tronto, Lucelena P Cardoso, and Joao B Valim, *Colloids and*
Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **211** (2-3), 103 (2002).

69 J Inacio, C Taviot-Gueho, C Forano, and JP Besse, *Applied Clay Science* **18** (5-6), 255 (2001).

70 F Bruna, I Pavlovic, R Celis, C Barriga, J Cornejo, and MA Ulibarri, *Applied Clay Science* **42** (1-
2), 194 (2008).

71 Abraham Clearfield, *Chemical Reviews* **88** (1), 125 (1988).

72 Shigeo Miyata, *Clays and Clay minerals* **31** (4), 305 (1983).

73 Emmanuel D Dimotakis and Thomas J Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* **29** (13), 2393 (1990).

74 L Châtelet, JY Bottero, J Yvon, and A Bouchelaghem, *Colloids and Surfaces A:*
Physicochemical and Engineering Aspects **111** (3), 167 (1996).

75 Vera RL Constantino and Thomas J Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* **34** (4), 883 (1995).

76 NK Lazaridis, *Water, Air, and Soil Pollution* **146** (1-4), 127 (2003).

77 Yi Lu, Bin Jiang, Liang Fang, Faling Ling, Jiemei Gao, Fang Wu, and Xihua Zhang, *Chemosphere*
152, 415 (2016).

78 Fernando Pereira de Sá, Beatriz Nogueira Cunha, and Liliane Magalhães Nunes, *Chemical*
Engineering Journal **215**, 122 (2013).

79 A Vaccari, *Applied Clay Science* **14** (4), 161 (1999).

80 Shu Huang, Xi Cen, Hong Zhu, Zhe Yang, Yang Yang, Weng Weei Tjiu, and Tianxi Liu,
Materials Chemistry and Physics **130** (3), 890 (2011).

81 Jean-Charles Buffet, Zoë R Turner, Robert T Cooper, and Dermot O'Hare, *Polymer Chemistry*
6 (13), 2493 (2015).

82 Fu-An He and Li-Ming Zhang, *Composites science and technology* **67** (15-16), 3226 (2007).

83 Yurij V Kissin, *Isospecific Polymerization of Olefins: With Heterogeneous Ziegler-Natta*
Catalysts. (Springer Science & Business Media, 2012).

84 J Pasel, P Käßner, B Montanari, M Gazzano, A Vaccari, W Makowski, T Lojewski, Roman
Dziembaj, and H Papp, *Applied Catalysis B: Environmental* **18** (3-4), 199 (1998).

85 JM López Nieto, A Dejoz, and MI Vazquez, *Applied Catalysis A: General* **132** (1), 41 (1995).

86 P Dinka, K Prandová, and M Hronec, *Applied clay science* **13** (5-6), 467 (1998).

87 Rodrigo Botan and Sabrina de Bona Sartor, *Layered Double Hydroxide Polymer*
Nanocomposites, 205 (2019).

88 AM Glazer, *Crystallography reviews* **19** (3), 117 (2013).

89 John R Helliwell, *Crystallography reviews* **19** (3), 108 (2013).

90 Yang Leng, *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic*
methods. (John Wiley & Sons, 2009).

91 Adeline Tatangelo, 2006.

92 Rodrigo Botan and Sabrina de Bona Sartor, in *Layered Double Hydroxide Polymer*
Nanocomposites (Elsevier, 2020), pp. 205.

93 Marie-Josée Binette, *Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates*
lamellaires. (University of Ottawa (Canada), 2000).

94 Karfa Traore, Limoges, 2003.

95 William Herschel, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (90), 284 (1800).

96 Barbara Stuart, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2000).

97 Jerome J Workman Jr, *Applied Spectroscopy Reviews* **31** (3), 251 (1996).

98 Brian C Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. (CRC press, 2011).

99 SZ Lewin, *Journal of Chemical Education* **39** (8), A575 (1962).

100 G Urbain and Ch Boulanger, *Compt. rend* **154**, 347 (1912).

- 101 W Nernst and EH Riesenfeld, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **36** (2), 2086 (1903).
- 102 Otto Brill, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **45** (1), 275 (1905).
- 103 Claude Rocchiccioli, *Microchimica Acta* **50** (6), 1017 (1962).
- 104 Clement Duval, (1963).
- 105 Saul Gordon and Clement Campbell, *Analytical Chemistry* **32** (5), 271 (1960).
- 106 JP Redfern, London: Stanton Instruments Ltd (1967).
- 107 EL Simons and AE Newkirk, *Talanta* **11** (3), 549 (1964).
- 108 Michael T Klein and Preetinder S Virk, (1981).
- 109 AW Coats and JP Redfern, *Analyst* **88** (1053), 906 (1963).
- 110 حياة and الاسود, (2017).
- 111 BOUKHALFA nadia, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1 UFAS(ALGERIE) (2014).
- 112 Azzam Faour, 2012.
- 113 AOUDJIT Farid, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES (2019).
- 114 Xiang Cheng, Xinrui Huang, Xingzu Wang, and Dezhi Sun, *Journal of Hazardous Materials* **177** (1-3), 516 (2010).
- 115 J Theo Kloprogge, David Wharton, Leisel Hickey, and Ray L Frost, *American Mineralogist* **87** (5-6), 623 (2002).
- 116 Nawal Drici, 2015.

العنوان: دراسة هيكلية لتأثير تغير النسب المولية M^{II}/M^{III} على بنية HDL
الملخص

تقدم هذه الأطروحة عملاً مفصلاً ودراسة هيكلية للهيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة [Zn-Al]. الهدف الرئيسي من هذه المساهمة يكمن في دراسة تأثير النسبة المولية M^{II}/M^{III} على بنية Zn Al HDL، وقد تم تخصيص الجزء الأول لصنع Zn Al HDL بنسب مولارية مختلفة $M^{II}/M^{III}=2$ ، $M^{II}/M^{III}=5$ بطريقة الترسيب المشترك. تم استخدام تقنيات تحليل مختلفة مثل DRX و FTIR و ATG للتأكد من بنية هيدروكسيدات الصفائح المزدوجة من نوع Zn Al HDL. النتائج المتحصل عليها بواسطة DRX تظهر وجود انعكاسات مختلفة تميز المراحل البلورية لـ HDL. يؤكد التحليل الطيفي FTIR نتائج DRX من خلال ظهور نطاقات مختلفة تميز مواد HDL، وقد تم أيضاً استخدام ATG لدراسة الاستقرار الحراري لمادة HDL.

الكلمات المفتاحية: HDL، M^{II}/M^{III} .

Titre : L'étude structurale de l'effet du changement de rapport molaire sur la structure de HDL

Résumé

Ce mémoire présente un travail d'élaboration et une étude structurale des phases Hydroxydes doubles Lamellaire [Zn-Al]. L'objectif principal de cette contribution réside dans l'étude de l'influence du rapport molaire M^{II}/M^{III} sur la structure de Zn Al HDL, la première partie a été consacré à la synthèse de Zn Al HDL par différents rapport molaires $M^{II}/M^{III}=2$, $M^{II}/M^{III}=5$ par la méthode de co-précipitation. Différentes techniques d'analyses tel que DRX, FTIR et ATG ont été utilisé pour la caractérisation des hydroxydes double lamellaire de type Zn Al HDL. D'après les résultats obtenus par DRX montrent la présence des différentes réflexions caractérisant les phases cristallines des HDL. La spectroscopie FTIR confirme le résultat de la DRX par l'apparition de différentes bandes identifiant les matériaux HDL, l'ATG a été utilisé pour étudier la stabilité thermique du matériau HDL.

Mots clés : HDL, M^{II}/M^{III} .

Title: Structural study of the effect of molar ratio change on the LDH structure

Abstract

This thesis presents a work of elaboration and a structural study of the Double Lamellar Hydroxide [Zn-Al] phases. The main objective of this contribution lies in the study of the influence of the molar ratio M^{II}/M^{III} on the structure of Zn Al LDH. The first part was devoted to the synthesis of Zn Al LDH by different molar ratios $M^{II}/M^{III}=2$, $M^{II}/M^{III}=5$ by the co-precipitation method. Different analysis techniques such as XRD, FTIR and TGA were used for the characterization of Zn Al LDH type double lamellar hydroxides. Results obtained by XRD show the presence of different reflections characterizing the crystalline phases of LDH. FTIR spectroscopy confirms the result of XRD by the appearance of different bands identifying the LDH materials, TGA was used to study the thermal stability of the LDH material.

Keywords: LDH, M^{II}/M^{III} .