

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences
Département de Chimie
Spécialité : chimie inorganique

MEMOIRE

Aouadji Seddik

Tabti senouci

En vue de l'obtention du
Diplôme de Master en Chimie

T H E M E

*Effet de rapport Fe/Al sur les propriétés
structurale de HDLs*

Soutenu le 09 /09/2020 Devant le Jury composé de :

- **Mr M. Boudinar** **Président** **Maitre des conférences -A- à l'université de Saida**
- **M^{me} F. Zaoui** **Examinatrice** **Maitre des conférences -A- à l'université de Saida**
- **Mr M. Adjdir** **Encadreur** **Maitre des conférences-A- à l'université de Saida**

Année Universitaire 2019 /2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

A decorative floral element with intricate patterns, resembling a stylized flower or branch, is positioned to the left of the calligraphic text.



Remerciements

on tiens à remercier tout d'abord notre Dieu qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au niveau de laboratoire de chimie du département de chimie industrielle de l'université de Saïda.

Nous sommes très sensible à nos reconnaissance à Monsieur M. Adjdir maitre de conférences-A-à l'université de Saïda à qui, de nous avoir dirigé ce travaille et de nous avoir initié à la recherche. Je le remercie vivement pour ses spéciaux conseils, pour les remarques objectives qu'il n'a cessés de nous apporté ainsi que pour les moyens qu'il a mis à notre disposition durant la formation.

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur M. Boudinar pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Nos respectueux remerciements à Mme F. Zaoui qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette travaille...

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à tous les enseignants qu'ont contribués dans cette formation.

Que nos amies et nos camarades qui nous accompagnons durant cette période trouvent ici notre profonde reconnaissance et nos remerciements les plus sincères de nous avoir soutenu et supporté.

Nous remercions profondément tous les personnes qui nous ont aidés à finaliser se travaille :

Les Enseignants : mme ramdani et bendjaloule marieme et Monsieur laboukhe et Monsieur kaid

Les Chercheurs : abdelkader kaddache, Tabti Alia et bouchikhi noria ,oussama zaoui et hanane ziani .

Les Techniciens ; mme soumia et laboukhe badra , farouk. hmed , rachide .



Dédicaces



JE DÉDIÉ CE MODESTE TRAVAIL

À MES CHERS PARENTS

À MON CHER ÉPOUX

À MES FRÈRES ET SŒURS À MA FAMILLE

À TOUS MES AMIS ET PROCHES

TABTI SENOUCI



Dédicaces



JE DÉDIÉ CE MODESTE TRAVAIL

À MES TRÈS CHERS PARENTS

À MA BELLE FAMILLE

À MES FRÈRES ET MA SŒUR

À TOUTS CE QUI M'AIME ET QUE J'AIME AUSSI

Aouadji Seddik

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Fig. I .1	Représentation schématique de la structure de HDL.	05
Fig. I .2	Représentation schématique de la Composition des feuilletts de HDL.	06
Fig. I .3	Représentation schématique de la Composition de l'espace inter foliaire de HDL.	07
Fig. I .4	Schéma représentant la propriété d'effet mémoire.[09
Fig. I .5	représente Influence de la nature des anions	11
Fig. I .6	représentation Schématiquement des méthodes de synthèse les plus utilisées	12
Fig. I.7	Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires	14
Fig. I.8	Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif.	18
Fig. I.9	différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL	21

Fig. II. 1	Le principe de la DRX	22
Fig. II. 2	Spectre expérimental de diffraction d'un Mg-Al- HDL	23
Fig. II. 3	Principe de la loi de Wulff-Bragg	23
Fig. II. 4	La maille hexagonale d'un HDL	24
Fig. II. 5	représente l'appareil de DRX	25
Fig. II. 6	Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge	27
Fig. II. 7	Spectromètre infrarouge (IR).	28
Fig. II. 8	Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption	30
Fig. II.9	Classification des hystérèses d'adsorption/désorption	30
Fig. II.10	appareil d'analyse ATG	32
Fig.III.1	synthèse de -HDL	35
Fig.III.2	Montage avec reflux pour la synthèse	36
Fig. IV.1	Diffraction des rayons X de rapport molaire Fe _{0.1} -Al _{0.1} .	41
Fig. IV. 2	Diffraction des rayons X de rapport molaire Fe _{0.15} -Al _{0.05} .	42

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau. I. 1.	Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs	11
Tableau. II. 2.	Principaux bandes d'un HDL dans le spectre IR	28
Tableau. III. 3	les rapports de HDL.	36
Tableau IV. 1	Les différents paramètres de maille calculus	41

Abréviations

IUPAC: Union International de Chimie Pure et Appliquée.

HDL: hydroxydes doubles lamellaires

CEA : capacité d'échange anionique

K α : la longueur d'onde du cuivre

ATR: Attenuated Total Reflectance

KBr: Le Bromure de Potassium

ZFC: Zero Field Cooled

FC: Field Cooled

d₁₀₀ : Distance inter réticulaire.

a : Paramètre de maille.

DRX: Diffraction des rayons X.

BET: Brunauer-Emmet-Teller Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

«B»: la point d'inflexion

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.1.1. Historique.....

I.1.2. Définition.....

I.2. Structure de HDL.....

I.2.1. Composition des feuillets

I.2.2. Composition de l'espace interfoliaire.....

I.3. Les propriétés des HDL.....

I.3.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

I.3.2. Porosité et surface spécifique

I.3.3. Effet mémoire.....

I.3.4. Le taux de substitution X.....

I.4. Influence des conditions de synthèse.....

I.4.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+}).....

I.4.2. Influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}

I.4.3. Influence de la nature des anions.....

I.5. Méthode de synthèse

a. Coprécipitation

b. échange anionique.....

c. Reconstruction

d. la méthode de l'urée.....

e. Traitement post- synthèse

I.6. Applications des HDL.....

a- Précurseurs de catalyseurs.....

b- Applications Environnementales.....

c- Applications médicales

d- Applications cosmétiques

- e- *Echangeur anionique et adsorbant*.....
- f- *Applications diverses*.....
- h. *Application pharmaceutique*.....
- g- *Applications antibactériennes*.....
 - g.2. Généralités sur les bactéries
 - g.2.1. Les bactéries à Gram (+)
 - g.2.2. Les bactéries à Gram (-)
 - a) *Escherichia coli*
 - b) *Staphylococcus aureus*.....
- k. *Autres applications*
- I.7. *Greffage*
- I.8. *Méthodes usuelles de caractérisations des HDL*.....

Chapitre II : Technique d'analyse

- II.1. *Introduction*
- II.2. *Diffraction des rayons X (DRX)*.....
 - II.2.1. *Définition*
 - II.2.2. *Principe*
 - II.2.3. *Conditions d'analyse*
 - II.2.4. *loi de Bragg*.....
 - II.2.5. *paramètre cristallographie*
 - II.2.6. *crystallinité*.....
- II.3. *La spectroscopie Infrarouge*
- II.3.1. *définition*
- II.3.2. *Principe*
- II.3.3. *les principes bande d'un HDL dans le spectre IR*
- II.4. *N₂-Adsorption-désorption (BET)*.....
 - II.4.1. *Principe*
 - II.4.2. *Mesure de surface spécifique*.....
- II.5. *Analyse thermogravimétrique (ATG)*.....

Chapitre III : Partie Expérimentale

III. 1. Introduction.....

III. 2. Réactifs et matériaux utilisé.....

III. 3. Synthèse de Mg-Fe-Al-HDL

III.4.Diagramme de la synthèse de Mg-Fe-AL_HDL

Chapitre IV : Résultat & discussion

VI.2. Diffraction des rayons X des Mg-Fe-Al-HDL nanocomposite.....

Conclusion Générale

Conclusion



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1920 [1, 2].

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) connus aussi sous le nom les hydrotalcite ou Les argiles anioniques grâce à leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse, la séparation et la médecine.

Grâce à leur différentes propriétés, les hydroxydes doubles lamellaires (notés HDL) ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelque années.

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent dans une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxydes, faible pour la cohésion des feuillets entre eux.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganique qu'organique, qui joue un rôle très important dans leurs propriétés et leurs réactivités.

Objectif de notre travail est l'optimisation de l'influence de rapport molaire Fe/Al sur la structure des hydroxydes doubles lamellaires et l'effet de ce dernier sur la cristallinité de notre matériaux. Premièrement on fait la synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDL avec deux rapports molaire $Fe_{0.1}.Al_{0.1}$ et $Fe_{0.15}.Al_{0.05}$ par la méthode de co.précipitation

Ce manuscrit est structure en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les propriétés structurales des HDLs, la composition de leurs feuillets, les différentes méthodes des synthèses et les domaines d'applications des HDLs.

Le deuxième chapitre s'articule sur les méthodes d'analyses (DRX, IR,) qui sont utilisé pour la caractérisation de nos matériaux.

Le troisième chapitre ou le chapitre expérimental est destiné à la synthèse Des hydrotalcite Mg-Fe-Al-HDL avec deux rapports molaire $Fe_{0.1}.Al_{0.1}$ et $Fe_{0.15}.Al_{0.05}$ par la méthode de co.précipitation.

Le chapitre quatre est destiné à la discussion des résultats de techniques de caractérisation DRX .



Etude bibliographique

I.1. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.1.1. Historique

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [1, 2]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [3].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [4].

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse

I.1.2. Définition

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) connus aussi sous le nom les hydrotalcite ou Les argiles anioniques grâce à leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse, la séparation et la médecine. Ces hydroxydes ont une formule générale $M_{3-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2 A_x.nH_2O$, où $M^{2+}=Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, etc.$, $M^{3+}=Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, etc.$, and $A=3/2(CO_3^{2-}), Cl^-, OH^-, etc.$ Du point de vue structurel.

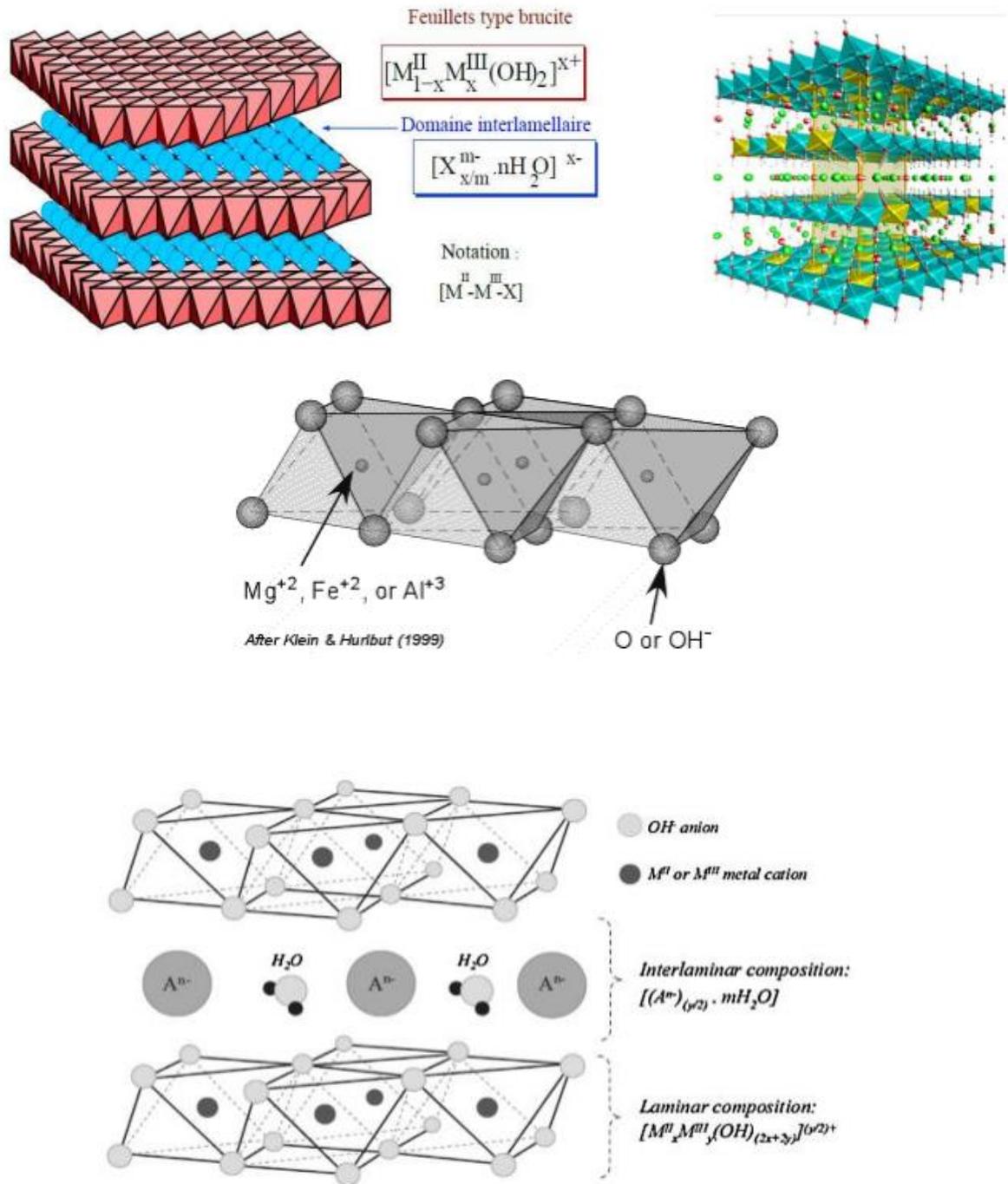


Figure. I.1: Représentation schématique de la structure de HDL.

I.2. Structure de HDL

La formule générale d'un HDL est: $[M^{II}1-x M^{III} (OH)_2]^{x+} [X^{m-x/m- n H_2O}]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents tel que (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) et trivalents tel que (Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Fe^{3+}) et X représente l'anion assurant la neutralité de l'édifice de charge. Dans la **figure I.1** nous donnons un schéma de la structure des HDLs

I.2.1.Composition des feuillets :nature de M^{II}/M^{III}

Les cations tel que Mg et Al sont les plus couramment utilisé dans la synthèse deshydrotaalcites (HDLs), cependant d'autre éléments peuvent s'accommoder pour former les feuillets des HDLs comme les cations divalent: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et les cations trivalent: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, etc....

Il est aussi possible de jouer sur le contre ion des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire $R= M^{II}/M^{III}$.

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets hydrotaalcites des HDLs est généralement hétérogène. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique qui interdit le contact $M^{III}-M^{III}$ et chaquecation M^{III} est entouré par sixcations M^{II} . Cette répartition conduit à un ordre à longue distance pour un rapport $M^{II}/M^{III} = 2$ et à un ordre local pour les autres rapports.

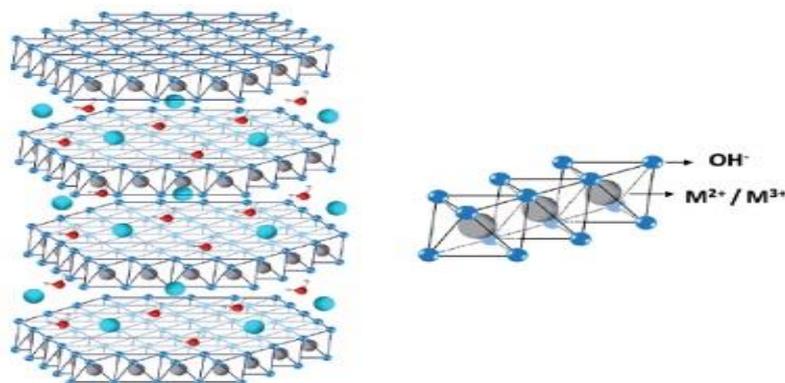


Figure. I.2:Représentation schématique de la Composition des feuillets de HDL.

I.2.2. Composition de l'espace inter foliaire :

Le domaine inter lamellaire est constitué d'anions qui jouent le rôle de compensateur de charges ainsi que de molécules d'eau. Généralement, cette région est décrite comme désordonnée. En effet, les interactions entre les différentes espèces constituant le domaine interlamellaire sont des liaisons faibles, de type électrostatique, liaison hydrogène ou de Van der Waals qui favorisent la mobilité des espèces intercalées.

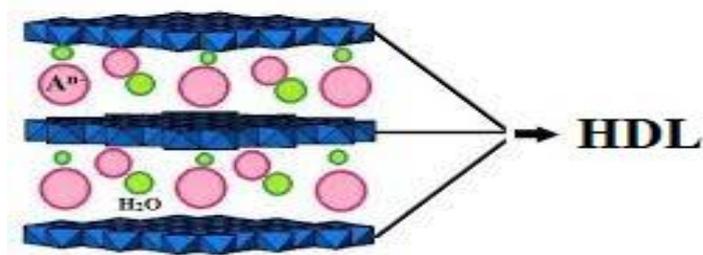


Figure. I.3: Représentation schématique de la Composition de l'espace inter foliaire de HDL.

I .3.Les propriétés des LDHs :

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un HDL de façon la plus complète possible.

I .3.1.Capacité d'échange anionique (CEA) :

On caractérise alors chaque HDL par sa (capacité d'échange anionique CEA) définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles anionique.

Les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique à cause de leurs structures particulières. [5] les HDLs possèdent une grande capacité d'échange entre 2 et 5 mmol/g

I.3.2.Porosité et surface spécifique :

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leurs potentielles applications surtout comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDLs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcines, en littérature, varient entre 50 – 80 m² /g alors qu'elles dépassent 200 m² /g pour les phases calcines[6] .

I.3.3.Effet mémoire :

L'effet mémoire est la capacité de régénérer sa structure en adsorbant les anions solution aqueuse, pour neutraliser la structure lamellaire, après traitement thermique. Le HDL est calciné, à environ 450 ° C de dés hydroxylation et de décomposition anionique former une phase oxyde-hydroxyde. Lors de la réhydratation de ce matériau dans une certaine solution aqueuse, la structure d'origine est récupérée et un certain nombre d'anions sont intercalés pour maintenir la électro neutralité de la structure (**figure I.4**). Cette reconstruction peut avoir lieu par contact avec une solution ou même en exposant le précurseur calciné au CO₂ atmosphérique, où intercalent les ions carbonate. Cependant, cet effet dépend directement de la température à la quelle des températures supérieures à la formation des spinelles rendent la régénération effet de mémoire.

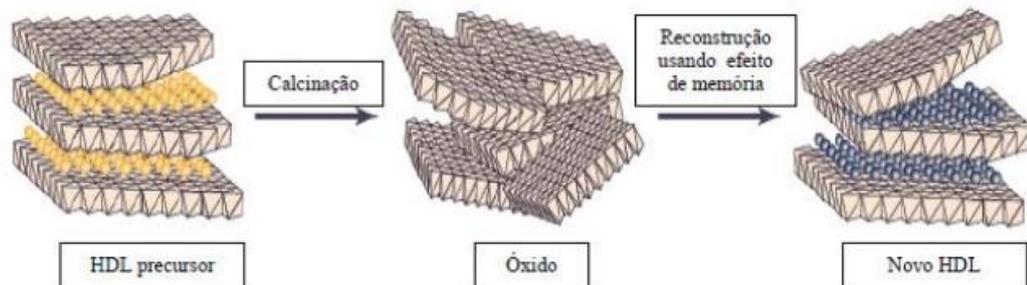


Figure I.4: Schéma représentant la propriété d'effet mémoire.[7]

L'une des limites de la méthode est le contact avec l'air, car la structure lamellaire peut être régénéré par intercalation de carbonates par la présence de CO₂ dans l'atmosphère ou par simple contact avec l'eau entraînant l'intercalation des hydroxydes .

1.3.4. Le taux de substitution X

Représente une partie de cations trivalents substitués dans les couches d'hydroxydes. elle est définie par le rapport suivant: $X = \frac{n(M^{III})}{n(M^{II} + M^{III})}$. Dans les minéraux naturels d'hydrotalcite, le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche de 3 et la valeur de x soit comprise entre 0,10 et 0,5 [8] , mais pour des valeurs de X comprises entre 0,2 et 0,35 on peut obtenir une structure pure, les deux véhicules ont des structures différentes[9]

I .4. Les Influences des conditions de synthèse

La structure des argiles anioniques, est souvent influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer.

I .4.1. Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+}) :

L'obtention de l'hydrotalcite pure nécessite un choix judicieux du couple métallique (M^{2+} - M^{3+}). D'après les résultats de la bibliographie [10], on peut remarquer que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de l'argile anionique comme pour le cas des métaux de transition (Co^{2+} - Cr^{3+}) et (Ni^{2+} , Cr^{3+}), où le produit synthétisé est sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde[11].

I .4.2. Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} :

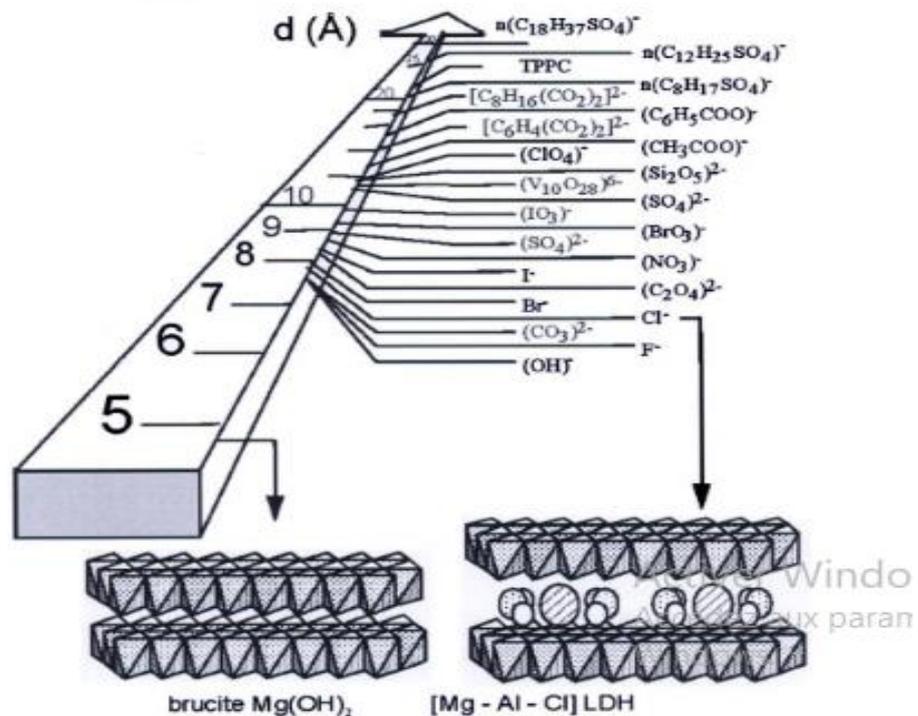
Plusieurs études bibliographique montrent que la synthèse des hydroxydes double lamellaire dépend aussi du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} du mélange réactionnel [12].

En effet, pour un même système, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire M^{2+}/M^{3+} compris entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+}/Al^{3+} et Mg^{2+}/Fe^{3+} . Le **Tableau. I .1**, résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices. En de hors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrotalcite.

Tableau. I.1 Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs

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]	$2.0 \leq R \leq 3.0$

I .4. 3. Influence de la nature des anions



la figure I-5 : représente Influence de la nature des anions.

I.5.Méthodes de synthèse :

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et Schématiquement représentées sur **la figure I-6**.

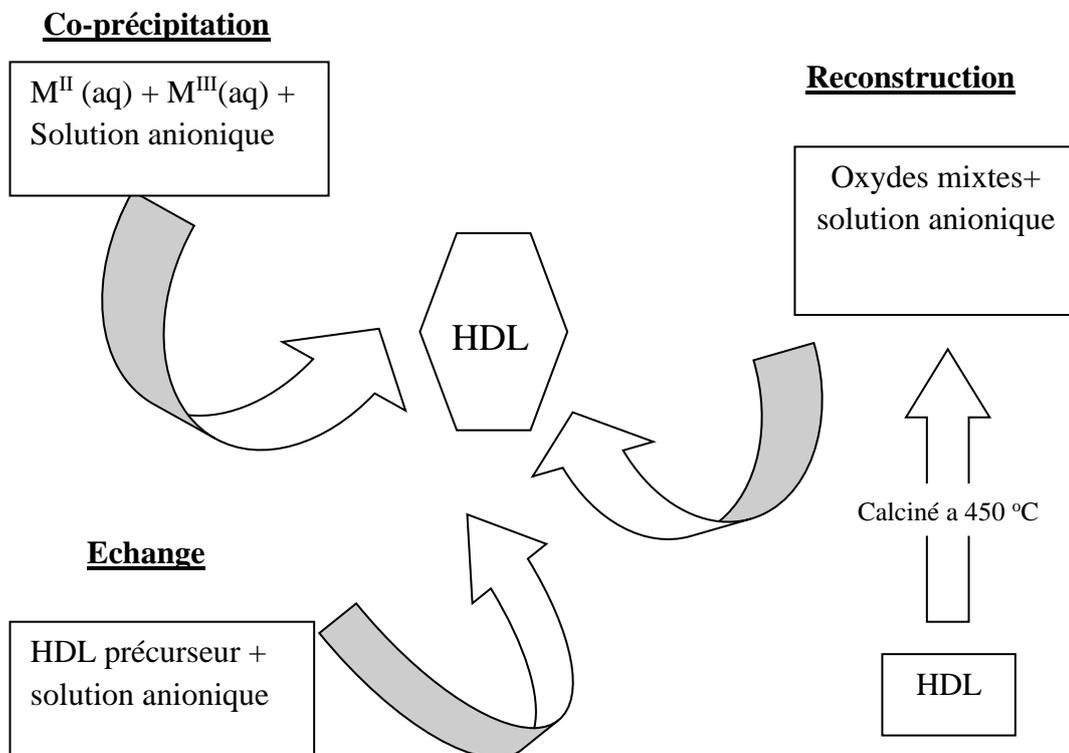


Figure I.6 : représentation Schématiquement des méthodes de synthèse les plus utilisées[13].

a_Coprécipitation :

C'est la méthode la plus simple et la plus largement utilisée pour préparer des hydroxydes de lamellaire. Cela nous permet d'obtenir superbement les HDLs d'une variété de cations et d'anions dans les publications et les interstitiels [14]. Cela implique la précipitation simultanée de cations métalliques. En ajoutant un type basique à une solution de sels de chlorure divalent, trivalent ou de nitrate, des rapports adéquats dans un réacteur contenant de l'eau [15]. Cependant, certaines phases HDLs ne peuvent être obtenues par Co-précipitation; à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se réalise alors par d'autres méthodes, tel que la réaction d'échange anionique [16].

a.1_Co-précipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant 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. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée. L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [17] : $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ ->Ila forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous

b.2_Co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples [18].

La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

b-Echange anionique :

L'échange anionique est un mécanisme topo tactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL. D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [19].

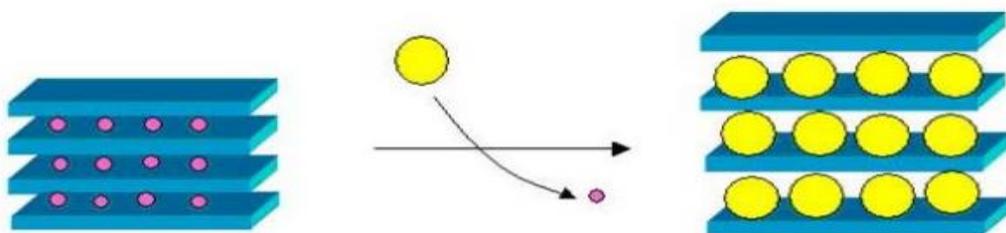


Figure. I.7: Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

c-Reconstruction :

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont

généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. 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 [20-21].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [22-23].

d- la méthode de l'urée

Cette méthode consiste à utiliser l'urée comme agent précipitant des solutions métalliques homogènes. L'urée est une base faible de Bronsted ($pK_b=13.8$), très soluble dans l'eau, son hydrolyse peut être facilement contrôlée par le contrôle de la température de la réaction [24]

e_Traitement post-synthèse :

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL.

Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène.

I.6. Différentes applications des HDL :

a_ Précurseurs en catalyse :

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (300-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. [25] .

b_ Applications environnementales :

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (CEA) [26]. Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux .

c_ Applications médicales :

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [27].

d_ Applications cosmétiques :

la forte capacité d'adsorption peut être utilisée pour encapsuler la peau sensible de coloration. Alors que la capacité d'échange anionique peut être utile de fournir de substances défensives actives anti-rides et régénérer la peau.

e_Echangeurs anionique et adsorbants

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés comme adsorbant pour piéger polluants organiques ou inorganiques, en raison de leurs capacités d'échange[28].

f_Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite ont également des propriétés physiques très intéressantes qui sont également exploitées dans divers domaines. Par exemple, il peut être utilisé comme matériau de remplissage dans le PVC pour augmenter la résistance de ces matériaux à la température [29].

h.Application pharmaceutique

Les applications des HDLs reposent essentiellement sur les propriétés d'échange anionique. En effet les (HDLs) peuvent intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement tels que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés, ainsi que d'autres biomolécules actifs tels que les anti-inflammatoires qui après intercalation et stockage dans les (HDLs) pourrait être libérés progressivement dans le corps humain afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers[30].

g.1. Applications antibactérienne

Durant ces dernières années, la synthèse des matériaux avec une activité antibactérienne a apporté un grand intérêt pour des chercheurs en raison du souci mondial concernant la santé publique [31]. Le développement et l'amélioration les HdLs avec la capacité d'inhiber la croissance microbienne ont été d'un grand intérêt dans les domaines biologiques et technologiques . Plusieurs travaux ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent d'importants avantages par rapport aux agents organiques [32].

g.2. Généralités sur les bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes. Ce sont les êtres vivants les plus vieux et les plus abondants sur la Terre. On peut les trouver dans l'eau, dans l'air, et notamment dans les sols. Ils existent sous deux formes : une forme allongée dite bacille ou

une forme ronde dite cocci. Les cellules bactériennes sont entourées par une paroi. Cette paroi cellulaire représente une caractéristique très importante qui permet de diviser les bactéries en deux groupes, en se basant sur la différence de la structure et de la composition moléculaire de cette paroi, grâce à la coloration de Gram (**Figure I. 8**). On distingue :

g.2.1. Les bactéries à Gram (+) : leur paroi sont composées essentiellement d'un peptidoglycane épais (ou muréine). Elle est traversée par des acides téichoïques et lipotéichoïques. (ex : **Staphylococcus aureus**)

g.2.2. Les bactéries à Gram (-) : leur paroi possède un peptidoglycane fin localisé au-dessous d'une bicouche lipidique surmontée par des lipopolysaccharides. (ex : **Escherichia coli**).

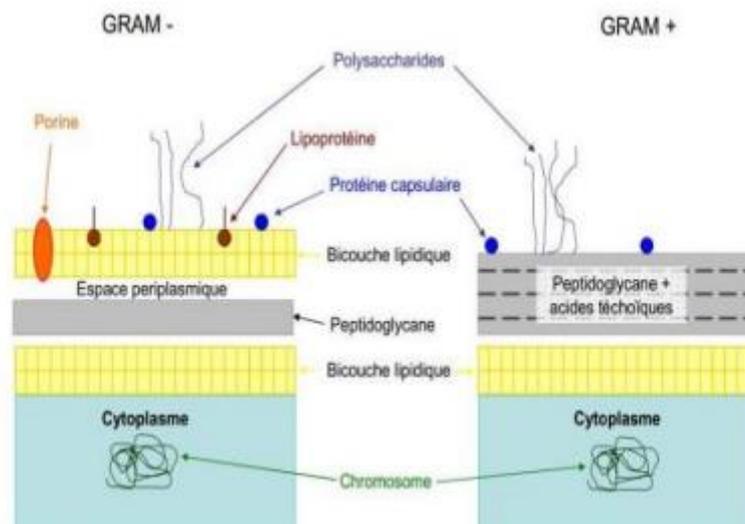


Figure. I. 8. Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif.

c) **Staphylococcus aureus**

Ce sont des cocci Gram positif appartenant à la famille des Micrococcaceæ avec un diamètre de 0,5 à 1,5 μm , de forme non sporulée qui tendent à se grouper en paires et en petites chaînes et habituellement non capsulée ou possédant des capsules limitées. Elles sont anaérobies facultatives. *Staphylococcus aureus* représente l'agent commun des infections postopératoires de blessures, endocardite aiguë et intoxication alimentaire [33].

d) Escherichia coli

C'est une bactérie à Gram négatif, commensal du tube digestif de l'homme et de l'animal et qui appartient à la famille des Entérobactéries. Elle est de forme non sporulée, de type aérobie facultative et généralement mobile grâce aux flagelles.

Sa longueur varie de 2 à 6 μm alors que sa largeur est de 1,1 à 1,5 μm . E. coli représente la bactérie la plus impliquée dans les infections aiguës de l'appareil urinaire, elle provoque également les diarrhées d'été, diarrhée infantile et les intoxications alimentaires [34].

k. Autres applications

Les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi appliquées depuis longtemps— utilisés comme agents anti-inflammatoires [35] et ils ont été également. Aussi pour la biochimie ils ont utilisés pour l'incorporation des molécules—envisagés pour la fixation des ions phosphate .

biologiques telles que l'ADN [5736], l'adénosine triphosphate (ATP) . les acides aminés ou les enzymes et les vitamines dans les hydroxydes doubles lamellaires a suscité une attention croissante ces dernières années [6037].

Pour l'Applications en électrochimie les performances de l'hydroxyde de— nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins,

il a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn[6138],

I.7. Greffage

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisies pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéro atomes (N, P, S, ...) dans des polymères est susceptible de modifier notablement leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques.

Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels. L'obtention d'un polymère modifié peut se faire soit par réaction entre le polymère et la molécule active, soit par la fonctionnalisation du monomère initial puis polymérisation de ce nouveau monomère.

La première méthode est simple et plus facile à réaliser, mais présente l'inconvénient de donner des matériaux moins homogènes.

La deuxième méthode évite cet inconvénient, mais nécessite la synthèse de monomères souvent nouveaux, donc plus coûteux et plus difficile à réaliser. Schématiquement,

le greffage sur un polymère est une réaction chimique qui se déroule en deux étapes principales;

La fonctionnalisation du support suivie par la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Leur définition sera dépendante de la nature du polymère et de son utilisation finale .

I.8.Méthodes usuelles de caractérisations des HDL

Dans le cas des composés HDL, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées (**Figure I-7**). Elles peuvent nous renseigner sur les feuillettes ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [39].

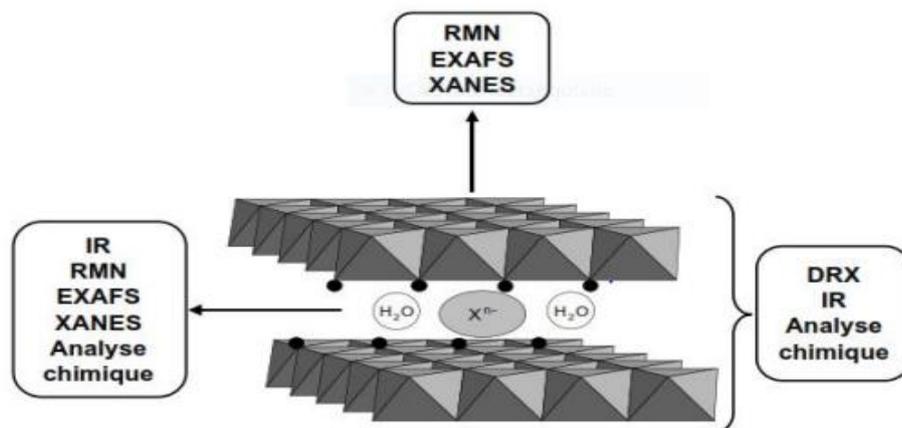


Figure I-9 : différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.



Techniques d'analyses

II.1. Introduction

Les caractérisations ont été faites sur les nano composites obtenue, débarrassés de notre matière. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser ce type de matériaux. La caractérisation de ce type de matériaux l'utilisation de plusieurs techniques: la diffraction des rayons X (**DRX**), La spectroscopie Infrarouge (**IFTR**) , N₂-Adsorption-desorption (**BET**) , Analyse thermogravimétrique (**ATG**) ,

II-2-Diffraction des rayons X :

II.2.1.Définition :

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie [39]

II.2.2. Principe :

Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins

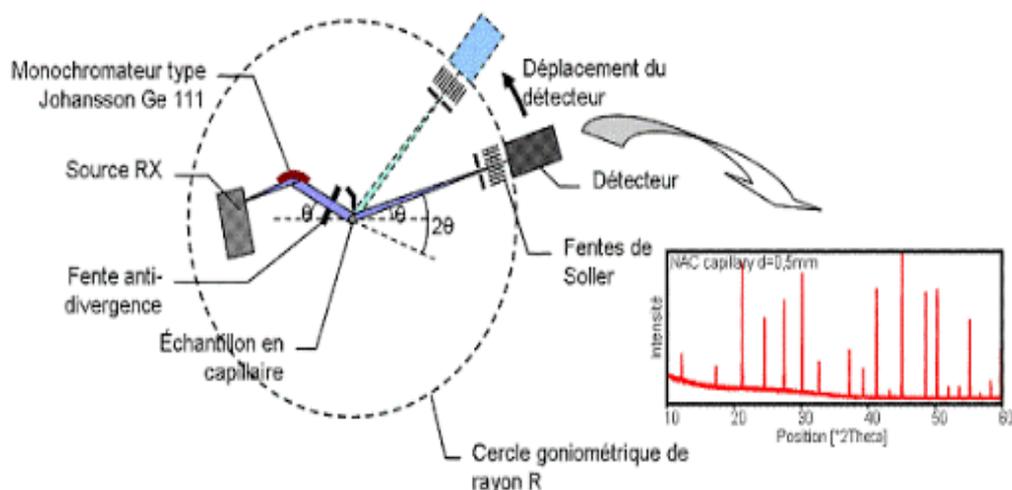


Figure. II.1.Le principe de la DRX

I.2.3. Conditions d'analyse :

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Rigaku, Mini Flex 600 équipé d'un détecteur (SC-70). Plage d'analyse de $2\theta = 2$ à 80° ; Pas= $0,01^\circ$; Temps d'acquisition= $2^\circ/\text{min}$.

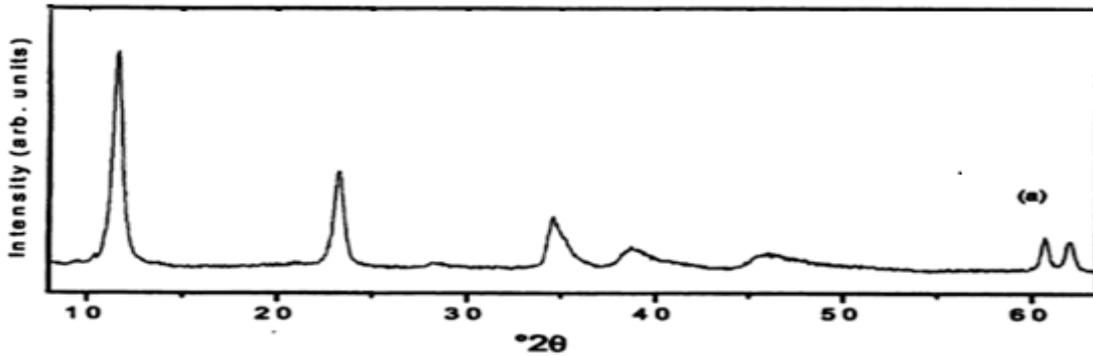


Figure. II.2. Spectre expérimental de diffraction d'un Mg-Al- HDL

II.2.4. La loi de Bragg :

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.

Pour cette loi, on considère des plans imaginaires contenant des atomes et perpendiculaires au vecteur de diffraction (c'est-à-dire à la bissectrice entre le faisceau incident et la direction à laquelle on s'intéresse). Mais il existe aussi d'autres lois décrivant la diffraction.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

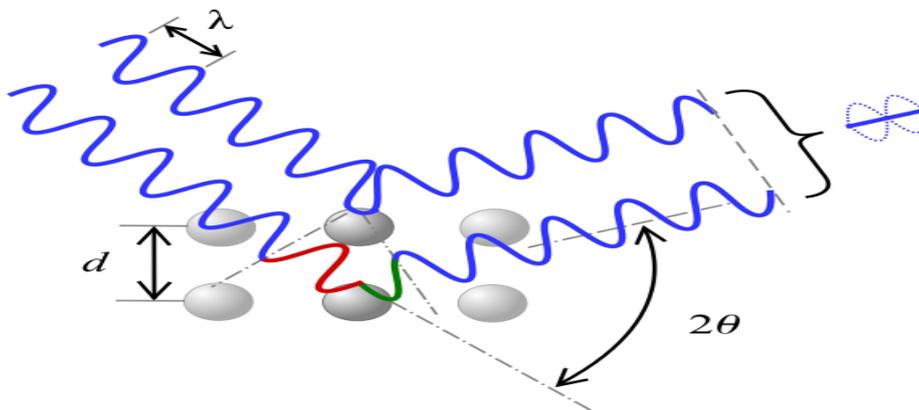


Figure. II. 3. Principe de la loi de Wulff-Bragg

- d_{hkl} (Å) représente la distance inter réticulaire d'un faisceau,
- 2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,
- λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),
- n : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg.

II.2.5. Paramétré cristallographique :

Les HDLs cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre a , b et c ($a = b \neq c$) 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) d des feuilletts.

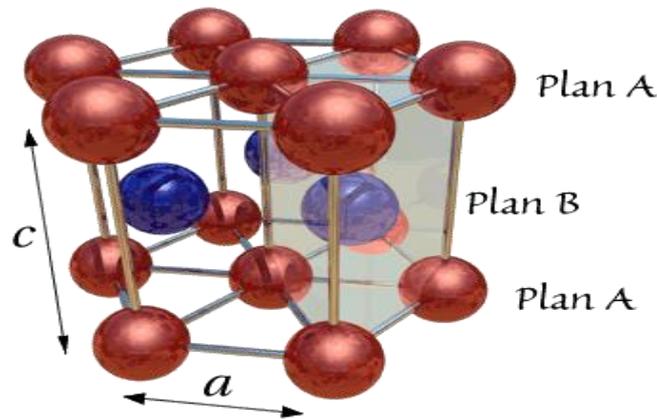
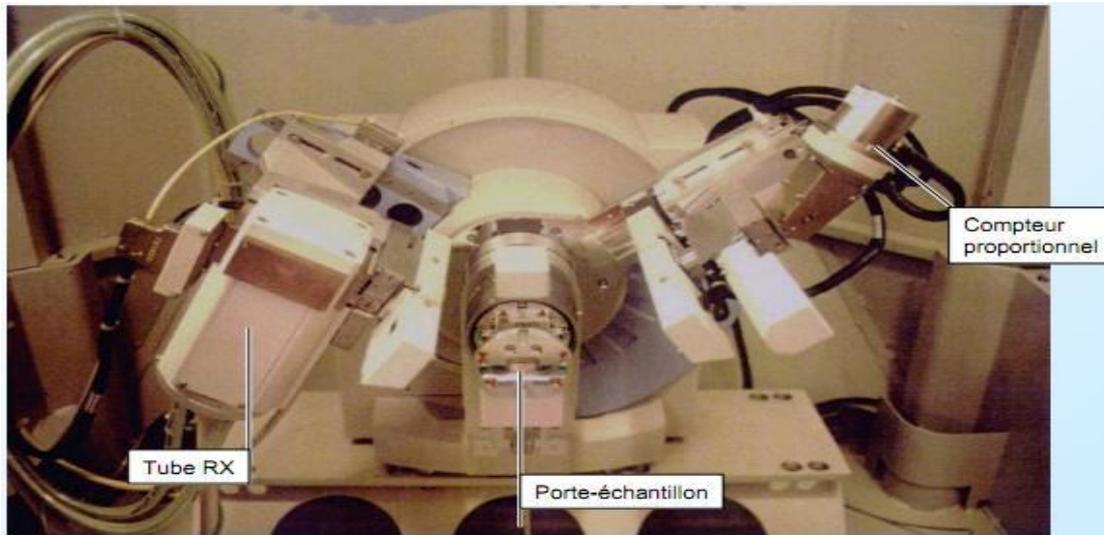


Figure II.4. : La maille hexagonale d'un HDL.

II.2.6. Cristallinité :

La cristallinité d'un HDL dépend du paramètre β ou de FWHM (full width at half maximum). Où la relation entre la cristallinité et β contreproductif c-à-dire lorsque β augmente la cristallinité diminue .



*Figure II.5.*représente l'aparaille de DRX

II.3.Spectroscopie infrarouge

II.3.1.Définition

La spectroscopie IRTF à transformée de Fourier est une technique de caractérisation très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Cette technique d'analyse simple et rapide permettant de déterminer la présence de différents groupements fonctionnels. Cette technique est basé sur l'absorption infrarouge par le matériau analysé et permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et l'analyse des fonctions chimiques. Elle est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges (2.5 à 50 μm) des énergies comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe

Les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques)

Les vibrations de déformation angulaire dans le plan et hors plan (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice (excepté pour IR KBr). Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface:

- couches déposés sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non transparent en infrarouge: montage de réflexion totale atténuée (**ATR**).

- Poudres (dispersée dans une pastille de **KBr**): montage en transmission cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur.

Conventionnellement le spectromètre **ATR** est plus utilisable, précise et constructive par rapport au spectromètre de **KBr** (destructive).

II.3.2.Principe

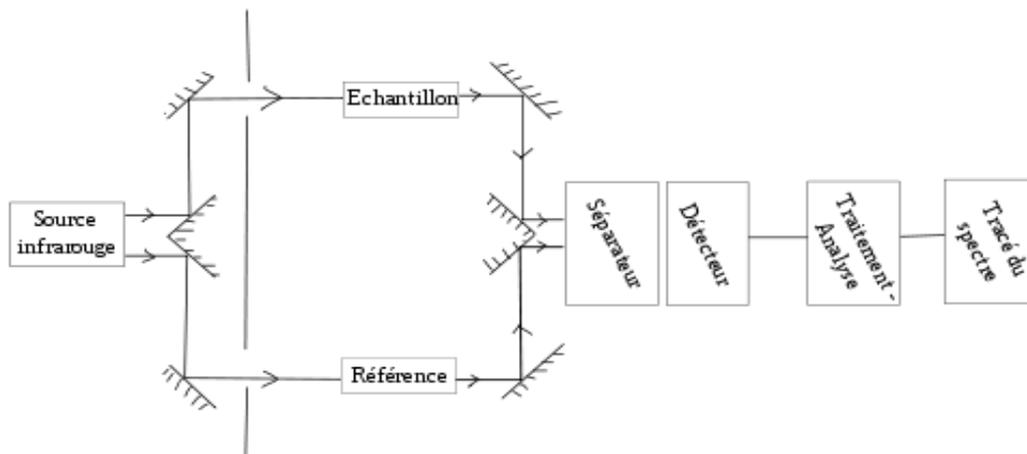


Figure II .6. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge

II.3.3.les principes bandes d'un HDL dans le spectre IR :

ces bandes représente sur le tableau II-1

Tableau II-1 : Principaux bandes d'un HDL dans le spectre IR

Bande	Vibration
Large bande aux environ de 3400Cm^{-1}	(oh-)lies aux different métaux
Petite bande de vibration au voisinagede 3000 Cm^{-1}	Elongation des molecules d'eauliées aux anions carbonate CO_3^{-2}
Bande de vibration observée au voisinage de 1630 Cm^{-1}	Deformation des molecules d'eauxintercalées
Bande de vibration observée au voisinage de 1380 Cm^{-1}	Elongation antisymétrique des carbonate interlamellaires (CO_3^{-2})



Fig. II.7.Spectromètre infrarouge (IR).

II.2.3. N₂-Adsorption-désorption (BET).

La théorie de Brunner, Emmett et Teller (BET) est une théorie conçue pour expliquer l'adsorption physique de molécules de gaz sur une surface solide (Langmuir 1918), permettant de déterminer de nombreuses propriétés physiques d'un échantillon, telles que sa porosité, sa surface spécifique, la taille moyenne des pores et leur distribution.

II.2.3.1. Principe

Le principe de la mesure repose sur le l'adsorption et la désorption d'un gaz (l'azote en général) à une température donnée. La mesure se fait alors point par point de sorte à avoir une isotherme à la fin d'adsorption et désorption. Cette dernière ayant une forme spécifique est caractéristique de la taille des pores.

L'IUPAC a classifié les isothermes en six types différents.

- **Type I:** Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores souvent décrit par une isotherme de Langmuir.
- **Type II:** Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche).
- **Type III:** Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface).
- **Type IV:** Cette isotherme caractérise les matériaux mésoporeux dont le diamètre varie entre 2 et 50 nm. elle est compose en 03 parties.
 - a) une condensation monocouche à des pressions relatives faibles.
 - b) une condensation capillaire à des pressions relatives intermédiaire.
 - c) une condensation intra-particule à des pressions relatives élevées.
- **Type V:** Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- **Type VI:** Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

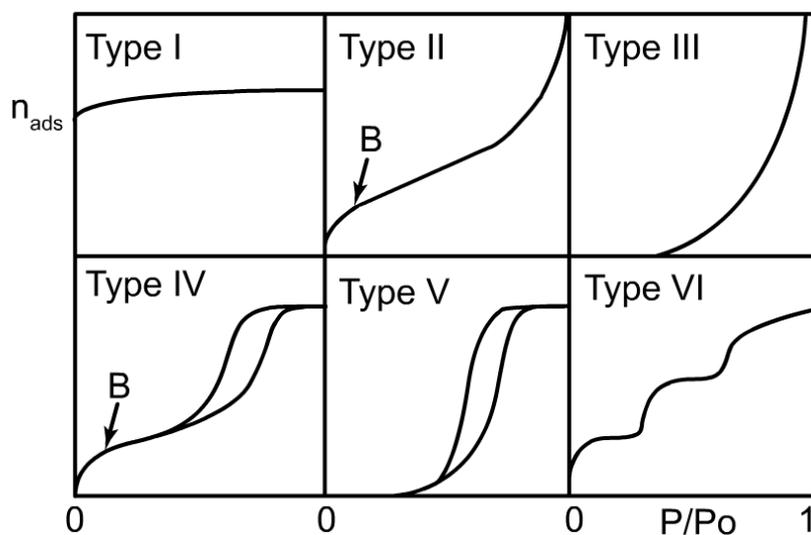


Figure.II.8: Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption

La condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse à des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression relative à laquelle la monocouche est souvent complète), De Boer (Kimura, Qi et al. 2014) a identifié 4 types d'hystérèses qu'il a corrélé à différentes formes de pores. Y compris ces deux types

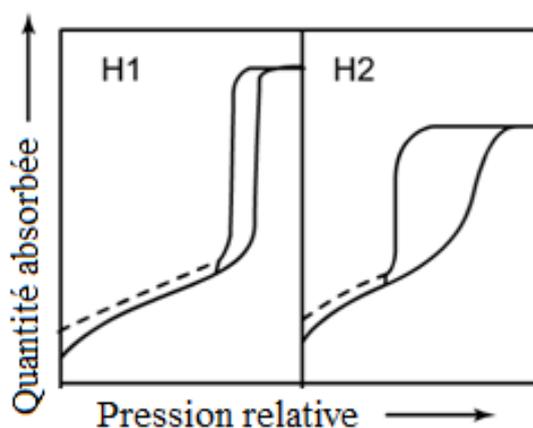


Figure. II.9:Classification des hystérèses d'adsorption/désorption .

De manière générale, lorsque l'on atteint un palier à haute pression relative, l'hystérèse est bien due à une condensation capillaire dans des pores (type H1 et H2).

Dans le type H1, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérèse se trouve pour des adsorbants ayant une distribution de pores cylindriques.

Lorsque la désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes.

II.2.3.2. Mesure de surface spécifique: théorie BET (Brunauer, Emmett et al. 1938)

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g) en général et est calculée à l'aide de l'équation BET

$$\frac{1}{V\left(\left(\frac{P^0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

V = 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:

$$S_{(BET)} = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 \AA^2 dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

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

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat

II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui détermine les pertes de masse que subit la matière au cours de son chauffage. Consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Cette analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères et les nanocomposites, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants. Un dosage gravimétrique comprend en général les quatre phases suivantes :

- la mesure de la prise d'essai.
- Le traitement de la substance à analyser par voie physique ou chimique afin d'isoler l'élément ou le groupe d'éléments à doser, en totalité sous forme d'un composé défini stable.
- La pesée du composé ainsi obtenu.
- Les calculs



Figure. II.10.appareil d'analyse ATG



Etude expérimentale

III. Partie expérimentale

III. 1. Introduction

L'objectif de ce travail est la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires dopé par le fer II avec deux rapports molaires $Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ et $Fe_{0.15}-Al_{0.05}$,par la méthode de Co-précipitation .

III. 2. Réactifs et matériaux utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse de nanocompositesont les suivants :

- Hydroxyde de soduim $NaOH \geq 97\%$ (Aldrich),
- Sulfate de fer
- Nitrate d'Aluminium $Al(NO_3)_3$
- Sulfate de magnésium $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- Bicarbonate de Sodium
- Acide chlorhydrique (HCL),
- L'eau distillée.

Les matériaux utilisés dans la synthèse de nanocomposite sont les suivants :

- Blan de 500 ml
- bécher de 250 ml
- ampoule 150 ml
- agitateur magnétique
- pH mètre
- éprouvette de 25 ml
- fiole de 250 ml
- entonnnoirs
- verre à montre
- balance électronique
- spatule
- Centrifugeuse
- Les petits barreaux magnétiques

III. 3. Synthèse de Mg-Fe-Al_HDL :

l'hydroxyde double lamellaire a été obtenu par la méthode de co-précipitation en mélangeant une quantité de NaOH avec une quantité de Na_2CO_3 .

Ce mélange on versée dans premier ampoule, et dans le douzième ampoule on verse le mélange des métaux.

Le contenu des deux ampoule est versé lentement goutte à goutte mise préalablement dans une ballon à sous . Le mélange est laissé sous agitation avec chauffage pendant 24h à température 80 °C (Montage avec reflux).

Le précipité formé était recristallisé pendant une nuit. Le précipité est filtrée et le gel obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions excédentaires (NO_3^- , Na^+ , Cl^- etc...). Le matériau noté HDL, ce matériau est séché à 80°C pendant 24h puis broyé.

Ce mode opératoire on fait pour tous les deux rapports de HDLs

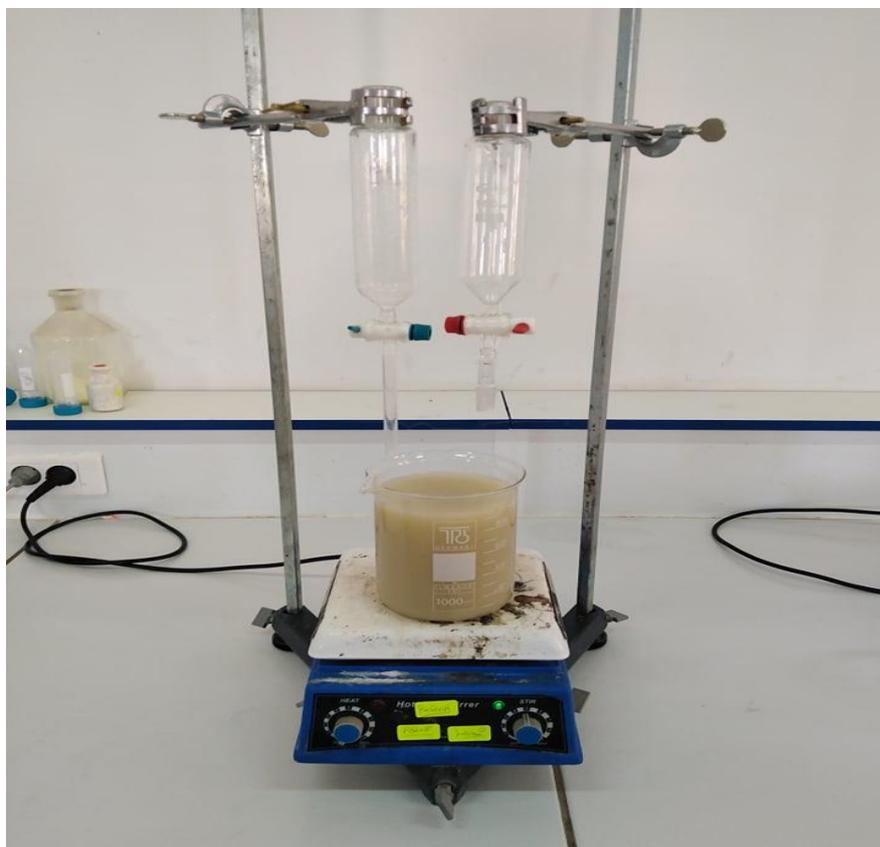


Figure.III.1.synthèse de -HDL



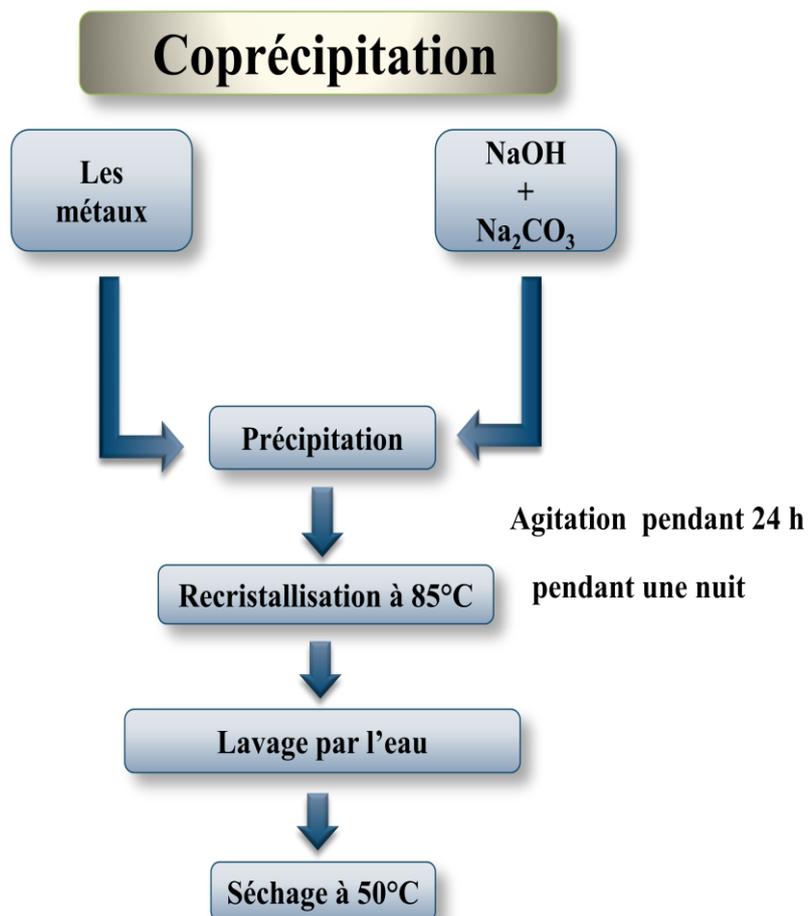
Figure. III-2 : Montage avec reflux pour la synthèse.

Tableau III-1 :les rapports de HDL.

Formule	La masse des réactifs	
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\mathbf{m}_1)$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\mathbf{m}_2)$
$\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.1}\text{-Al}_{0.1}$	2.28	0.49
$\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$	0.76	1.47

Dans Ce tableau représente les rapports molaires de cette expérience

III.4. Diagramme de la synthèse de Mg-Fe-AL :





Résultats & discussion

IV.1. Diffraction des rayons X des Mg-Fe-Al-HDL

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une méthode constituée un outil de base pour identifier la nature des composés synthétisés et déterminer leurs caractéristiques structurales. Dans notre cas cette technique permet de vérifier l'obtention de la structure de base d'hydrotalcite. D'après les résultats obtenus dans la littérature, les hydrotalcites ont été caractérisés par des réflexions typiques symétriques dans les faibles valeurs de 2θ (003), (006), (009) et des pics asymétriques dans les (110), (113). Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons synthétisés sont représentés dans les figures IV.1 et IV.2.

Les diffractogrammes résultant révèlent bien la présence des réflexions (003), (006), (009), (110) caractéristiques de la phase d'hydrotalcite. On remarque l'existence des pics intenses et symétriques à $2\theta = 11.35^\circ$; 22.15° et 38.91° respectivement pour les réflexions (003), (006) et (009) et des pics moins intenses asymétriques dans les valeurs de 2θ élevés 62° et 65° correspondants aux réflexions (110) et (113) respectivement ce qui témoigne la bonne cristallinité de notre matériau. Ces réflexions peuvent être indexées dans un réseau hexagonal avec le groupe d'espace R3m.

Selon la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$) le premier pic (003) situé à $2\theta = 11.35^\circ$ a été correspond à $d_{003} = 7.72$ et $d_{003} = 7.73$ pour les rapports molaire $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ et $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ respectivement. Cette réflexion de base correspond à l'espace inter feuillet qui permet de calculer le paramètre de maille (c) qui est égale $c = 3d_{003}$. La valeur de ce paramètre est influée directement par la nature de l'anion intercalé, le degré d'hydratation de ces anions.

Le tableau IV.1 représente les différents paramètres de maille calculés. Dans notre cas, le paramètre (c) pour les matériaux synthétisés avec les deux rapports molaires $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ et $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ est égale respectivement 23.20 \AA et 23.17 \AA . Cette petite déviation dans les valeurs de paramètre (c) est due à la compétition entre les différents anions intercalés le carbonate et le nitrate.

La réflexion obtenue au voisinage de $2\theta = 60^\circ$ a été indexé comme réflexion au plan réticulaire (110). Cette réflexion nous a permis de déterminer le paramètre (a), tel que (a)

représente la distance intermétallique entre deux cations adjacents ($a=2d_{110}$). La valeur de ce paramètre dépend directement de la nature des cations M^{2+} constituant la couche des hydroxydes doubles lamellaires et aux taux de substitution des cations divalents par les cations trivalents au sein de la couche de brucite. Selon les résultats obtenus dans le tableau IV.1 et la figure IV.1 et IV.2, on remarque que lorsque la concentration de Fe^{2+} augmente, le paramètre (a) augmente, et les réflexions de pics (110) se déplacent vers les valeurs les plus basses de 2θ . Ceci est dû à la différence dans le rayon ionique entre le magnésium qui égale 0.72\AA et le fer qui égale 0.74\AA .

La valeur de la largeur à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) est très importante pour déterminer la cristallinité des matériaux. Car lorsqu'elle diminue, la cristallinité des matériaux augmente. En basant sur les résultats obtenus dans le tableau IV.1, on observe que lorsque la concentration de Fe^{2+} augmente, la valeur de FWHM suivant le plan (003) diminue et est égale à 0.544 et 0.601 pour les rapports $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ et $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ respectivement. Et pour le diamètre des pores D qui est calculé à l'aide de l'équation de Debye Scherrer, le diamètre des pores est varié entre 13.27 nm et 14.5 nm pour les rapports molaires $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ et $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.

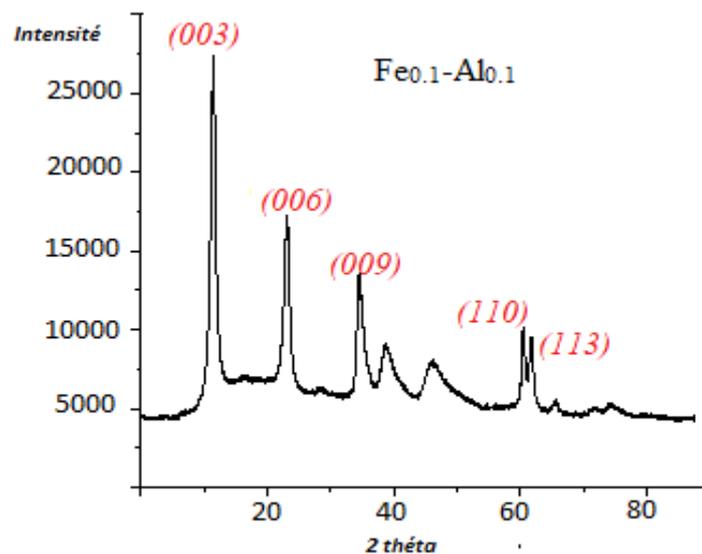


Figure.IV.1. Diffractogramme des rayons X de rapport molaire $Fe_{0.1}-Al_{0.1}$.

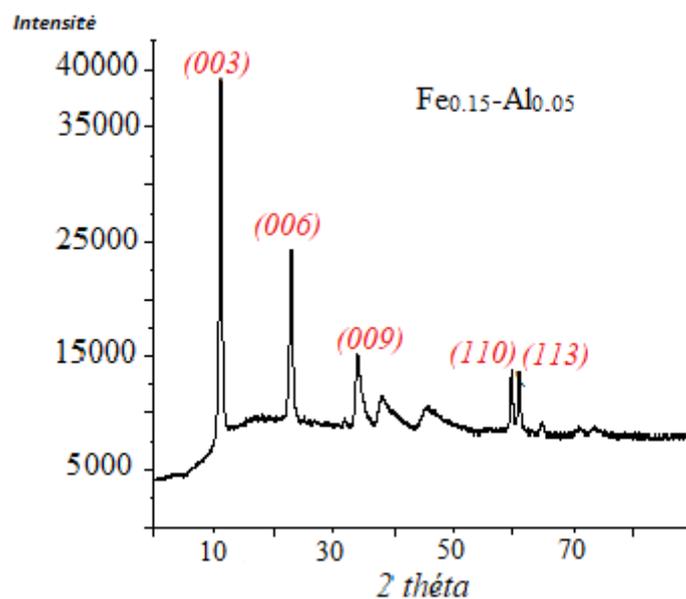


Figure.IV.2. Diffractogramme des rayons X de rapport molaire $\text{Fe}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$.

Tableau IV.1. Les différents paramètres de maille calculés

	d(003) (Å)	(a) (Å)	(c) (Å)	FWHM	D (nm)
$\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.1}\text{-Al}_{0.1}$	7.72	3.09	23.17	0.601	13.27
$\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$	7.73	3.07	23.20	0.540	14.50

Le tableau IV.1 représente les différents paramètres de maille calculés.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Objectif de notre travail est l'optimisation de l'influence de rapport molaire Fe/Al sur la structure des hydroxydes doubles lamellaires et l'effet de ce dernier sur la cristallinité de notre matériaux.

Premièrement on fait la synthèse des nanocomposites Mg_Fe_Al_HDL avec deux rapports molaire $\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ et $\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ par la méthode de co.précipitation. Les matériaux synthétisés sont caractérisés par les DRX.

Les diffractogrammes des rayon X ont été révèlent l'obtention de toutes les pics caractéristiques de la phase d'hydrotalcite. On remarque la présence des pics intense 003 et 006 qui caractérise la structure lamellaire, l'apparition des sous pics 110 et 113 témoigne la meilleure cristallinité de notre matériau

Le paramètre de maille a augmente avec l'augmentation de concentration de Fe^{2+} ce qui conduit que le rapport optimale est le rapport $\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ qui en accord avec les résultats de FWHM.

Référence:

- [1]. Flink, G., Arkiv Kemi Min Geol, 1910. 3: p. 1-166.
- [2]. Flink, G., Z Kryst Min, 1914. 53: p. 409-420.
- [3]. Foshag, W.F., Proc US Nat Museum, 1920. 58: p. 147-153.
- [4]. Treadwell, W.D. and E. Bernasconi, Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium - und Magnesiumion nebeneinander. Helvetica Chimica Acta, 1930. 13(4): p. 500-509.
- [5] Bellotto, M., B. Rebours, et al. (1996). "A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry." The Journal of Physical Chemistry **100**(20): 8527-8534.
- [6] R. Allmann. H.H and Lohse. N (1966). Jhb. Miner. Mh(6): 161.
- [7] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, J. Phys. Chem. Solids, 57 (1996) 1043
- [8] Taylor, H. (1973). "Crystal structures of some double hydroxide minerals." Mineralogical Magazine **39**(304): 377-389.
- [9] Thevenot, F., R. Szymanski, et al. (1989). "Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds." Clays and Clay Minerals **37**(5): 396-402.
- [10] Reichle, W. T. (1986). "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)." Solid State Ionics **22**(1): 135-141.
- [11] S. Yariv, H. Cross, In « Organo-Clay Complexes and Interactions », (S. Yariv, H. Cross, Eds), Marcel Dekker, New York, p. 463-566. (2001)
- [12] Vial, S. (2005). Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [13] Grégoire, B. (2012). Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Université de Lorraine.
- [14] Juang, R.-S., S.-H. Lin, et al. (2002). "Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite." Journal of Colloid and Interface Science **254**(2): 234-241.

- [15] Sato, T., H. Fujita, et al. (1988). "Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties." Reactivity of Solids **5**(2-3): 219-228.
- [16] Vaysse, C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [17]. Miyata, S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 1983. 31(4): p. 305-311.
- [18]. Prasanna, S.V. and P.V. Kamath, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(13): p. 6315-6320.
- [19] Nakagawa, Y., M. Tamura, et al. (2014). "Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol." Journal of materials chemistry A **2**(19): 6688-6702.
- [20] Lakraimi, M., A. Legrouri, et al. (2000). "Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide." Journal of Materials Chemistry **10**(4): 1007-1011.
- [21] Nakayama, H., N. Wada, et al. (2004). "Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method." International journal of pharmaceutics **269**(2): 469-478.
- [22]. Klemkaite, K., et al., Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry*, 2011. 9(2): p. 275-282.
- [23]. Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(9): p. 3642-3650.
- [24] Xu, Z. P. and G. Q. Lu (2005). "Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism." Chemistry of materials **17**(5): 1055-1062.
- [25] Kohjiya, S., T. Sato, et al. (1981). "Polymerization of propylene oxide by calcined synthetic hydrotalcite." Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications **2**(3): 231-233.
- [26] Clearfield, A., Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 1988. 88(1): p. 125-148.

[27] Miyata, S. (1977). "Kagaku Gijutsushi MOL. 1977, 15, 32– 37.[CAS](2)." Industrial use of hydrotalcite-like compounds Miyata, Shigeo Kagaku Gijutsushi MOL **15**(10): 32-37.

[28] Newman, S. P. and W. Jones (1999). "Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions." Journal of Solid State Chemistry **148**(1): 26-40.

[29] Mostarih, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[30]. Whilton, N. T., P. J. Vickers, et al. (1997). "Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino-andpolyamino acid intercalated layered double hydroxides." Journal of Materials Chemistry **7**(8): 1623-1629.

Wei, M., S. Shi, et al. (2004). "Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD." Journal of Solid State Chemistry **177**(7): 2534-2541.

[31] Y.-L. Ma, Z.-R. Xu, T. Guo, and P. You, "Adsorption of methylene blue on Cu (II)- exchanged montmorillonite," *Journal of colloid and interface science*, vol. 280, pp. 283- 288, 2004.

[32] L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. Almeida-Aguiar, and I. C. Neves, "Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 160, pp. 126-132, 2012.

[33] M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K. Schleifer, and E. Stackebrandt 3rd, "Springer Verlag; New York: 2006," *The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria: proteobacteria: gamma subclass*, p. 201.

[34] C. J. Alteri and H. L. Mobley, "Escherichia coli physiology and metabolism dictates adaptation to diverse host microenvironments," *Current opinion in microbiology*, vol. 15, pp. 3-9, 2012.

[35] Nakayama H, Takeshita K, Tshako M, *J. Pharm. Sci.*, 92, (2003), 2419-2426.

[36] S.Y.Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, J. H. Choy, *Solid State Ionics*, 151, (2002), 229–234

[37] J. M. Oh, S. Y. Kwak, J. H. Choy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1028–1031.

[38] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 107, (2002), 120-124.

[39] Foudia, M. (2018). Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α -PbO₂.

Résumé

Ce travail concerne la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par la méthode de co-précipitation et l'étude structurale de l'influence de la substitution de Mg^{2+} par le Fe^{2+} dans une matrice HDLs avec deux rapports molaires $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ et $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.

L'étude par la diffraction des rayons X a montré que les HDLs obtenues présentent une phase typique à celle de l'hydrotalcite.

L'étude de l'incorporation du fer dans les feuillets des HDLs nous révèle que:

- La meilleure cristallinité est attribué à $Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.
- les paramètres cristallographiques tels que **a**, **c** et **FWHM** dépend directement de la teneur en fer dans la matrice des HDLs c-à-d lorsque la $[Fe^{2+}]$ augmente, le paramètre **a** diminué contrairement aux paramètres **c** et les valeurs de **FWHM** diminue.

Abstract :

This work concerns the synthesis of double lamellar hydroxides by the co-precipitation method and the structural study of the influence of the substitution of Mg^{2+} by Fe^{2+} in an HDLs matrix with two molar ratios $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ and $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.

The X-ray diffraction study showed that the HDLs obtained exhibit a phase typical to that of hydrotalcite.

The study of the incorporation of iron in the HDL sheets reveals that:

- The best crystallinity is attributed to $Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.
- the crystallographic parameters such as **a**, **c** and **FWHM** depend directly on the iron content in the matrix of HDLs, ie when $[Fe^{2+}]$ increases, the parameter decreased unlike the **c** parameters and the values of **FWHM** decrease.

ملخص :

يتعلق هذا العمل بتركيب هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة بطريقة الترسيب المشترك والدراسة الهيكلية لتأثير استبدال Mg^{2+} بواسطة Fe^{2+} في مصفوفة HDLs بنسبتين موليتين $Mg_{0.80}-Fe_{0.1}-Al_{0.1}$ و $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.

أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية أن البروتينات الدهنية عالية الكثافة التي تم الحصول عليها تظهر مرحلة نموذجية لطور الهيدروونالتسيت.

تكشف دراسة دمج الحديد في صفائح HDL أن:

- أفضل تبلور يُنسب إلى $Fe_{0.15}-Al_{0.05}$.
- المعلمات البلورية مثل **a** و **c** و **FWHM** تعتمد بشكل مباشر على محتوى الحديد في مصفوفة HDLs ، أي عندما تزداد $[Fe^{2+}]$ ، تنخفض المعلمة على عكس المعلمات **c** وتناقص قيم **FWHM**.