

N° d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**  
**Faculté des Sciences**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **Doctorat de 3<sup>ième</sup> Cycle**

*Spécialité : Chimie pour l'environnement*

*Filière : Chimie*

Par :

**TABTI Hadja Alia**

Thème :

**Synthèse ; caractérisation et application d'un nanocomposite**



Thèse soutenue le 15/09/2021 devant le jury composé de :

| N° | Nom et prénom                 | Grade | Etablissement                                  | Qualité       |
|----|-------------------------------|-------|--|---------------|
| 01 | RAMDANI Amina                 | Prof. | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar         | Présidente    |
| 02 | ADJDIR Mehdi                  | Prof. | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar         | Rapporteur    |
| 03 | MEDJAHED Baghdad              | MCA   | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar         | Co-rapporteur |
| 04 | BENDEDDOUCHE<br>Choukry Kamel | MCA.  | Université d'Oran1-Ahmed ben-Bella             | Examineur     |
| 05 | TALEB Safia                   | Prof. | Université de Sidi Bel-Abbès - Djillali Liabès | Examinatrice  |
| 06 | AMMAM Abdelkader              | MCA   | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar         | Examineur     |

# *Remerciement*

*Avant tout je remercie le bon Dieu pour tous ce qu'il m'a donnée.*

*Ainsi j'exprime mes remerciements à mon directeur de thèse Monsieur **ADJDIR Mehdi**, professeur à l'université de Dr. Moulay Tahar pour l'encadrement et son encouragement durant toutes ces années, Je vous adresse toute ma reconnaissance pour votre patience, vos conseils avisés et pour la mise en valeur de mon travail. J'ai eu le privilège d'être votre étudiante.*

*Un grand merci à Mme **RAMDANI Amina** professeur à l'université de Dr. Moulay Tahar pour son aide d'orientations pendant la réalisation de ma thèse et merci d'avoir accepté la présidence du jury de la thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur **MEDJAHED Baghdad** maitre de conférences -A- à l'université de Dr. Moulay Tahar pour ces orientations et ses conseils.*

*Je tiens à remercier également Mme **TALEB Safia**, professeur à l'université Djillali liabes pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur **BENDEDDOUCHE Choukry Kamel** maitre de conférences -A- à l'université de Ahmed ben bella-1- pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je voudrais aussi remercier Monsieur **AMMAM Abdelkader** maitre de conférences -A- à l'université de Dr. Moulay Tahar pour son aide dans le coté microbiologique et pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements aux Chercheurs, Collègues du Département Chimie de l'université de Saida, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail sans oublier mon professeur **Kaid M'hamed**.*

*Je remercie également tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du laboratoire surtout Mme **BOUDALI Soumia** pour son aide pendant mon mémoire.*

*Je n'oublierai pas de remercier aussi mes amis : **KADECHE Abdelkader, SEHMI Abdelghani, BOUCHIKHI Noria et ZIANi Hanane** qui ont participé de manière constructive à la réalisation de ce travail.*

*En dernier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille qui m'a toujours soutenue tout au long de cette période.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents*

*A mes sœurs et mon frère*

*A tous ceux qui me sont chères.*

*Alia*

## Résumé

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux bidimensionnels caractérisés par leurs faibles coûts et leurs facilités de synthèse. Donc, il est intéressant d'améliorer leurs propriétés par l'insertion des métaux de transition au sein des feuillettes. Ce travail se base sur la synthèse des nanocomposites à base de cuivre et de fer par la méthode de co-précipitation.

La première partie de cette thèse concerne la synthèse des Cu-HDLs avec différents rapports molaires Cu/Al et la caractérisation de ces matériaux calcinés et non calcinés par DRX et BET. Ensuite leurs applications comme inhibiteur antibactérien. Les Cu-HDLs calcinés et non calcinés montrent une bonne activité antibactérienne vis-à-vis les bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif avec des zones d'inhibitions variant entre 12mm et 32mm.

La seconde partie est consacrée à l'élaboration des nanocomposites Fe-HDLs avec différents rapports molaires Fe/Al. La caractérisation de ces derniers s'appuie sur l'utilisation de DRX et XPS et FTIR. Le Fe-HDLs a été utilisé pour l'élimination de colorant d'industrie textile RC. Le colorant a été complètement éliminé après 5min, l'adsorption a montré que la quantité du colorant fixée par Fe-HDLs s'influe directement par la concentration, la masse d'adsorbant et le pH initiale de la solution mère .

**Mot clés :** HDLs, Calcination, Activité antibactérienne, Adsorption, Colorant.

## Abstract

Layered double hydroxides are bidimensional materials characterized by their low costs of synthesis. So, we are interested to improve their properties by incorporating transition metals in their structure. This work underlines the synthesis of nanocomposite based on copper and iron by the co-precipitation method.

The first part of this thesis is related to the synthesis of Cu-LDHs with different molar ratios Cu/Al and the characterization of un-calcined and calcined materials by XRD and BET. Then their applications as an antibacterial inhibitor. Calcined and uncalcined Cu-HDLs show good antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria with zones inhibitions varying between 12mm and 32mm.

The second part is devoted to the elaboration of Fe-LDHs with different molar ratios Fe/Al. characterization of materials was carried out with XRD and XPS. Fe-HDLs have been used for the removal of RC textile industry dyes. The dye was completely removed after 5min, adsorption showed that the amount of the dye fixed by Fe-HDLs directly influences the concentration, mass adsorbent and the pH of the initial solution.

**Key Words:** LDHs, calcinations, antibacterial activity, adsorption, dyes.

## ملخص

هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة هي مواد ثنائية الأبعاد تتميز بتكليفها المنخفضة وسهولة صنعها. لذلك ، نحن مهتمون بتحسين خصائصهم عن طريق إدخال معادن انتقالية في الصفائح. يركز هذا العمل على توليف المركبات النانوية على أساس النحاس والحديد بطريقة الترسيب المشترك

يتعلق الجزء الأول من الأطروحة بصناعة Cu-HDLs بنسب مولية Cu/Al مختلفة. هذه المواد المكلسة و الغير مكلسة تم تحليلها بواسطة DRX و BET. استخدمت هذه المواد كمثبطات ضد أنواع مختلفة من البكتيريا. وقد أظهرت نتائج جيدة مع مناطق تثبيط تتراوح بين 12مم و 32مم.

الجزء الثاني من الأطروحة مخصص لصناعة Fe-HDLs بنسب مولية Fe/Al مختلفة. تم تحليل المواد الناتجة بواسطة DRX و XPS. استخدمت لامتزاز ملون يستخدم في تلوين القماش. تم امتصاص أغلب كمية الملون في ظرف 5 دقائق كما أن تركيز و حموضة المحلول الأولي يؤثر على عن عملية الامتزاز.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة، كلسنة، مثبط بكتيري، لامتزاز، ملون.

# Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>  | <b>01</b> |
| <i>Références bibliographiques</i> .....  | <b>04</b> |
| <b><i>Chapitre I: Revue Bibliographique</i></b>   |           |
| I-1 Introduction.....   | <b>05</b> |
| I. 2. Historique des hydroxydes doubles lamellaires                                       | <b>06</b> |
| I.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires   | <b>06</b> |
| I.3.1. Composition des feuillets .....  | <b>09</b> |
| I.3.1.1. Nature des cations métalliques M <sup>II</sup> et M <sup>III</sup>               | <b>10</b> |
| I.3.1.2. Valeur de substitution.....  | <b>11</b> |
| I.3.1.3. Répartition des cations M <sup>II+</sup> et M <sup>III+</sup> dans les feuillets | <b>12</b> |
| I.3.2. Description et composition de l'espace interfoliaire                               | <b>12</b> |
| I.3.2.1. Nature des composés compensateurs  | <b>13</b> |
| I.3.2.2. Quantité d'eau dans l'espace interfoliaire..                                     | <b>14</b> |
| I.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires  | <b>15</b> |
| I.4.1. Stabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires                              | <b>15</b> |
| I.4.2. Propriétés acido-basiques des hydroxydes doubles lamellaires                       | <b>15</b> |
| I.4.3. Stabilité thermique des hydroxydes doubles lamellaires                             | <b>16</b> |
| <i>a. Déshydratation</i>  | <b>16</b> |
| <i>b. Décomposition chimique</i>  | <b>16</b> |
| <i>c. Cristallisation des oxydes</i>  | <b>16</b> |
| I.4.4. Effet de mémoire   | <b>17</b> |
| I.4.5. Capacité d'échange anionique (CEA)   | <b>17</b> |
| I.5. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires                              | <b>18</b> |
| I.5.1. Méthode de co-précipitation  | <b>18</b> |
| <i>a. La co-précipitation à forte sursaturation</i>                                       | <b>19</b> |
| <i>b. La co-précipitation à faible sursaturation</i>                                      | <b>19</b> |
| I.5.2. Méthode d'échange anionique  | <b>19</b> |

# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| I.5. 3. Méthode de l'Urée  | 20 |
| I.5.4. Méthode sol-gel   | 20 |
| I.5.5. Méthode de reconstruction   | 21 |
| I.5.6. Méthode hydrothermale   | 21 |
| I.5.7. Méthode délamination  | 22 |
| I.6. Paramètres de la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires  | 22 |
| <i>a. Influence de la nature des cations métalliques et de rapport molaire <math>M^{II}/M^{III}</math></i> | 22 |
| <i>b. Effet de pH sur la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires</i>                                   | 23 |
| <i>c. Effet de la solution alcaline dans la formation des hydroxydes doubles lamellaires</i>               | 24 |
| <i>d. Influence du temps et de la température de cristallisation</i>                                       | 24 |
| I.7. Influence des cations sur la morphologie des hydroxydes doubles lamellaires                           | 24 |
| I.7.1. Cuivre  | 25 |
| I.7.2. Fer   | 26 |
| I.7.3. Oxydes mixtes   | 27 |
| I.8. Applications  | 27 |
| I.8.1. Applications des hydroxydes doubles lamellaires   | 27 |
| I.8.1.1. Applications des HDLs dans la catalyse  | 28 |
| I.8.1.2. Application environnementale des HDLs   | 29 |
| I.8.1.3. Application des HDLs dans le domaine biomédicale  | 29 |
| I.8.1.4. Application des HDLs dans la fabrication des céramiques   | 30 |
| I.8.1.5. Application des HDLs comme adsorbant des anions   | 30 |
| I.8.2. Applications des matériaux synthétisés  | 31 |
| I.8.2.1. Application biologique  | 32 |
| <i>a. C'est quoi une bactérie ?</i>  | 32 |
| <i>b. Paroi cellulaire</i>   | 32 |
| <i>c. Classification des bactéries</i>   | 32 |
| <i>d. Différentes méthodes d'activité antibactérienne</i>  | 34 |
| 1. Méthode par diffusion en milieu gélosé  | 34 |
| 2. Méthode par dilution en gélosé  | 34 |
| 3. E-test  | 34 |
| I.8.2.2. Application comme adsorbant des colorants   | 35 |

# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| a. Colorants   | 35 |
| 1. Classification chimique   | 36 |
| <i>Les Colorants azoïques</i>  | 36 |
| <i>Les Colorants triphénylméthanes</i>   | 36 |
| <i>Les Colorants xanthènes</i>   | 36 |
| <i>Les Colorants nitrés et nitrosés</i>  | 37 |
| 2. Classification tinctoriale  | 37 |
| <i>Les colorants acides/ anioniques</i>  | 37 |
| <i>Les colorants basiques/ cationiques</i>   | 37 |
| <i>Les colorants de cuve</i>   | 38 |
| <i>Les colorants directs</i>   | 38 |
| <i>Les colorants dispersés</i>   | 38 |
| <i>Les colorants sulfurés</i>  | 39 |
| b. Utilisation et toxicité des colorants   | 39 |
| c. Rouge Congo (RC)  | 41 |
| I.9. Conclusion  | 42 |
| <i>References du chapitre I</i>  | 43 |
| <b><u>Chapitre II : Technique de caractérisation des matériaux synthétisés</u></b> |    |
| II.1. Introduction   | 54 |
| II.2. Diffraction des rayons X (DRX) en poudre                                     | 54 |
| II.2.1. Principe de DRX  | 54 |
| II. 2. N <sub>2</sub> - adsorption-désorption                                      | 57 |
| II.2.1. Principe de BET  | 57 |
| II.2.2. Adsorption   | 58 |
| 1. Chimisorption :   | 59 |
| 2. Physisorption   | 59 |
| II.2.2.1. Isothermes d'adsorption  | 59 |



# Sommaire

|  |    |
|--|----|
| II.2.2.2. Modèle d'adsorption  | 61 |
| 1. Modèle de Langmuir  | 61 |
| 2. Modèle de Freundlich  | 61 |
| II.2.2.3. Cinétiques d'adsorption  | 62 |
| a. <i>Modèle cinétique pseudo premier ordre</i>                                      | 62 |
| b. <i>Modèle cinétique pseudo second ordre</i>                                       | 62 |
| II.2.2.4. Facteurs influent sur l'adsorption   | 63 |
| a. <i>Température</i>  | 63 |
| b. <i>Nature d'adsorbat</i>  | 63 |
| c. <i>Nature d'adsorbant</i>   | 63 |
| d. <i>Dimension des pores</i>  | 63 |
| II.3. Spectroscopie photoélectronique  | 63 |
| II.3.1. Principe   | 63 |
| II.4. Spectrophotométrie UV-Visible  | 65 |
| II.4.1. Principe   | 66 |
| II.4.2. Loi de Beer Lambert  | 66 |
| II.5. Spectroscopie infrarouge (IR)  | 67 |
| II.5.1. Principe   | 68 |
| II.6. Conclusion   | 69 |
| <i>Références du chapitre II</i>   | 70 |
| <b><u>Chapitre III : Synthèse, caractérisation et application des Cu-HDLs</u></b>    |    |
| III.1. Introduction  | 71 |
| III.2. Protocole expérimental  | 71 |
| III.2.1. Synthèse des Mg-Cu-Al-HDLs  | 72 |
| III.3. Caractérisation des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés                  | 73 |
| III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)                                  | 73 |
| III.3.1.1. Influence de la quantité de Cu <sup>2+</sup> sur le paramètre (a)         | 78 |
| III.3.1.2. Influence de la quantité de Cu <sup>2+</sup> sur le paramètre (c)         | 79 |
| III.3.1.3. Influence de la quantité du Cu <sup>2+</sup> sur la largeur à mi hauteur  | 80 |
| III.3.1.4. Influence de la quantité de Cu <sup>2+</sup> sur la taille des particules | 81 |
| III.3.2. Isothermes adsorption-désorption  | 82 |
| III.4. Activité antibactérienne des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs                     | 83 |

# Sommaire

|   |            |
|---|------------|
| <i>a. Les germes testés</i>   | <b>83</b>  |
| <i>b. Mode opératoire</i>   | <b>83</b>  |
| <i>c. Discussion de l'activité antibactérienne des Mg-Cu-Al-HDLs</i>                                    | <b>84</b>  |
| III.5. Conclusion   | <b>88</b>  |
| <i>Références du chapitre III</i>   | <b>90</b>  |
| <b><i>Chapitre IV : Synthèse, caractérisation et application des Fe-HDLs</i></b>                        |            |
| IV.1. Introduction  | <b>93</b>  |
| IV.2. Protocole expérimental  | <b>93</b>  |
| IV.2.1. Synthèse des Mg-Fe-Al-HDLs  | <b>94</b>  |
| IV.3. Caractérisation des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés                                      | <b>97</b>  |
| IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)  | <b>97</b>  |
| IV.3.2. Analyse par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)                                  | <b>100</b> |
| IV.3.3. Point de zéro charge pH (PZC)   | <b>105</b> |
| IV.4. Adsorption du rouge congo par le Mg <sub>0.80</sub> -Fe <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> -HDLs | <b>106</b> |
| IV.4.1. Etude cinétique de l'élimination de rouge congo   | <b>107</b> |
| IV.4.2. Résultats et discussions  | <b>107</b> |
| IV.4.2.1. Effet de temps d'agitation sur l'adsorption du rouge congo                                    | <b>107</b> |
| IV.4.2.2. Effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption du rouge congo                                    | <b>108</b> |
| IV.4.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant  | <b>109</b> |
| IV.4.2.4. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du rouge congo                            | <b>110</b> |
| IV.4.2.5. Modélisation de la cinétique  | <b>111</b> |
| IV.4.2.6. Modèle de Langmuir et Freundlich  | <b>113</b> |
| IV.4.2.7. Mécanisme d'adsorption du rouge congo par Fe-HDLs   | <b>114</b> |
| IV.5. Conclusion  | <b>117</b> |
| <i>Références du chapitre IV</i>  | <b>118</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b>  | <b>121</b> |

## Liste des figures

| Figure             | Titre  | page      |
|--------------------|--|-----------|
| <b>Chapitre I</b>  |  |           |
| <b>I.1</b>         | Schéma expliquant la différence entre les argiles cationique et les argiles anioniques.    | <b>05</b> |
| <b>I.2</b>         | Substitution des $Mg^{2+}$ par $Al^{3+}$ dans la couche de Brucite.                        | <b>07</b> |
| <b>I.3</b>         | Représentation schématique des HDLs.   | <b>08</b> |
| <b>I.4</b>         | Représentation schématique des polytypes des HDLs.   | <b>09</b> |
| <b>I.5</b>         | Empilement des cations dans les rapports $M^{II}/M^{III}$ 2 et 3                           | <b>12</b> |
| <b>I.6</b>         | Différents types d'arrangement des chaînes alcalines dans l'espace interfoliaire.          | <b>14</b> |
| <b>I.7</b>         | Effet de mémoire des hydroxydes doubles lamellaires.                                       | <b>17</b> |
| <b>I.8</b>         | Schéma représentatif de la méthode d'échange anionique                                     | <b>20</b> |
| <b>I.9</b>         | Schéma représentatif des domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires.       | <b>28</b> |
| <b>I.10</b>        | Représentation schématique de la structure des bactéries                                   | <b>32</b> |
| <b>I.11</b>        | Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram-négatif     | <b>33</b> |
| <b>I.12</b>        | Test biologique de Cu-Zn-HDLs vis-à-vis les bactéries ( <i>E.Coli</i> et <i>S.aureus</i> ) | <b>34</b> |
| <b>I.13</b>        | Structure du jaune solide  | <b>36</b> |
| <b>I.14</b>        | Structure de triphénylméthane.   | <b>36</b> |
| <b>I.15</b>        | Structure de xanthène  | <b>37</b> |
| <b>I.16</b>        | Structure de la nitrosés   | <b>37</b> |
| <b>I.17</b>        | Réaction d'oxydation et de réduction de colorant indigo.                                   | <b>38</b> |
| <b>I.18</b>        | Structure de 1-amino-2-hydroxy anthraquinone   | <b>38</b> |
| <b>I.19</b>        | Structure du jaune de sulfure 4  | <b>39</b> |
| <b>I-20</b>        | Structure du Rouge Congo (RC).   | <b>41</b> |
| <b>Chapitre II</b> |  |           |
| <b>II.1</b>        | Phénomène de diffusion des photons X.  | <b>55</b> |
| <b>II.2</b>        | Phénomène de diffraction des photons X   | <b>55</b> |
| <b>II.3</b>        | Loi de Bragg   | <b>56</b> |

## *Liste des figures*

|                     |  |           |
|---------------------|--|-----------|
| <b>II.4</b>         | Diffractogramme des rayons X typique au Mg-Al-HDLs   | <b>56</b> |
| <b>II.5</b>         | Isotherme d'adsorption-désorption des Mg-Al-HDLs.  | <b>58</b> |
| <b>II.6</b>         | Phénomène d'adsorption   | <b>58</b> |
| <b>II.7</b>         | Différents types d'isotherme   | <b>60</b> |
| <b>II.8</b>         | Isotherme d'adsorption de Langmuir   | <b>61</b> |
| <b>II.9</b>         | Schéma de principe spectromètre photoélectronique  | <b>64</b> |
| <b>II.10</b>        | Spectre XPS de Zn-Fe-Al-HDLs   | <b>65</b> |
| <b>II.11</b>        | Spectrophotomètre UV-Visible   | <b>65</b> |
| <b>II.12</b>        | Principe de spectrophotomètre UV-Visible   | <b>66</b> |
| <b>II.13</b>        | Principe de l loi de Beer Lambert  | <b>67</b> |
| <b>II.14</b>        | Spectre IR des Mg-Al-HDLS  | <b>68</b> |
| <b>Chapitre III</b> |  |           |
| <b>III.1</b>        | Synthèse des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs  | <b>73</b> |
| <b>III.2</b>        | Diffractogramme des rayons X des nanocomposites synthétisées avec différents rapports molaires Cu/Al ((a=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.05</sub> -Al <sub>0.15</sub> , b=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.10</sub> -Al <sub>0.10</sub> , c=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> , , d=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.15</sub> -Al <sub>0.05</sub> et e= Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.20</sub> -CO <sub>3</sub> ) | <b>75</b> |
| <b>III.3</b>        | Diffractogramme des rayons X des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al et calcinés à T=450° C<br>■: MgO; +:CuO (a=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.05</sub> -Al <sub>0.15</sub> , b=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.10</sub> -Al <sub>0.10</sub> , c=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> , et d=Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.15</sub> -Al <sub>0.05</sub> ).                       | <b>77</b> |
| <b>III.4</b>        | Influence de teneur en  Cu <sup>+2</sup>   sur la variation de paramètre (a).  | <b>78</b> |
| <b>III.5</b>        | Influence de la teneur en  Cu <sup>+2</sup>   sur la variation du paramètre (c).   | <b>80</b> |
| <b>III.6</b>        | Influence de la teneur en  Cu <sup>+2</sup>   sur la variation de FWHM.  | <b>81</b> |
| <b>III.7</b>        | Influence de la teneur en  Cu <sup>+2</sup>  sur la variation du diamètre des particules (D).  | <b>81</b> |
| <b>III.8</b>        | Variation des diamètres des particules (D) en fonction de paramètre (a) .  | <b>82</b> |
| <b>III.9</b>        | Isothermes d'adsorption-désorption des Mg-Cu-Al-HDLs.  | <b>83</b> |

## *Liste des figures*

|                    |   |            |
|--------------------|---|------------|
| <b>III.10</b>      | Application antibactérienne des Mg-Cu-Al-HDLs<br>- Incubation des boîtes à T=37°C.  | <b>84</b>  |
| <b>III.11</b>      | Activité antibactérienne des nanocomposites non calcinés et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al<br>(Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.05</sub> -Al <sub>0.15</sub> , Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.10</sub> -Al <sub>0.10</sub> , Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> , et Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.15</sub> -Al <sub>0.05</sub> ) contre les bactéries ((a) <i>E.Coli</i> , (b) <i>S.aureus</i> , (c) <i>Enterococcus faecalis</i> , (d) <i>B.Subtilis</i> , (e) <i>Ps.aeruginosa</i> ).       | <b>87</b>  |
| <b>III.12</b>      | Activité antibactérienne des nanocomposites calcinés à T=450°C et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al<br>(Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.05</sub> -Al <sub>0.15</sub> , Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.10</sub> -Al <sub>0.10</sub> , Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> , et Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.15</sub> -Al <sub>0.05</sub> ) contre les bactéries ((a) <i>E.Coli</i> , (b) <i>S.aureus</i> , (c) <i>Enterococcus faecalis</i> , (d) <i>B.Subtilis</i> , (e) <i>Ps.aeruginosa</i> ). | <b>88</b>  |
| <b>Chapitre IV</b> |   |            |
| <b>IV.1</b>        | Protocole expérimental de la synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs  | <b>93</b>  |
| <b>IV.2</b>        | Synthèse des Fe-HDLs par la méthode de co-précipitation   | <b>95</b>  |
| <b>IV.3</b>        | . Synthèse des nanocomposites Cu-Fe-HDLs  | <b>96</b>  |
| <b>IV.4</b>        | Différents précipités des Fe-HDLs obtenus   | <b>96</b>  |
| <b>IV.5</b>        | Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Fe/Al  | <b>98</b>  |
| <b>IV.6</b>        | Spectres XPS (Survey) des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Fe/Al.   | <b>102</b> |
| <b>IV.7</b>        | Spectre XPS de Al2p pour le matériau Fe <sub>0.20</sub> -Al <sub>0.00</sub> -HDLs   | <b>103</b> |
| <b>IV.8</b>        | Spectres XPS de Cu2p.   | <b>103</b> |
| <b>IV.9</b>        | Spectres XPS de Fe2p des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Fe/Al   | <b>104</b> |
| <b>IV.10</b>       | Graphe du point de charge zéro pH (PZC)   | <b>105</b> |

## *Liste des figures*

|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| <b>IV.11</b> | Structure chimique de rouge congo.  | <b>106</b> |
| <b>IV.12</b> | Courbe d'étalonnage de rouge congo.   | <b>106</b> |
| <b>IV.13</b> | Effet de temps d'agitation sur la quantité adsorbée de rouge congo.         | <b>108</b> |
| <b>IV.14</b> | Effet de masse de Fe-HDLs sur la quantité adsorbée du rouge congo.          | <b>109</b> |
| <b>IV.15</b> | Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée du rouge congo. | <b>110</b> |
| <b>IV.16</b> | Effet pH initiale sur le rendement d'adsorption du rouge congo.             | <b>111</b> |
| <b>IV.17</b> | Modèle cinétique pseudo premier ordre                                       | <b>112</b> |
| <b>IV.18</b> | Modèle cinétique pseudo seconde ordre                                       | <b>112</b> |
| <b>IV.19</b> | Linéarité de modèle de Langmuir   | <b>113</b> |
| <b>IV.20</b> | Linéarité de modèle de Freundlich   | <b>114</b> |
| <b>IV.21</b> | Spectre IR des Fe-HDLs avant l'adsorption du RC.                            | <b>115</b> |
| <b>IV.22</b> | Spectre IR des Fe-HDLs après l'adsorption du RC.                            | <b>116</b> |
| <b>IV.23</b> | Mécanisme d'adsorption du rouge congo par Fe-HDLs.                          | <b>116</b> |

## *Liste des tableaux*

| <b>Tableau</b>      | <b>Titre</b>   | <b>page</b> |
|---------------------|--|-------------|
| <b>Chapitre I</b>   |  |             |
| <b>I.1</b>          | Différents cations divalents et trivalents utilisés dans la synthèse des HDLs  | <b>07</b>   |
| <b>I.2</b>          | Rayons ioniques des cations divalents et trivalents.   | <b>10</b>   |
| <b>I.3</b>          | Phases obtenues avec la variation de valeur du x   | <b>12</b>   |
| <b>I.4</b>          | Valeur de (c') en fonction de l'anion compensateur   | <b>13</b>   |
| <b>I.5</b>          | Valeurs de capacité d'échange anionique par unité de charge en fonction de rapport $R_M$   | <b>18</b>   |
| <b>I.6</b>          | pH de formation de quelques phases HDLs  | <b>19</b>   |
| <b>I.7</b>          | Adsorption des anions par les hydroxydes doubles lamellaires.  | <b>31</b>   |
| <b>I.8</b>          | Domaines d'utilisation et les effets sanitaires des colorants  | <b>40</b>   |
| <b>I.9</b>          | Liste des HDLs synthétisés et colorants utilisés   | <b>41</b>   |
| <b>Chapitre II</b>  |  |             |
| <b>II.1</b>         | Différence entre la chimisorption et la physisorption  | <b>59</b>   |
| <b>Chapitre III</b> |  |             |
| <b>III.1</b>        | Réactifs utilisés dans la synthèse des Cu-HDLs   | <b>72</b>   |
| <b>III.2</b>        | Les différents rapports molaires entre $Mg^{2+}$ , $Cu^{2+}$ et $Al^{3+}$ .  | <b>73</b>   |
| <b>III.3</b>        | Paramètres expérimentaux des nanocomposites synthétisés  | <b>78</b>   |
| <b>III.4</b>        | Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites non calcinés et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al                 | <b>86</b>   |
| <b>III.5</b>        | Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al et calciné à $T=450^{\circ}C$ . | <b>87</b>   |
| <b>Chapitre IV</b>  |  |             |
| <b>IV.1</b>         | Réactifs utilisés dans la synthèse des Mg-Fe-Al-HDLs   | <b>94</b>   |
| <b>IV.2</b>         | Différents rapports molaires entre $Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ et $Al^{3+}$ .  | <b>95</b>   |
| <b>IV.3</b>         | Différents rapports molaires entre $Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Cu^{2+}$ et $Al^{3+}$ .  | <b>96</b>   |
| <b>IV.4</b>         | Paramètres expérimentaux pour les nanocomposites synthétisés   | <b>99</b>   |
| <b>IV.5</b>         | Caractérisation physico-chimique du rouge congo  | <b>106</b>  |
| <b>IV.6</b>         | Paramètres calculés de pseudo premier et deuxième ordre.   | <b>113</b>  |
| <b>IV.7</b>         | Paramètres calculés de modèle de Langmuir et Freundlich  | <b>114</b>  |

## *Liste des abréviations*

---

|   |  |
|---|--|
| MCM-41: Mobil Composition of Matter ;                           | ( $\lambda$ ) : Longueur d'onde ;                                  |
| SBA-15: Santa Barbara Amorphous ;                               | BET : Breuner, Emmet ; Teller ;                                    |
| HDLs : Hydroxyde double lamellaire ;                            | S <sub>BET</sub> : Surface spécifique ;                            |
| HTLc : Hydrotalcite ;   | D <sub>p</sub> : Diamètre des pores ;                              |
| M <sup>II</sup> : Cation divalent ;                             | V <sub>p</sub> : Volume poreux ;                                   |
| M <sup>III</sup> : Cation trivalent ;                           | XPS : Spectroscopie photoélectronique ;                            |
| X : Densité de charge ;   | E <sub>l</sub> : Energie de liaison ;                              |
| R <sub>M</sub> : Rapport métallique ;                           | E <sub>c</sub> : Energie cinétique ;                               |
| (a): Distance entre deux cations adjacent ;                     | UV-visible : Ultrat violet visible ;                               |
| (c): Trois fois la distance basale ;                            | C <sub>i</sub> : Concentration initiale ;                          |
| MgO : Oxyde de magnésium ;                                      | C <sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre ;                     |
| CuO : Oxyde de cuivre ;   | C <sub>t</sub> : Concentration à l'instant t ;                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Oxyde d'aluminium ;            | (q <sub>e</sub> ) : Quantité adsorbée à l'équilibre ;              |
| CO <sub>2</sub> : Dioxyde de carbone ;                          | (q <sub>t</sub> ) : Quantité adsorbée à l'instant t ;              |
| CEA : Capacité d'échange anionique ;                            | (q <sub>m</sub> ) : Quantité adsorbée maximale ;                   |
| pH : Potentiel en hydrogène ;                                   | K <sub>1</sub> : Constant de vitesse modèle pseudo-premier ordre ; |
| Å : Angstrom ;  | K <sub>2</sub> : Constant de vitesse modèle pseudo-second ordre ;  |
| pK <sub>a</sub> : Constant d'acidité ;                          | A : Absorbance ;   |
| Bz : Benzoate ;   | (d <sub>003</sub> ) : Espace basale suivant le pic (003) ;         |
| Bp : Benzylpenicilline ;  | (d <sub>001</sub> ) : Espace basale suivant le pic (110) ;         |
| ADN : Acide désoxyribonucléique ;                               | IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;          |
| AgNp: Nanoparticules d'argent;                                  | ( $\beta$ ): Point d'inflexion;                                    |
| Cu <sup>2+</sup> : Cations de cuivre ;                          | FWHM: Full width at half maximum;                                  |
| Fe <sup>2+</sup> : Cation de fer ;                              | PZC: Point charge zero;  |
| Cu-HDLs : Hydroxyde double lamellaire incorporé par le cuivre ; | RC: Rouge congo;   |
| Fe-HDLs : Hydroxyde double lamellaire incorporé par le fer ;    | R% : Rendement d'adsorption.                                       |
| DRX: Diffraction des rayons X;                                  |  |
| ( $\theta$ ): Angle incidente des rayons X ;                    |  |



# Introduction Générale

### **Introduction générale**

Le contrôle de l'état de notre environnement, de notre santé, d'optimisation écologique et économique a connu dans les dernières années un essor lié à cette volonté de contrôle. Aujourd'hui, la pollution de nature biologique et chimique a augmenté selon l'évolution de l'activité industrielle de l'homme. Ces activités contribuent d'une manière directe dans la destruction de l'environnement et de la santé humaine et provoquent plusieurs problèmes environnementales et sanitaires prenant comme preuve la pandémie du Covid-19 et le développement des phénomènes de pollution et d'effet de serre.

De ce fait, la synthèse des nanocomposites inorganiques ou des matériaux hybrides organiques-inorganiques est un domaine de recherche très attractif en raison de différentes propriétés texturales et du système poreux de ces matériaux. Ces derniers sont utilisés dans des applications scientifiques et industrielles car la résolution de beaucoup de problèmes environnementaux ou industriels nécessite actuellement l'utilisation optimale de ces matériaux.

Parmi ces matériaux on trouve les matériaux argileux (argiles cationiques et anioniques), les magadites [1], les zéolithes et les MCM-41 [2, 3]. Ils interviennent dans plusieurs applications potentielles tel que la catalyse [4, 5], comme catalyseurs à oxydant métalliques mixtes [6, 7], comme adsorbants [8, 9], échangeurs des anions [10, 11]. Si les argiles cationiques sont naturellement très abondantes, la famille des argiles anioniques ou des hydroxydes doubles lamellaires a été connue avec la découverte des hydrotalcites au 19<sup>ème</sup> siècle.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont été étudiés depuis les années 1950, mais ce n'est que depuis 1960 que la communauté scientifique a connu la structure de ces argiles par les travaux de Allmann et Taylor [12, 13]. Les HDLs en raison de leurs morphologies et leurs caractéristiques structurales permettent l'ajustement de ces propriétés dans la perspective de leurs utilisations dans divers domaines pharmaceutiques [14, 15], catalytiques [16] et environnementales [17].

Les HDLs sont connus comme des argiles anioniques de nature basique résultant de l'empilement des feuillets de type brucite  $Mg(OH)_2$  chargé positivement à cause de la substitution partielle des cations  $Mg^{2+}$  par ceux d' $Al^{3+}$ . Cette charge positive est compensée par les anions interlamellaires présents ou intercalés dans l'espace interfoliaire des HDLs. Les anions intercalés dans cet espace jouent un rôle très important dans l'exploitation de ces matériaux car lorsqu'on introduit des anions organiques dans la région interfoliaire, on obtient

des matériaux hybrides organique-inorganique qui ouvrent une vaste gamme d'application dans divers champs d'exploitation.

Les HDLs font l'objet de plusieurs études en raison de leurs propriétés structurales comme la possibilité d'insérer ou substituer plusieurs métaux divalents et trivalents dans les feuillets de ces matériaux, la grande capacité d'échange anionique, la stabilité thermique et la capacité de régénérer leurs structures fondamentales après le traitement thermique. Les oxydes mixtes et les oxydes métalliques issus après la calcination des HDLs possèdent des caractéristiques importantes tels que des propriétés redox, l'obtention des sites acido-basiques ainsi que l'augmentation de la surface spécifique ce qui favorise leurs utilisations dans le domaine de catalyse hétérogène.

C'est dans le but de la compréhension de l'influence de la substitution des métaux au sein des feuillets qui forment les HDLs sur les propriétés structurales et aussi sur les domaines d'exploitation de ces matériaux que ce travail a été réalisé, celui-ci est basé sur l'insertion du cuivre et du fer dans la charpente des Mg-Al-HDLs avec différents rapports molaires et la caractérisation des nanocomposites résultants par différentes méthodes d'analyses tels que DRX (diffraction des rayons X), XPS (spectroscopie photoélectronique des rayons X) et BET (Brunauer, Emmett et Telle). L'utilisation de ces matériaux synthétisés a été testée dans le domaine biologique comme inhibiteurs antibactériens d'une part et dans le domaine environnemental comme adsorbants des colorants d'autre part.

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

Le premier chapitre de cette thèse présente une revue bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires avec une description détaillée sur la structure, la morphologie, les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux ainsi que les facteurs qui influent sur la synthèse des HDLs. Les différents domaines d'applications de ces matériaux (HDLs) ont été présentés en mettant en évidence les travaux effectués particulièrement dans l'application biologique et environnementale.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les principes de différentes techniques d'analyses utilisées pour étudier les propriétés structurales des matériaux synthétisés. Parmi ces techniques d'analyses on peut citer DRX, BET, XPS et IRTF et spectroscopie d'UV-visible. En fin du chapitre, un aperçu bibliographique sur le phénomène d'adsorption a été présenté.

Le troisième chapitre décrit l'élaboration des nanocomposites du HDLs à base de cuivre avec différents rapports molaires Cu/Al ( $Mg_{0.80}-Cu_{0.05}-Al_{0.15}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Cu_{0.10}-Al_{0.10}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Cu_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Cu_{0.15}-Al_{0.05}$ -HDLs et  $Mg_{0.80}-Cu_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs), ensuite la caractérisation des différents échantillons et l'application de ces derniers et leurs phases

## *Introduction générale*

---

calcinés comme inhibiteurs antibactériens vis-à-vis des bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif.

Le quatrième chapitre concerne la préparation des nanocomposites des HDLs à base de fer avec différents rapport molaires Fe/Al ( $Mg_{0.80}Fe_{0.05}Al_{0.15}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}Fe_{0.10}Al_{0.10}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}Fe_{0.14}Al_{0.06}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}Fe_{0.15}Al_{0.05}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}Fe_{0.20}Al_{0.00}$ -HDLs et  $Mg_{0.80}Fe_{0.14}Cu_{0.014}Al_{0.06}$ -HDLs ) et l'évaluation de l'efficacité de ces matériaux comme adsorbants d'un colorant anionique avec l'optimisation des différents paramètres cinétiques (temps de contact, pH de milieu, la masse de matériau, concentration initiale ...ect).

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif générale sur les différents résultats obtenus durant cette étude.

**Références**

- [1] A. Mokhtar, S. Abdelkrim, M. Hachemaoui, M. Adjdir, M. Zahraoui, B. Boukoussa, *Applied Clay Science* 198 (2020) 105823.
- [2] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, F. Friedrich, T. Scherer, P. Weidler, *Applied Clay Science* 46 (2009) 185-189.
- [3] N. Bouchikhi, M. Adjdir, K.C. Bendeddouche, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H.A. Tabti, A. Sehmi, H. Miloudi, *Materials Research Express* 6 (2020) 1250j1257.
- [4] W.Y. Hernández, J. Lauwaert, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, *Green Chemistry* 19 (2017) 5269-5302.
- [5] P. Sipos, I. Pálinkó, *Catalysis today* 306 (2018) 32-41.
- [6] X. Lin, R. Li, M. Lu, C. Chen, D. Li, Y. Zhan, L. Jiang, *Fuel* 162 (2015) 271-280.
- [7] O. Kikhtyanin, L. Čapek, Z. Tišler, R. Velvarská, A. Panasewicz, P. Diblíková, D. Kubička, *Frontiers in chemistry* 6 (2018) 176.
- [8] K. El Hassani, B.H. Beakou, D. Kalnina, E. Oukani, A. Anouar, *Applied Clay Science* 140 (2017) 124-131.
- [9] C. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Small* 10 (2014) 4469-4486.
- [10] J. Xu, Y. Song, Q. Tan, L. Jiang, *Journal of Materials Science* 52 (2017) 5908-5916.
- [11] N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, V. Zaitsev, *Advances in colloid and interface science* 245 (2017) 62-80.
- [12] H. Taylor, *Mineralogical Magazine* 39 (1973) 377-389.
- [13] R. Allmann, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24 (1968) 972-977.
- [14] D.G. Evans, X. Duan, *Chemical Communications* (2006) 485-496.
- [15] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science* 36 (2007) 122-132.
- [16] P. Liu, C. Wang, C. Li, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 159-168.
- [17] M. Islam, R. Patel, *Desalination* 256 (2010) 120-128.

# Revue Bibliographique

## I.1.Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent l'axe principal de notre étude, ce sont des argiles anioniques synthétisées, pour cela on va tout d'abord présenter brièvement quelques notions sur les argiles de manière générale.

Les argiles sont des composés minéraux connus depuis l'éternité et très abondantes dans la nature, elles appartiennent à la famille des matériaux lamellaires. Les argiles possèdent plusieurs propriétés et différentes structures selon leurs compositions et leurs concentrations en minéraux. Les matières argileuses sont utilisées quotidiennement dans différents domaines d'applications élargis grâce aux recherches scientifiques avancées. Elles sont utilisées comme matière première pour la fabrication du papier, dans l'industrie pétrolière, dans le domaine médicale, comme adsorbants et sources de silice dans les synthèses des nanomatériaux (MCM-41, Zéolites, SBA-15) [1].

Les argiles sont divisées en deux grandes classes :

- Les argiles cationiques : caractérisées par un espace interfoliaire occupé par les cations compensateurs, on les trouve abondamment dans la nature.
- Les argiles anioniques ou bien les hydroxydes doubles lamellaires « HDLs » qui sont caractérisés par un espace interfoliaire dont on peut y insérer des anions échangeables, ces matériaux sont rares dans la nature mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser. La figure I. 1 représente la différence entre les argiles cationiques et les argiles anioniques.

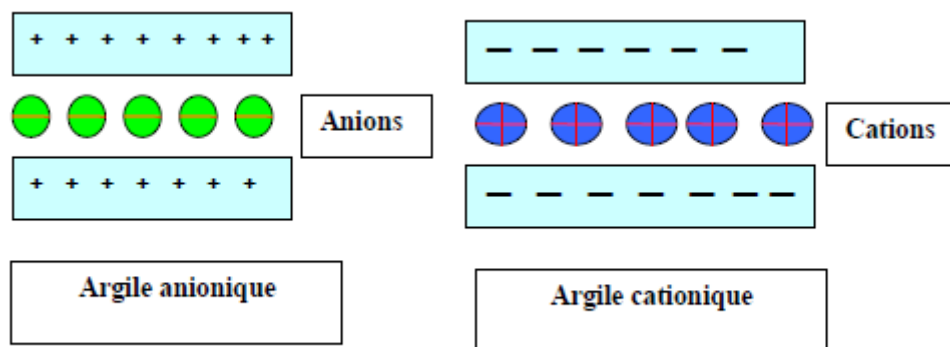


Fig. I.1. Schéma explicatif de la différence entre les argiles cationiques et anioniques.

## I.2. Historique des hydroxydes doubles lamellaires

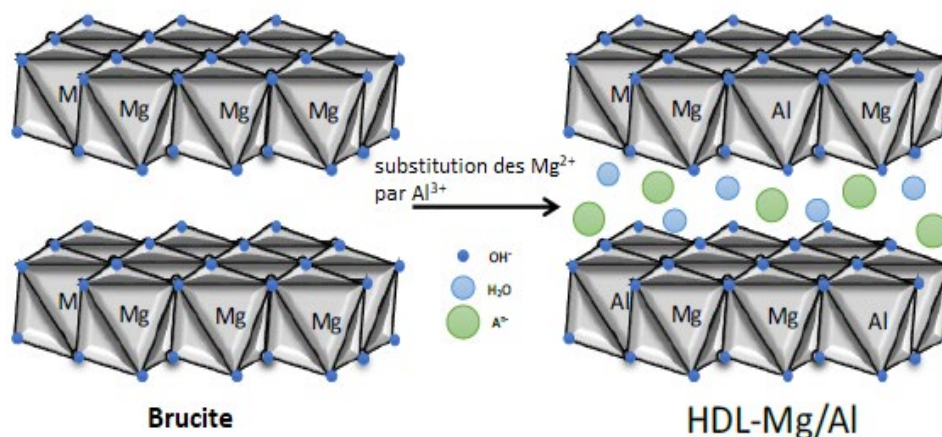
Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ou bien les hydrotalcites (HTLc) se sont des matériaux appartenant à la famille des argiles anioniques caractérisées par une grande capacité d'échange anionique. En 1892, Cavana et coll. [2] ont synthétisé pour la première fois le solide des hydroxydes doubles lamellaires, en 1915 un professeur Italien a présenté la structure exacte des hydrotalcites  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  [3], mais la structure des HDLs n'a été découverte que dans les années 60 par Allman et Taylor [4, 5] qui ont déduit que les cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont présents dans la même couche et que l'espace interfoliaire a été occupé par les ions carbonates et par les molécules d'eau. Au début des années 70, les composés hydrotalcites ont été utilisés dans le domaine catalytique, par la suite les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés dans plusieurs domaines d'applications comme la catalyse [6-8], échangeurs des ions, tamis moléculaire, domaine pharmaceutique, adsorbant, antiacide et anti peptide.

## I.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

Pour mieux comprendre la structure des hydroxydes doubles lamellaires, il faut d'abord rappeler la structure de la brucite, car la structure des HDLs est basée sur celle de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les hydroxydes doubles lamellaires sont constitués d'un empilement des feuillets semblables à celles de la brucite, ces feuillets sont liés entre eux par les liaisons d'hydrogène. Ces derniers sont formées par l'association continue des octaèdres  $\text{M}(\text{OH})_6$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$  ect...). Ces octaèdres contiennent des arêtes communes, au centre de ces dernières on trouve l'ion métallique divalent qui se situe dans le plan médian d'octaèdre et les ions hydroxyles qui sont déposés dans ses sommets, chaque ion est partagé par trois octaèdres [9].

La brucite possède des feuillets neutres mais dans les hydroxydes doubles lamellaires, une partie des ions bivalents est substituée par des ions trivalents ce qui induit une charge positive dans les feuillets (Fig. I.2). Cette charge est compensée par les anions compensateurs et les molécules d'eau présents dans l'espace interfoliaire, ce qui assure une neutralité électrostatique de l'édifice minérale (Fig. I.3). La stabilité et la cohésion de la structure s'établent par l'interaction électrostatique entre les feuillets métalliques et les anions interlamellaires d'une part, d'autre part à cause de la liaison d'hydrogène formée entre les anions interfoliaire et les groupes hydroxyles de la brucite.



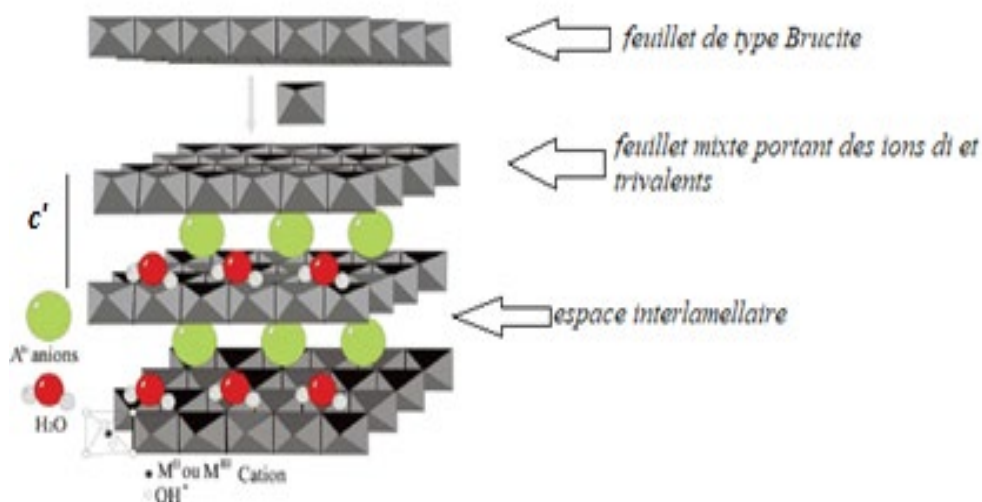


**Fig. I.2.** Substitution des  $Mg^{2+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche de Brucite.

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est la suivante :  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/y}.y.H_2O]^{x-}$  où  $M^{II+}$  et  $M^{III+}$  sont respectivement les cations divalents et trivalents ;  $A^{n-}$  : est l'anion intercalé dans l'espace interfoliaire ;  $x$  : est la densité de charge tel que  $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$  leur valeur comprise entre 0.20 et 0.33 pour obtenir une phase d'hydrotalcite pure [10] [11, 12] ;  $y$  : est le nombre des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire. La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires montrent qu'il est possible de synthétiser plusieurs types d'HDLs avec différents rapports  $M^{II}/M^{III}$  et même avec deux ou plusieurs cations métalliques. Le tableau. I.1 présente les différents cations utilisés dans la synthèse des HDLs.

**Tableau I.1.** Différents cations divalents et trivalents utilisés dans la synthèse des HDLs.

| Composition |            |             | La phase obtenue |
|-------------|------------|-------------|------------------|
| $M^{II+}$   | $M^{III+}$ | $A^{n-}$    |                  |
| $Mg^{2+}$   | $Al^{3+}$  | $CO_3^{2-}$ | Hydrotalcite     |
| $Mg^{2+}$   | $Cr^{3+}$  | $CO_3^{2-}$ | Estectite        |
| $Ni^{2+}$   | $Al^{3+}$  | $CO_3^{2-}$ | -                |
| $Ni^{2+}$   | $Fe^{3+}$  | $CO_3^{2-}$ | -                |



**Fig. I.3.** Représentation schématique des HDLs.

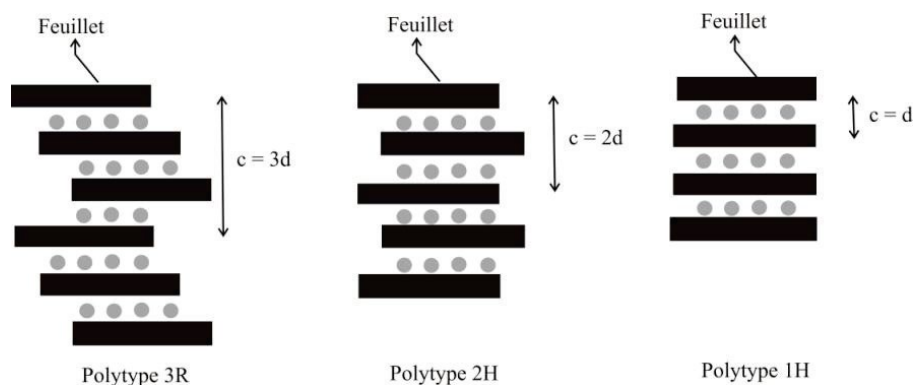
D'après la littérature ; l'hydroxalcite naturelle se cristallise dans un système rhomboédrique (R-3m). D'une façon générale, les HDLs se cristallisent dans deux types de système cristallin (système rhomboédrique R et système hexagonale H) avec des paramètres de maille (a) et (c) tel que, (a) ( $a=2d_{(110)}$ ) est la distance entre deux cations adjacents dans la même feuillet ou bien c'est la périodicité dans le plan (110) des feuillets, et (c) ( $c=3d_{(003)}$ ) est la périodicité d'empilement des feuillets suivant le plan (003) ou d'un autre sens c'est trois fois la distance qui définit l'épaisseur d'une couche brucite et d'une inter couche. La variation de ces paramètres est influencée par différents aspects; la valeur du paramètre (a) est liée principalement au rayon ionique des cations et aussi au taux de substitution du cation trivalent [13], la valeur du paramètre (c) est liée à la nature, l'orientation, la charge et au taux d'hydratation de l'anion intercalé.

D'une façon générale les HDLs synthétisées dans le laboratoire sont des polytypes qui ont une symétrie rhomboédrique (mode 3R) et groupe d'espace R-3m [14]. Ils sont constitués par trois couches avec un empilement de feuillets (AC-CB-BA-AC) tel que A, B et C représentent les plans des groupements hydroxyles. Dans ce cas la maille élémentaire contient trois feuillets et l'espace (c) est égale à trois fois l'espace basale, on prend par exemple le pyroaurite avec paramètre de maille  $c=23.41 \text{ \AA}$ .

Il existe aussi d'autres minéraux polytypes avec une symétrie hexagonale 2H. Ils sont constitués par deux feuillets dans la maille élémentaire avec une séquence de type (AC-CA-

AC) et un groupe d'espace  $P-C_3/mC$ . On prend comme exemple, le sjögrenite qui se cristallise dans un système hexagonal (mode 2H) avec les paramètres de maille  $a=3.1 \text{ \AA}$  et  $c=15.5 \text{ \AA}$ .

Un troisième type de polytype noté 1H, il appartient à la maille hexagonale et se caractérise par une seule couche comme celui de la brucite avec un empilement des feuillets (AB-AB). Ce type est décrit par Crepaldi et coll.[15] . Les différents polytypes sont présentés dans la Fig. I.4.



**Fig. I. 4.** Représentation schématique des polytypes des HDLs.

Les différents polytypes des hydroxydes doubles lamellaires sont définis par deux symétries interfoliaire, prismatique (Pq), tétraédrique (Tdq) et octaédrique (Ohq). Cette différence est due à la localisation des groupements hydroxyles, dans le cas prismatique les groupements hydroxyles sont situés dans les mêmes sites tandis que dans le cas octaédrique, les hydroxyles sont situés dans des sites différents. Cette différence est aussi due à la nature de l'anion intercalé.

Bookin et coll .[16] ont montré que l'anion carbonate favorise la symétrie prismatique mais l'anion sulfate peut prendre une symétrie prismatique et octaédrique en même temps.

### I.3.1. Composition des feuillets

A cause de leurs propriétés physique-chimique, leurs surfaces spécifiques ; leurs capacités d'échanger les anions, les hydroxydes doubles lamellaires font partie de grands nombres d'études. Ils sont classés comme des matériaux intelligents en raison de la possibilité de modifier leurs structures pendant la synthèse par insertion ou substitution des différents cations.

Dans ce contexte, plusieurs groupes de recherche sont intéressés par la synthèse de ces matériaux en jouant sur les rapports  $M^{II}/M^{III}$  et la nature des cations métalliques constituent les

couches des HDLs d'où la possibilité d'obtenir plusieurs phases argileuses de type hydrotalcite avec différentes propriétés structurales.

### I.3.1.1. Nature des cations métalliques $M^{II}$ et $M^{III}$

Plusieurs cations métalliques peuvent être utilisés dans la synthèse des HDLs, généralement les cations divalents possédants un rayon ionique similaire ou voisin au magnésium s'insèrent ou se substituent rapidement dans les sites octaédriques des feuillets de la brucite, Miyata et al., Taylor et coll., Reichle et coll. [17-19] ont reporté la combinaison des métaux trivalents et divalents dans la synthèse des HDLs, parmi ces métaux on peut citer :  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$ .

Il est possible de substituer une partie de magnésium avec d'autres métaux bivalents pour obtenir des phases caractérisées par un mélange des métaux divalents. Morpurgo et coll. [20] ont reporté la synthèse des HDLs avec un mélange de cuivre, zinc et cobalt. Koli et coll. ont décrit la synthèse des HDLs avec des feuillets constitués du magnésium (II) et du zinc (II) come cations bivalents et l'aluminium come cation trivalent, Aguilar et coll. [21] ont synthétisé les HDLs par le magnésium (II) et zinc (II) come cations divalents mais avec le galium come cation trivalent, ils ont aussi synthétisé des HDLs avec deux cations trivalents  $Al^{3+}$  et  $Ga^{3+}$ . Pour certains cations métalliques, leur insertion dans les sites octaédrique peut provoquer une modification dans la géométrie de la structure à cause de leurs rayons ioniques tels que  $Mn^{2+}$ ,  $Pd^{3+}$ ,  $Cd^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  et  $V^{3+}$  [19, 22-25]. Le tableau. I. 2 présente les différents rayons ioniques des cations utilisés dans la synthèse des HDLs.

**Tableau. I. 2.** Rayons ioniques des cations divalents et trivalents.

|           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $M^{II}$  | $Be^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Ca^{2+}$ |
| R (Å)     | 0.30      | 0.65      | 0.69      | 0.72      | 0.74      | 0.76      | 0.80      | 0.97      | 0.98      |
| $M^{III}$ | $Al^{3+}$ | $Ga^{3+}$ | $Ni^{3+}$ | $Co^{3+}$ | $Fe^{3+}$ | $Mn^{3+}$ | $Cr^{3+}$ | $Ti^{3+}$ | $In^{3+}$ |
| R (Å)     | 0.50      | 0.62      | 0.62      | 0.63      | 0.64      | 0.66      | 0.69      | 0.76      | 0.81      |

Selon les valeurs du tableau. I.2, le cation  $Ca^{2+}$  possède un rayon ionique important par rapport à celle de  $Mg^{2+}$ , Resolot et coll. [26] ont montré que les octaèdres occupés par les cations  $Ca^{2+}$  peuvent accepter une autre coordinence avec les molécules d'eau de l'espace interfoliaire ce qui conduit à un changement dans la symétrie de  $D_{3d}$  à  $C_{3v}$ .

Dans le cas exceptionnel, l'incorporation des ions come  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  qui possèdent une configuration électronique insaturée  $d^9$  provoque une déformation dans la

structure octaédrique de feuillet brucite, par exemple, malgré que le cation de cuivre possède un rayon ionique voisin de rayon ionique du l'ion de magnésium, il ne forme pas une couche lamellaire lorsqu'il est incorporé pendant la synthèse des HDLs si et seulement s'il compagne avec un autre cation divalent come le  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Ce comportement peut être attribué à l'effet coopératif de Jahn Teller qui provoque la distorsion de la structure octaédrique en plan carré soit par compression ou par élongation des liaisons cation-hydroxyle avec un gain d'énergie. Tant que le rapport  $Cu^{II}/M^{II}$  est inférieur de 1, les ions de  $Cu^{2+}$  s'organisent dans les sites de coordination octaédrique non déformé dans le feuillet de brucite, cependant, lorsque le rapport  $Cu^{II}/M^{II}$  est supérieur de 1, les ions  $Cu^{2+}$  peuvent se placer dans les sites octaédriques déformés, ce qui provoque la formation des hydroxydes de cuivre avec la formation de la phase hydrotalcite [2, 27, 28].

Concernant les cations trivalents, ils peuvent tous être utilisés dans la synthèse des HDLs sauf les cations  $Ti^{3+}$  et  $V^{3+}$  vu leur instabilité dans l'air. Pour les cations quadrivalents, il est important de contrôler les phases obtenues car on remarque l'apparition des oxydes  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ , dans le cas de  $Ni^{2+}/Ti^{4+}$  [29] et  $Co^{2+}/Zr^{4+}/Si^{4+}$  [30].

### I.3.1.2. Valeur de substitution x

La variable x est définie comme la densité de la charge des feuillets, elle est lié directement avec le rapport des cations par la relation  $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ . Cette valeur nous permet aussi de déterminer la quantité des sites interfoliaire pouvant être occupés par les anions compensateurs. Dans le cas général, la phase hydrotalcite peut être obtenue si la proportion des cations divalents et trivalents se situe dans l'intervalle  $0.1 < x < 0.5$ , mais Cavani et coll.[2] ont montré que l'obtention d'une phase hydrotalcite pure n'est possible que si x prend une valeur comprise entre 0.22 et 0.33.

Par contre, pour les valeurs de x supérieures à 0.33, il se forme d'autres phases telles que les hydroxydes (Tableau I.3). Dans ce cas les cations  $Al^{3+}$  sont voisins les uns aux autres ce qui provoque la formation des hydroxydes d'aluminium  $Al(OH)_3$ . Alors que, pour les valeurs de x inférieure à 0.33, les octaèdres contenant  $Al^{3+}$  ne sont pas adjacents selon Brindley et coll.[31] d'où on obtient la formation des hydroxydes de magnésium  $Mg(OH)_2$ . Donc l'augmentation de la concentration des cations trivalents s'accompagne avec une déhydroxylation ce qui résulte une stabilité de la charge de matériau cela provoque une stabilité dans la quantité des anions intercalés [32, 33]. Dans d'autres cas particuliers, la formation des hydroxydes d'aluminium est possible si on travaille avec un excès d'aluminium ce qui est confirmé par les travaux de Pausch et coll. [34].

Tableau. I.3. Phases obtenues avec la variation de valeur de x

| Cations    | Valeur de x | Phases observées |
|------------|-------------|------------------|
| Cu, Zn, Al | 0.1         | Rosasite + HTlc  |
|            | 0.17        | HTlc + Rosasite  |
|            | 0.25        | HTlc             |
|            | 0.31        | HTlc             |

### I.3.1.3. Répartition des cations $M^{II+}$ et $M^{III+}$ dans les feuillets

Dans les feuillets de la brucite et des HDLs, les cations divalents et trivalents sont répartis d'une manière désordonnée selon la règle d'exclusion cationique [35] qui stipule que la formation d'une liaison  $M^{III}-M^{III}$  est impossible, et que chaque cation trivalent est entouré par six cations divalents. Une répartition à un ordre local peut se former pour tous les rapports  $M^{II}/M^{III}$  sauf pour le rapport  $M^{II}/M^{III}=2$  où la répartition a un ordre à longue distance. La figure. I.5 représente l'empilement des cations pour des rapports  $M^{II}/M^{III}$  égaux à 2 et 3.

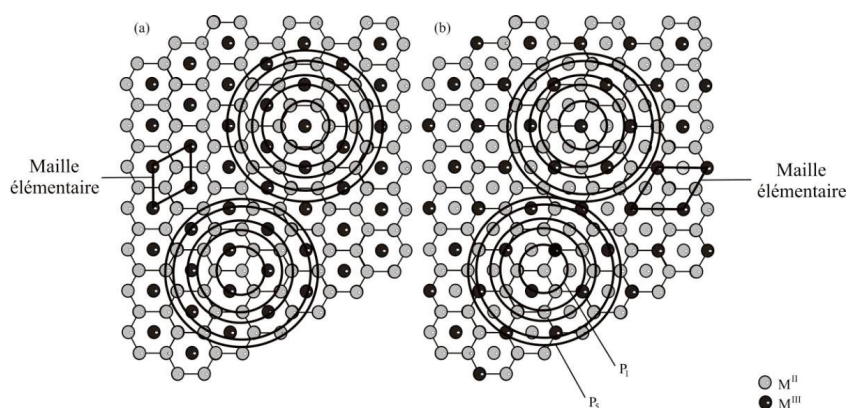


Fig. I.5. Empilement des cations dans les rapports  $M^{II}/M^{III}$  2 et 3.

### I.3.2. Description et composition de l'espace interfoliaire

Une des propriétés la plus importante des HDLs est leurs capacités d'échanger les anions dans la région interfeuillet. Différents composés anioniques avec différentes structures peuvent s'intercaler dans cette région. En raison de cette propriété, on peut obtenir plusieurs types d'HDLs et on peut modifier leurs structures et leurs propriétés physico-chimique en jouant sur la nature des anions intercalés dans l'espace interfoliaire.

### I.3.2.1. Nature des composés compensateurs

L'espace interfoliaire des HDLs contient des anions et des molécules d'eau qui compensent la charge positive des feuillets, Ces matériaux sont caractérisés par une forte combinaison au sein des feuillets et par une cohésion faible dans l'espace interfoliaire, région dite de « Vander Walls », à cause des liaisons d'hydrogène qui existent entre les feuillets, les anions intercalés et les molécules d'eau. C'est pour cette raison qu'il est possible d'intercaler divers composés dans l'espace interlamellaire comme les molécules organiques, inorganiques, biologiques, polymères et biomolécules naturelles (protéines), on prend en considération que la quantité des anions intercalés est proportionnel avec l'affinité de ces derniers. Miyata et al.[36] a établi le classement de ces anions en fonction de leurs affinités :  $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$  ce qui est en accord avec Israel et coll. [37].

La variation de l'espace interfoliaire est influencé par plusieurs facteurs tels que le rayon ionique, la symétrie, le degré d'hydratation, la charge et l'électronégativité de ces anions. Cette influence est justifiée par la variation du paramètre de la maille ( $c'$ ) qui représente la somme de la distance interlamellaire et l'épaisseur de couche. Par exemple, les HDLs intercalés par les nitrates donnent une meilleure cristallinité et ils possèdent une distance ( $c'$ ) d'environ de 8.79Å supérieure celle synthétisée par le carbonate qui a 7.65Å. Ceci est due la différence d'affinité, la taille et la charge de nitrate car la monovalence de nitrate implique l'augmentation de la concentration de  $\text{NO}_3^-$  dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge positive de l'édifice. Cela entraîne une répulsion électronique dans cette région [11]. Le tableau. I. 4 présente la variation de la distance basale ( $c'$ ) en fonction de la nature de l'anion intercalé.

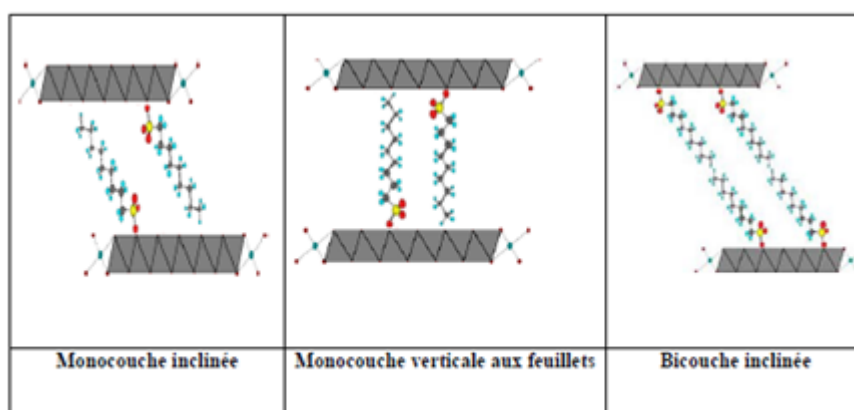
**Tableau. I.4.** Valeur de ( $c'$ ) en fonction de l'anion compensateur

| Anion intercalé    | Distance $c'$ (Å) |
|--------------------|-------------------|
| $\text{OH}^-$      | 7.55              |
| $\text{CO}_3^{2-}$ | 7.65              |
| $\text{Cl}^-$      | 7.86              |
| $\text{Br}^-$      | 7.95              |
| $\text{I}^-$       | 8.16              |
| $\text{NO}_3^-$    | 8.79              |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 8.58              |

Costa et coll.[38] ont étudié la variation de la distance ( $c$ ) dans le matériau Zn-Al- $A^-$  tel que  $A^-$  :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ils ont montré que les halogénures réagissent avec les

molécules d'eau et forment une couche parallèle aux feuillets et que l'orientation de ces anions dépend directement à la quantité d'eau présente dans l'espace interfoliaire. On peut donc déduire que la quantité d'eau influe sur les propriétés d'échange anionique des hydroxydes doubles lamellaires.

Pour les chaînes alkyles linéaires, la variation de la distance interlamellaire a une relation avec le nombre de carbone dans la chaîne et aussi avec l'arrangement de ces chaînes par rapport aux feuillets [39-41] Fig. I.6). Concernant les molécules biologiques, il est possible d'insérer des polymères entre les feuillets comme les polyacrylates, polystyrènes, sulfonates, polyéthylènes, ADN... ect [42] et par conséquent la distance interlamellaire peut être agrandir jusqu'à 40 Å.



**Fig. I.6.** Différents types d'arrangement des chaînes alcalines dans l'espace interfoliaire.

D'une façon générale, on ne peut pas avoir une description structurale de l'espace interfoliaire car il est classé comme un domaine désordonné à cause de l'arrangement aléatoire des anions compensateurs dans cette région [43]. Cependant autres anions tels que les halogénures et les carbonates se regroupent dans des sous réseaux structurés parce qu'ils occupent des places bien définies dans cette région c'est pour cela que des réflexions supplémentaires apparaissent dans l'analyse élémentaire par diffraction des rayons X.

### I.3.2.2. Quantité d'eau dans l'espace interfoliaire

Les propriétés d'échange anionique des HDLs sont liées directement à la quantité des molécules présentes dans l'espace interlamellaire. D'une façon générale les molécules d'eau se situent dans les sites non occupés par les anions compensateurs. Il est possible de déterminer la



perte de masse d'eau par l'analyse thermogravimétrique [44-48]. Ainsi, différentes formules ont été utilisées pour calculer la quantité d'eau en basant sur le nombre des sites occupés par les anions, le rapport métallique  $x$  et la charge de l'anion compensateur

Parmi ces formules on trouve la formule de Miyata et coll.[47] :

$$M = \frac{(1-N)}{\left(\frac{x}{n}\right)} \quad (1)$$

Tel que :  $N$  est le nombre des sites occupés par l'anion ;  $x$  est le rapport métallique ;  $n$  représente la charge de l'anion. Taylor et coll suggèrent que cette formule manque d'une constante pour se rapprocher de la réalité ; cette constante est :  $d= 0.125$

Mascolo et coll.[49] ont utilisé par la relation

$$\text{suivante : } M = 0.81 - x \quad (2)$$

D'une façon générale, l'augmentation de la densité de charge  $x$  exprime une diminution de la quantité d'eau présente dans l'espace interlamellaire, mais ces méthodes ne sont pas fiables pour calculer la quantité réelle d'eau.

#### **I.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires**

Les argiles anioniques possèdent plusieurs propriétés structurales permettant d'être utilisée dans différents domaines d'applications. Les principales caractéristiques des HDLs sont les suivantes :

##### **I.4.1. Stabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires**

La stabilité chimique des HDLs a une grande importance à cause de son impact sur la structure de ces matériaux. La stabilité chimique des HDLs est évaluée en termes de solubilité en milieu aqueux. Pour les cations divalents, la stabilité chimique est classée selon leurs solubilités avec un ordre croissant ( $Mg^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+}$ ) et pour les cations trivalents, elle est classée par  $Al^{3+} < Fe^{3+}$  ce qui est en accord avec les pKs des hydroxydes métallique de ces cations. En plus de la solubilité, il doit prendre en considération le rôle de l'alcalinité de la solution dans la stabilité chimique, car les solutions qui contiennent le magnésium ont une alcalinité plus élevée par rapport aux solutions qui contiennent le zinc.

##### **I.4.2. Propriétés acido-basiques des hydroxydes doubles lamellaires**

Les HDLs ont des propriétés acido-basiques inférieures à celle des oxydes obtenues après le traitement thermique [2]. Cela peut être due à la quantité d'eau adsorbé qui inhibe l'accès aux sites basiques. Généralement la basicité des argiles anioniques peut être influencée

par la substitution des cations des feuillets lamellaires ou par l'échange anionique dans la région interlamellaire. Cette basicité dépend aussi du rapport  $M^{II}/M^{III}$  et de la température de calcination. Elle est liée à trois types des sites basiques : les groupements hydroxyles qui se comportent comme des sites basiques de Bronsted, les paires acido-basiques ( $O^{2-}-M^{II+}$ ,  $O^{2-}-M^{III+}$ ), et les anions d'oxygènes  $O^{2-}$  [50]. Les hydrotalcites calcinées à  $T=600^{\circ}C$  possèdent une résistance des sites basiques 150 fois supérieure à celle des MgO issus après la calcination des HDLs et une surface spécifique trois fois supérieure par rapport à celle d'hydrotalcite calcinée à  $T=450^{\circ}C$ .

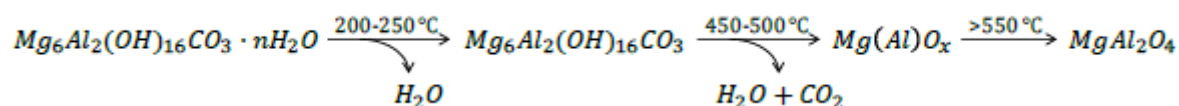
### I.4.3. Stabilité thermique des hydroxydes doubles lamellaires

La stabilité thermique des HDLs est une propriété importante car les produits résultants de la décomposition thermique de ces matériaux sont utilisés dans différents domaines industriels tels que la catalyse et d'autres applications pratiques [51]. La décomposition thermique des HDLs se caractérise par trois étapes [52]:

**a- Déshydratation** : la première étape se fait à des températures basses (inférieure à  $T=297^{\circ}C$ ), elle représente la perte d'eau physisorbée et aussi celle présente dans le domaine interlamellaire.

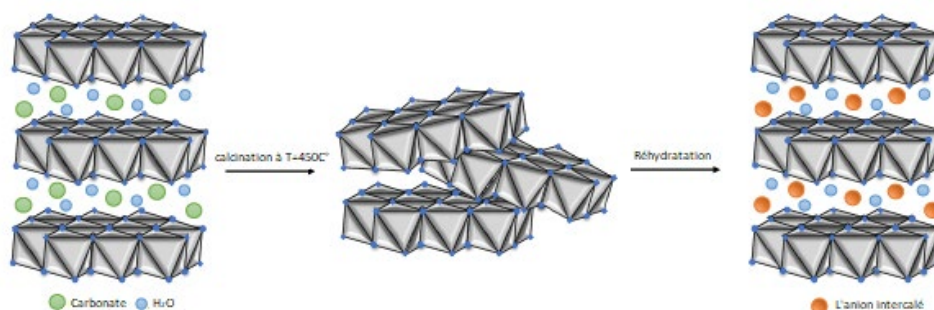
**b- Décomposition chimique** : Cette étape correspond à des températures entre  $300^{\circ}C$  et  $500^{\circ}C$ , elle est caractérisée par la perte des groupements hydroxyles de la couche brucite et par la décomposition des anions présents entre les feuillets ce qui entraîne la formation des oxydes mixtes [53]. Ces résultats dépendent de plusieurs facteurs, principalement, la nature des anions interfeuillets car certains anions peuvent être éliminés sous forme de gaz tels que : Le dioxyde de carbone  $CO_2$  dans le cas des carbonate et  $NO_x$  dans le cas des nitrates.

**c- Cristallisation des oxydes** : Les oxydes issus de la décomposition thermique des HDLs sont des oxydes mixtes. Les phases obtenues possèdent généralement une structure désordonnée contenant un excès des cations divalents. Ces oxydes mixtes sont caractérisés par une grande surface spécifique comprise entre  $100$  et  $300m^2/g$  car durant la décomposition des HDLs, l'eau et le dioxyde carbone s'échappent des pores de la surface ce qui provoque l'augmentation de la surface spécifique du matériau. Cependant, des températures supérieures à  $700^{\circ}C$  conduisent à la formation des spinelles ce qui entraîne la diminution de la surface selon Trifiro et coll., Madej et coll. [54] [55].



#### I.4.4. Effet de mémoire

La calcination des HDLs à des températures comprises entre 300°C et 600°C entraîne une distorsion de la structure lamellaire de ces matériaux avec la formation des oxydes mixtes. Ces derniers possèdent une structure désordonnée et une grande capacité de réhydratation, ils peuvent être régénérés et obtenir leurs structures initiales une fois qu'ils sont en contact avec une solution aqueuse contenant l'anion intercalé (Fig.I.7). Cette reconstruction de la structure des hydrotalcites est appelée « l'effet de mémoire ». Grâce à cette propriété importante, il est possible d'obtenir plusieurs types d'HDLs en jouant sur la nature de l'anion compensateur. Si la température de calcination est supérieure de 700°C, il existe une formation des phases spinelles plus stables thermiquement.



**Fig. I.7.** Effet de mémoire des hydroxydes doubles lamellaires.

#### I.4.5. Capacité d'échange anionique (CEA)

Ce phénomène se fait au niveau de l'espace interlamellaire où les anions présents peuvent être échangés par d'autres anions organiques ou inorganiques pour obtenir des HDLs avec différentes compositions et différentes propriétés ce qui permet leurs utilisations dans plusieurs domaines d'applications tels que le domaine catalytique où il est possible d'insérer des anions organométalliques, pour les applications biomédicales on peut intercaler des agents anticancéreux ou des antibiotiques ou même des polymères. Le taux de substitution  $x$  influe sur la capacité d'échange anionique, pour les anions monovalents sa relation avec la capacité d'échange anionique est la suivante :

$$CEA = \frac{(x \cdot 10^{-5})}{M} \quad (3)$$

CEA est exprimée en centimol/kg.

Le tableau.I.6. présente les valeurs de CEA en fonction du rapport des concentrations molaires des cations métalliques

**Tableau. I. 6.** Valeurs de capacité d'échange anionique par unité de charge en fonction de rapport  $R_M$ .

| $M^{II}/M^{III}$ | $x = M^{III}/M^{III} + M^{II}$ | CEA (cmol/Kg) |
|------------------|--------------------------------|---------------|
| 1                | 0.500                          | 511           |
| 2                | 0.333                          | 339           |
| 3                | 0.250                          | 253           |
| 4                | 0.200                          | 202           |

Généralement, la quantité des ions échangés dans les HDLs varient entre 150 et 550 centimol/kg. La cohésion de la structure est plus forte pour raison des liaisons électrostatiques entre les anions et les feuilletts.

### I.5. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires sont faciles à synthétiser au niveau du laboratoire. Plusieurs méthodes ont été développées pour obtenir des HDLs avec différentes caractéristiques comme la taille des particules et la surface spécifique en jouant sur différents facteurs expérimentaux. Parmi ces méthodes la co-précipitation à pH constant et variable [56-58], la méthode de l'urée [59-61], la méthode d'échange anionique [48, 62], la méthode de reconstruction, la méthode hydrothermale [49] et la méthode délamination.

#### I.5.1. Méthode de co-précipitation

C'est la méthode la plus simple et la fréquemment utilisé pour la synthèse des HDLs. Elle consiste à précipiter simultanément les sels métalliques par l'addition d'une solution basique contenant l'anion intercalé avec des proportions adéquates jusqu'à l'obtention d'un pH permettant la précipitation des cations métalliques [44]. Selon le protocole de synthèse par méthode de co-précipitation, l'ajout de la base provoque la nucléation des hydroxydes métalliques suivi par l'agrégation par murissement d'Oswald. Donc la co-précipitation provoque la formation des plaquettes hexagonales dont la dimension des particules varie selon la nature des cations métalliques participants à la synthèse des HDLs, par exemple le Zn-Al-HDLs possède des particules avec diamètre de pore qui peut atteindre 200 nm par contre Mg-Al-HDLs possède des particules avec un diamètre de pore égale 80 nm. Malgré la simplicité de la méthode de co-précipitation, son utilisation est limitée pour certains métaux à cause de la complexassions de ces métaux.

Il existe deux types de co-précipitation :

**a-La co-précipitation à forte sursaturation** : Dans cette méthode, la synthèse des HDLs se fait par l'ajout des solutions, contenant des cations divalents et trivalents avec des rapports bien définis, à une solution basique contenant l'anion que l'on souhaite intercaler, en même temps une autre solution basique a été ajoutée pour obtenir le pH de précipitation convenable (7-10). Broker et coll. [63] ont étudié la synthèse des Ni-Al-CO<sub>3</sub> par cette méthode avec la variation de la température de synthèse (25-70°C), concentration des cations métalliques et l'affinité des anions. Leurs travaux ont montré que cette méthode favorise la formation des particules mieux cristallisés avec des petites tailles.

**b-La co-précipitation à faible sursaturation** : Cette méthode consiste à ajouter directement la solution basique à la solution contenant les cations métalliques ainsi que l'anion prévu d'être intercalé. Les synthèses réalisées dans les conditions de cette méthode donnent des matériaux peu cristallisés avec la formation de sous-produits tels que des hydroxydes non lamellaires à cause de la variation du pH pendant la synthèse. Marchi et al. [64] ont obtenu une phase amorphe après la synthèse de Cu-Co-Al-HDLs avec les conditions de la méthode de Co-précipitation à forte sursaturation, par contre ils ont découvert qu'elle donne une phase d'hydrotalcite cristalline par les conditions de la méthode de co-précipitation à faible sursaturation. Le pH de la solution aqueuse doit être vérifié pendant la synthèse car pour chaque cation, il existe un domaine de précipitation pour un intervalle de pH bien défini. Le tableau I.6 donne les différentes valeurs de pH de formation de quelques M<sup>II</sup>-M<sup>III</sup>-HDLs.

**Tableau. I.6.** pH de formation de quelques HDLs

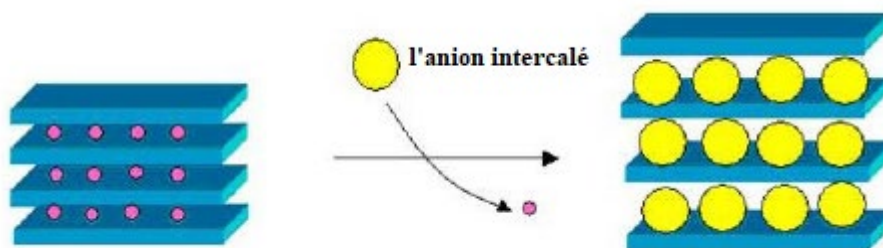
| HDLs                   | pH de synthèse |
|------------------------|----------------|
| Zn <sub>2</sub> -Cr-Cl | 6.5            |
| Cu-Cr-Cl               | 5.5            |
| Zn <sub>r</sub> -Al-Cl | 7.0-9.0        |
| Mg-Al-Cl               | 8.0-10         |
| Ni-Cr-Cl               | 10.0-13.0      |

### I.5.2. Méthode d'échange anionique

La réaction d'échange anionique peut être utilisée dans le cas où la synthèse des HDLs par co-précipitation n'est pas faisable. Cette méthode a été présentée pour la première fois par Bish et coll. en 1989 [62]. C'est une transformation topotactique [65] qui conserve la structure

des feuillets avec la rupture des liaisons de Vander Walls présentes entre les anions et les feuillets.

Expérimentalement, cette réaction a été réalisée en mettant la phase d'HDLs contenant l'anion chlorure, nitrate ou carbonate au départ en suspension dans une solution aqueuse contenant un excès d'anions échangés, tout en agitant pendant 24h à température ambiante, pour assurer l'échange maximal entre les anions. La nature des anions ainsi que leur affinité joue un rôle très important dans cette méthode de synthèse, Miyata et coll.[36] ont proposé une échelle de classement des anions selon leurs affinités  $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ . Par exemple, il est facile d'échanger un anion avec le carbonate qu'avec le nitrate, d'autres facteurs doivent être pris en considération comme la charge de l'anion et le pH du milieu réactionnel. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des matériaux hybrides avec différentes propriétés (Fig. I.8).



**Fig. I.8.** Schéma représentatif de la méthode d'échange anionique.

### I.5.3. Méthode de l'Urée

Cette méthode a été développée par Constantino et coll. en 1998 [66], elle a été utilisée pour obtenir des particules avec des tailles mono dispersées. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une base comme l'urée qui se décompose à une température  $T=70^\circ\text{C}$  en produisant des groupements hydroxyles, ces derniers vont réagir avec les sels métalliques et conduisent à un pH basique au milieu suffisant pour provoquer la précipitation des HDLs. Les matériaux obtenus ont des particules de forme hexagonale avec un diamètre de pore qui varie entre  $1\ \mu\text{m}$  et  $5\ \mu\text{m}$ . Comme avantage, cette méthode permet de contrôler cinétiquement la co-précipitation des HDLs, cependant elle possède des inconvénients qui concernent la régénération in situ de l'anion carbonate intercalé dans l'espace interfoliaire des HDLs [66].

### I.5.4. Méthode sol-gel

Cette méthode a été définie par Ségal et coll en (1884) [67] comme un processus permettant d'obtenir des oxydes inorganiques. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La première synthèse des HDLs par cette méthode a été

réalisée par Lopez et coll. [68] où on a utilisé de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate d'un métal trivalent comme l'aluminium, en premier lieu l'éthoxyde est dissout dans un mélange acide/alcool ensuite l'acetylacetonate est rajouté au mélange réactionnel, le pH est ajusté par l'ajout d'une base comme l'ammoniac, après le mélange est mis sous agitation pendant quelques heures jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est séparé par centrifugation et séché.

### **I.5.5. Méthode de reconstruction**

Cette méthode est basée sur la propriété « effet de mémoire », les HDLs ont la possibilité de régénérer leurs structures initiales après un traitement thermique, car après une calcination à des température supérieure à 450°C, la structure initiale des HDLs est détruite, ce qui conduit à la formation des oxydes mixtes et la mise en contact de ces oxydes avec une solution aqueuse permet de reconstruire la structure de base de ces matériaux selon Hibino et coll.[69]. Cette méthode a été développée par Chibew et coll.[70] en 1989. Pour la réussite de cette méthode, la solution doit être saturée par l'anion intercalé, la vitesse et la température de la calcination jouent aussi un rôle très important dans le succès de cette méthode car si la température de la calcination est très élevée par rapport à la température critique, il est possible de former des oxydes spinelles stables thermiquement ce qui gêne la reconstruction des phases lamellaires.

En se basant sur les propriétés des HDLs, plusieurs études ont été développées pour améliorer l'utilisation de ces matériaux dans le processus catalytique. Courty et coll.[71] ont reporté que la réhydratation des Cu-Zn-Al-HDLs aboutit à la diminution de la surface spécifique, ce qui est confirmé par Mélian et coll.[72] où l'augmentation de la cristallinité des oxydes de cuivre durant la reconstruction de Cu-Zn-Al-HDLs, a été mise en évidence, cela conduit à la perte de la dispersion dans le catalyseur obtenue. Nunan et coll.[73] ont montré que les catalyseurs des oxydes de cuivre obtenues nécessitent une re-calcination pour récupérer l'activité catalytique. Cette méthode de reconstruction est utilisée lorsque l'intercalation de l'anion est impossible par la méthode de l'échange anionique cependant l'inconvénient de cette méthode concerne la difficulté d'obtenir un réarrangement des oxydes mixtes des HDLs.

### **I.5.6. Méthode hydrothermale**

Cette méthode est décrite par Pausch et coll.[34], elle est basée sur l'addition d'une solution des sels métalliques trivalents et divalents à un pH constant dans un autoclave placé dans une étuve à 100°C pendant quelques heures pour assurer la cristallisation des HDLs. Des travaux antérieurs ont étudié l'obtention, des phases hydrotalcite Mg<sub>R</sub>-Al-HDLs, une synthèse qui peut réaliser lorsque le degré de substitution R varie entre 1.3 et 3 [74].

### I.5.7. Méthode délamination

C'est une méthode récente, elle est basée sur l'insertion de surfactant dans l'espace interfoliaire ce qui conduit à la réduction des forces d'attraction entre les feuillets [75]. Ensuite le matériau est mis en suspension dans un solvant polaire comme les alcools, la solution est mise sous reflux par la suite jusqu'à l'obtention d'un gel. Cette méthode est plus favorable pour les matériaux qui correspondent à des valeurs petites de rapports de concentrations des cations métalliques, la stabilité des HDLs synthétisés par cette méthode augmente avec l'augmentation de la taille de surfactant. Hibino et coll.[69] ont étudié la délamination des HDLs à une température ambiante, le principe du procédé est basé sur la forte liaison hydrogène entre l'acide aminé et le solvant utilisé ce qui favorise la délamination.

### I.6. Paramètres de la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer sur la cristallinité des HDLs. Afin d'obtenir des phases identiques à celles des hydrotalcites, il faut respecter quelques conditions expérimentales. M.V Bukhitiyarova et coll.[76] ont étudié l'influence de ces conditions sur la cristallinité des Mg-Cu-HDLs et Zn-Mg-HDLs. Parmi ces conditions on peut citer :

- a- L'influence de la nature des cations métalliques et de rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$ ,
- b- L'effet du pH sur la synthèse des HDLs,
- c- L'effet de la solution alcaline dans la formation des HDLs,
- d- L'influence du temps et de la température de cristallisation.

#### *a- Influence de la nature des cations métalliques et de rapport molaire $M^{II}/M^{III}$*

L'obtention de la phase caractéristique des HDLs se base principalement sur le choix des cations métalliques. Un choix non adéquat conduit à la formation d'une phase amorphe. La taille des cations métalliques joue un rôle important dans la synthèse des HDLs, des rayons ioniques assez proches favorisent leur synthèse.

Selon le Tableau. I.3, les cations possédants des rayons ioniques supérieures à 0.74 Å tels que  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $La^{3+}$  provoquent la distorsion de l'octaèdre de la phase brucite.

La formation des HDLs dépend aussi et fortement des rapports molaires des cations métalliques  $M^{II}/M^{III}$  du mélange réactionnel. Cavani et coll.[2] ont déduit que l'obtention d'une phase d'hydrotalcite cristalline se réalise pour un rapport molaire compris entre 2 et 4. La formation d'autres phases supplémentaires telles que les hydroxydes des sels a été remarquée lorsque le rapport molaire prend une valeur supérieure à 4. Abderezak et coll. [77, 78] ont étudié l'influence de la variation du rapport Zn/Al sur la structure des Zn-Al-HDLs, où on a remarqué l'apparition des phases identiques à celle de la phase hydrotalcite pour des rapports métalliques inférieurs à



2, cependant pour des rapports supérieurs à 2, une phase supplémentaire de ZnO s'est formée dans ce cas. Haraketi et coll., Yamoka et coll.[79, 80] ont étudié l'influence du rapport Cu/Al en le variant entre 0.5 et 3 sur la composition structurale de Cu-Al-HDLs. Les résultats ont révélé l'existence de la phase hydrotalcite dans tous les échantillons et que la meilleure cristallinité obtenue correspond à un rapport molaire de 1, l'augmentation de ce dernier entraîne une diminution de la cristallinité.

### ***b- Effet du pH sur la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires***

Le pH de milieu réactionnel a une influence capitale sur la formation des HDLs. Plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier l'impact de ce paramètre sur la formation des HDLs. Sertsova, et coll.[81] ont examiné la synthèse des Zn-Al-HDLs par la méthode de co-précipitation avec la variation de pH de 7 jusqu'à 13. Les résultats obtenus ont révélé la formation d'hydroxydes (phase amorphe) pour des valeurs de pH inférieures à 8, cependant pour des valeurs de pH comprises entre 10 et 11 on a la formation d'HDLs (phase cristalline) Pour des valeurs de pH supérieures à 11, il est possible d'obtenir des hydroxydes de zinc. Abderrazek et coll.[77] ont étudié l'influence du pH (8-10) sur la structure des Zn-HDLs. Les résultats trouvés ont montré que la phase d'HDLs bien cristallisée se forme dans cet intervalle de pH, ce qui est en accord avec Sertsova, et coll.[81]

Pour les Cu-Al-HDLs plusieurs travaux ont été réalisés pour l'étude de leur synthèse vu l'importance de l'effet de Jahn Teller provoqué par les cations de cuivre. Sertsova, et coll., Behrens et coll.[81, 82] ont décrit la synthèse des Cu-Al-HDLs avec un rapport métallique Cu/Al=1 :3 et une variation de pH entre 7 et 13. Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré qu'une valeur de pH égale à 8 favorise la formation du HDLs. Pour des valeurs inférieures à 8 et supérieures à 10, la synthèse conduit à la formation des hydroxydes de cuivre et d'aluminium non cristallines. Haraketi et coll., Li et coll.[79, 83] ont étudié la synthèse des Cu-Al-HDLs avec la variation de pH (6-12), les résultats obtenus ont montré qu'aucune phase d'HDLs n'a été observée à un pH égal à 6, cependant pour des valeurs de pH comprises entre 9 et 11 la formation d'HDLs est favorisée. Pour des valeurs de pH supérieures à 12, d'autres phases supplémentaires ont été obtenues comme CuO, cela peut être attribué à cause de l'effet coopératif de Jahn Teller. On peut donc conclure que la synthèse des HDLs dépend fortement de la nature des sels métalliques utilisés et du pH de milieu réactionnel.

### ***c- Effet de la solution alcaline dans la formation des hydroxydes doubles lamellaires***

Dans plusieurs travaux antérieurs, on a utilisé Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans la synthèse des HDLs où les carbonates présentent les anions intercalés [59, 84, 85], cette utilisation empêche

l'intercalation des autres anions à cause de la différence d'affinité entre les anions. D'autres solutions basiques sont utilisées comme agent précipitant tels que l'ammoniac et l'urée. Olf et coll., Constantino et coll.[66, 86] ont réalisé la synthèse des Mg-Al-HDLs par l'ammoniac et KOH comme agent précipitant. Selon les résultats de la diffraction des rayons X obtenus, il existe des pics caractéristiques des phases hydrotalcites dans les deux échantillons synthétisés par les deux bases. Abderrazek et coll.[77] ont étudié la synthèse des Zn-Al-CO<sub>3</sub> en utilisant les nitrates comme sels et l'ammoniac comme agent précipitant. Les réflexions de la diffraction des rayons X ont montré la formation de phases supplémentaires. Ces réflexions correspondant aux phases des hydrotalcites nitrates [77, 87]. Les résultats ont montré que l'espace basale  $d_{003}$  des hydrotalcites carbonatés est égale 7.8 Å et des hydrotalcites nitrates  $d_{003}$  est égale 8.8 Å, cela peut être due à la différence d'affinité et d'orientation de ces anions.

#### ***d- Influence du temps et de la température de cristallisation***

Zhao et coll ont synthétisé Mg-Al-HDLs avec différents rapports molaires par la méthode de co-précipitation, ensuite ils ont réalisé la cristallisation de ces matériaux dans une étuve à 100°C en faisant varier de temps de cristallisation entre 2 et 13heures. Les résultats de la diffraction des rayons X des échantillons préparés pour un rapport molaire Mg/Al=3 ont révélé l'existence de la phase cristalline d'hydrotalcite, ils ont constaté que l'augmentation de la taille des cristallites est accompagnée avec l'augmentation du temps de cristallisation, ce qui conduit à la diminution de FWHM et donc à une augmentation de la cristallinité selon la relation de Debye Scherrer.

Autres matériaux ont été préparés à différentes températures de cristallisations 40, 60, et 100°C, les résultats ont montré que l'augmentation de la température de cristallisation conduit à une diminution des FWHM ce qui entraîne l'augmentation de la cristallinité des matériaux [88] . Dans le cas des Cu-Al-HDLs, Haraketi et coll.[79] ont étudié l'impact du temps de cristallisation 12, 24, 48, et 72 heures sur la cristallinité de matériau synthétisé pour un rapport molaire Cu/Al=3. Les analyses structurales de tous les échantillons ont mis en évidence la présence de la phase cristalline hydrotalcite et qu'un temps de 12h est suffisant [89]. Donc on peut conclure que l'augmentation du temps et de la température de cristallisation, dans intervalle bien déterminé, favorise la cristallinité des HDLs.

### **I.7. Influence des cations sur la morphologie des hydroxydes doubles lamellaires**

Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui ont traité la modification morphologique et chimique des HDLs par la substitution isomorphique des cations tels que Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup>. Selon les valeurs mentionnées dans le tableau I.2, les cations qui

possèdent des rayons ioniques proches ou inférieurs au rayon ionique du cation  $Mg^{2+}$  ( $0.65\text{\AA}$ ) peuvent s'insérer dans les sites octaédriques. Par contre, les cations qui ont des rayons ioniques supérieurs comme  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ , ils forment des matériaux avec des structures différentes de la structure des hydrotalcites [47]. Expérimentalement, il est alors possible de synthétiser des HDLs avec la combinaison de deux ou plusieurs cations divalents et trivalents.

Parmi les métaux de transition, on a choisi le cuivre et le fer qui font l'objet de ce travail. Ci-dessous quelques notions sur les deux métaux concernés.

**I.7.1. Cuivre :** c'est un métal de transition et l'un des rares métaux qui se trouve naturellement dans la nature. Il se situe dans la 4<sup>ème</sup> ligne et la 11<sup>ème</sup> colonne dans le tableau périodique, il possède une configuration électronique  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ . Les principaux états d'oxydation du cuivre sont +1 et +2, il est caractérisé par deux propriétés principales, une bonne conductivité électrique et thermique et une grande résistance à la corrosion. Plusieurs éléments chimiques tels que le zinc, le nickel et l'aluminium peuvent former des alliages avec le cuivre, ces derniers peuvent être utilisés dans plusieurs champs d'applications. Le cuivre possède une grande activité antibactérienne [90-93], il peut aussi être utilisé comme élément antibactérien dans la fabrication des médicaments et des produits alimentaires.

Dans le cas des cations de cuivre ; il n'est pas facile d'obtenir les hydroxydes doubles lamellaires dopés par le cuivre malgré que le rayon ionique du cation  $Mg^{2+}$  est proche de celui du  $Cu^{2+}$ . Cette difficulté peut être attribuée à la nature chimique du cation lui-même à cause de l'effet de distorsion de Jahn Teller. Les cations de cuivre doivent être combinés avec d'autres cations divalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .. ect) pour obtenir une structure similaire à la structure des HDLs et il faut que le rapport  $Cu^{II}/M^{II}$  soit inférieur ou égal à 1 [27]. Lorsque le rapport  $Cu^{II}/M^{II}$  prend une valeur supérieure à 1, les ions de cuivre peuvent être insérés dans les sites octaédriques distordus avec la formation des hydroxydes de cuivre.

Des travaux de recherche antérieures ont été effectués sur l'influence d'incorporation du cuivre (II) sur la texture des HDLs. Cavani et coll.[2] ont étudié la synthèse des  $Cu-M^{II}-M^{III}$ -HDLs avec différents rapports molaires Cu/M tels que ( $M= Zn, Co$  et  $Mg$ ). Ils ont remarqué la formation de certaines phases tels que la malachite, rosasite et aurichalcite en plus de la phase hydrotalcite au cours de changement du rapport molaire Cu/M.

Plusieurs auteurs ont reporté la synthèse des hydrotalcites contenant le cation du cuivre. Ces matériaux ont été utilisés comme catalyseurs. Yamoka et coll.[80] ont réalisé la synthèse des Cu-HDLs avec différents rapports molaires Cu/Al et ont obtenu des HDLs avec une symétrie monoclinique. Alejandre et coll.[94] ont aussi étudié la synthèse des Cu-HDLs, ils ont obtenus

des phases d'hydrotalcites. Brito et coll.[95] ont reporté l'influence du rapport molaire Cu/Al sur la symétrie des hydroxydes doubles lamellaires et ont synthétisé les Cu-HDLs avec un rapport Cu/Al égal à 2 qui correspond à une symétrie monoclinique et un rapport Cu/Al égal à 0.25 ce qui correspond à une symétrie orthorhombique.

Auer et al.[96] ont reporté la synthèse des Mg-Cu-Al-HDLs avec un rapport molaire (1 : 1 : 1). Carja et coll.[97] ont réalisé une étude structurale sur la substitution de  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  respectivement par  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Ces matériaux substitués présentent une structure lamellaire similaire à celle des HDLs, cette étude a été limitée pour un rapport (2 : 1 : 1).

D'après la littérature, les cations divalents prédominants présents dans les HDLs sont :  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , les cations trivalents prédominants sont :  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  et  $Ni^{3+}$ . Tsyganok et coll., Rivera et coll., Pavel et coll., Fetter et coll.[98-100] ont étudié une comparaison sur l'influence de la substitution des métaux de transitions sur la structure des HDLs. Bianca et coll.[101] ont réalisé une étude comparative sur l'effet des pourcentages des métaux de transitions (M=Fe, Zn, Cu, Ni, Co) et ont trouvé que tous les matériaux synthétisés représentent une structure lamellaire, d'autres auteurs ont étudié l'effet du taux des métaux de transitions insérés sur la structure des HDLs parmi lesquels le fer [102], le cobalt [103], le nickel [104] et le zinc [105].

**I.7.2. Fer :** c'est un élément de transition situé dans la 4<sup>ème</sup> ligne et la 8<sup>ème</sup> période dans le tableau périodique. Il possède 26 électrons, sa configuration électronique est  $[Ar] 4s^4 3d^6$ , il est capable de former des alliances avec les éléments voisins comme le vanadium, cobalt et manganèse, il présente des propriétés magnétiques. Les principaux états d'oxydation du fer sont +2 et +3. En plus de son intérêt technologique ; le fer est nécessaire pour la vie humaine car il assure le transport d'oxygène dans le sang.

Les travaux de recherche effectués sur la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à base de fer sont assez rares. Xin He et coll.[106], Kameda et coll.[107] ont reporté la synthèse des Mg-Fe-Al-HDLs avec différents rapports molaires Fe/Al. Les matériaux obtenus typiques à l'hydrotalcite ont été utilisés dans le domaine d'adsorption du chromate.

Chitrakar et al.[108] ont étudié la synthèse des Fe-Al-HDLs avec des rapports molaires qui varient entre 1 et 4, les matériaux synthétisés ont été utilisés dans l'adsorption du bromate. Marta Ramos Garcia et coll., Nakahira et coll.[109] [110] ont reporté la synthèse des HDLs où le cation  $Al^{3+}$  a été substitué par le  $Fe^{3+}$ . Les matériaux obtenus ont montré une bonne efficacité dans l'étude de purification d'eau en matière d'adsorption d'arsenic. Santos L.C. et coll. [111] ont aussi reporté la synthèse des Fe-HDLs valorisés pour l'élimination des nitrates. Jianan et

coll.[112] ont préparé des Fe(III)-HDLs à partir des membranes du riz et ont utilisé ces matériaux dans l'adsorption des métaux lourds, les résultats trouvés ont été satisfaisants. La combinaison entre les cations du cuivre et du fer a été réalisée par un groupe de chercheurs Guo et coll.[113]. Ils ont reporté la synthèse du Cu-Mg-Fe-HDLs utilisé dans l'adsorption d'arsenic. Généralement les métaux de transition substitués ont été choisis à cause de leurs variétés d'applications dans plusieurs domaines tels que la catalyse, la reproduction des énergies, l'assainissement de l'environnement, dans le domaine biomédical *in vitro* et *in vivo* comme inhibiteur antibactérien, antimicrobien et comme adsorbants de colorants et de métaux lourds.

### I.7.3. Oxydes mixtes

Lors d'un traitement thermique, les HDLs forment des oxydes issus de leurs calcination, ils présentent un grand intérêt en raison de leurs compositions acido-basiques qui permet d'utiliser ces matériaux dans plusieurs domaines d'applications tels que la catalyse [3, 114], l'adsorption, l'application antibactérienne [90] et la décontamination des eaux. La composition des oxydes mixtes obtenus dépend de la combinaison initiale des cations  $M^{II}$  et  $M^{III}$  [115-118] et à la température de calcination. Courty et coll.[71] ont reporté une étude sur l'effet de la réhydratation des oxydes mixtes sur la diminution de la surface spécifique. Kowalik et coll. [119] ont réalisé des études sur l'augmentation d'activité catalytique des oxydes obtenus à partir de la calcination de Cu-Zn-Al-HDLs.

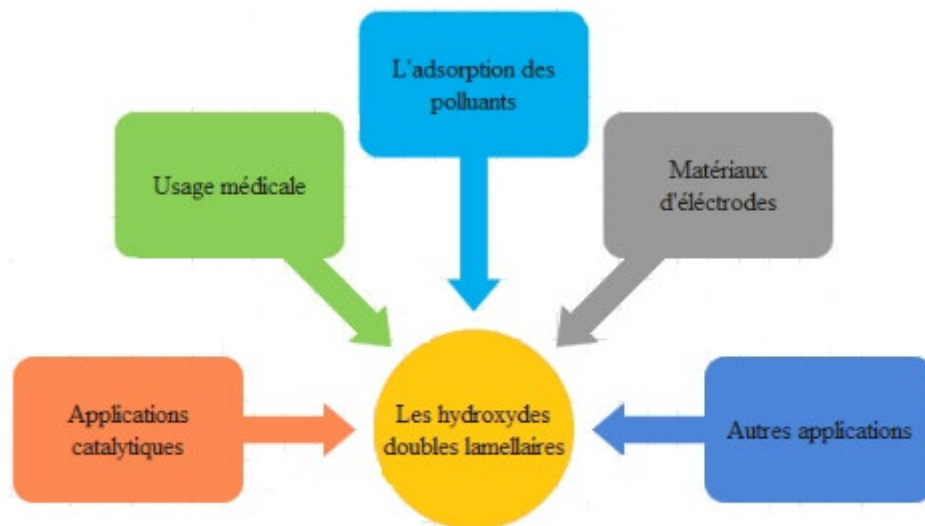
Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs dépendent de la température de calcination qui est un paramètre important en matière de stabilité thermique et de reconstruction des HDLs après le traitement thermique. Si la température de calcination est inférieure à la température critique, la reconstruction des HDLs est faisable mais si elle est très élevée, les oxydes et les spinelles formés sont plus stables thermiquement et par conséquent la reconstruction n'est pas réalisable dans ce cas.

## I.8. Applications

### I.8.1. Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les HDLs sont des composés qui suscitent d'attirer beaucoup d'intérêts du fait de leurs compositions, leurs préparation simple et facile, leurs faibles couts de synthèse ainsi que leurs propriétés structurales. Au cours des dernières années, des progrès ont été réalisés dans la synthèse des HDLs par insertion des différents métaux, des molécules organiques, inorganiques et des composés biologiques, ce qui a permis l'amélioration d'exploitation de ces matériaux dans différents champs d'applications comme la catalyse [120], la séparation [121, 122],

biomédecine [123, 124] et le domaine environnemental [125]. La figure I.9 représente les différents domaines d'applications des HDLs.



**Fig. I.9.** Schéma représentatif des domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires.

### I.8.1.1. Applications des HDLs dans la catalyse

Les HDLs et leurs produits calcinés ont été utilisés dans une multitude de procédés catalytiques industriels [126, 127]. Les oxydes mixtes issues après la calcination des HDLs font l'objet de plusieurs réactions catalytiques, parmi lesquels on peut citer la condensation d'aldol [128, 129] la condensation de Knoevenagel [130], la réaction de condensation de Chaisen-Schmidt [131-133], l'isomérisation [134, 135] et la polymérisation [136]. Les oxydes obtenus après traitement thermique des HDLs ont révélés une bonne activité catalytique en raison des sites  $O^{2-}$  présentes dans la surface.

Climent et coll.[137] ont étudié l'impact de mode de synthèse des HDLs sur les propriétés catalytiques dans la réaction de condensation de Knoevenagel, les résultats obtenus ont été satisfaisants pour les matériaux réhydratés. Le même groupe de chercheurs a aussi étudié l'activité catalytique des Mg-Al-HDLs calcinés dans la réaction de condensation de type Chaisen-Schmidt.

Corma et coll.[85] ont reporté l'application catalytique des Mg-Al-HDLs calcinés pour la condensation de Benzaldéhyde suivant la réaction de Knoevenagel. Ils ont remarqué la présence des sites basiques pour ces matériaux avec des constantes  $pK_a=16$ .

Pour la catalyse redox, les HDLs à base de nickel ont été utilisés dans la réaction d'hydrogénation de nitrobenzène et la réaction de type de Fischer-Tropsch [2, 133, 138].

### **I.8.1.2. Application environnementale des HDLs**

Les HDLs sont considérés comme de bons matériaux pour l'adsorption de polluants à cause de leurs surfaces spécifiques et de leurs propriétés importantes. Ils sont utilisés dans l'élimination des composés organiques et inorganiques toxiques, des métaux lourds et même des gaz toxiques présents dans l'air.

Chaara et coll.[139] Yang et coll.[140] ont reporté des travaux sur l'utilisation des HDLs pour l'élimination des métaux toxiques présents dans les effluents aqueux. Lui et al., Wang et coll., Zhang et coll.[141-144] ont aussi reporté l'utilisation des M-HDLs tels que (M= Fe, Cu et Ni) comme adsorbants d'azote et de poussières. Les HDLs ont été aussi utilisés pour l'élimination des métaux sous forme de leurs oxydes comme le sélénium, l'arsenic et le chrome présents dans les eaux usées. Ces travaux ont été reportés par le groupe de chercheurs Pshinko et al., Yu et al.[145, 146].

Goswamee et al.[147] ont étudié l'application des matériaux Mg-Al, Mg-Ni et Zn-Cr-HDLs calcinés et non calcinés comme adsorbants des cations Cr(VI). L'utilisation du matériau Mg-Fe-HDLs a été étudiée par Turk et coll. [148] comme étant adsorbant du cation As(V) présent dans les eaux usées.

Chuang et coll.[149], Kameda et coll.[150] ont reporté l'utilisation des HDLs pour l'élimination des composés organiques tels que le chlorophénol et le dodécylbenzène sulfonate. Les HDLs ont été aussi exploités dans le domaine d'adsorption et d'élimination des colorants anioniques des travaux de recherche reportés par Marangoni et coll.[151].

### **I.8.1.3. Application des HDLs dans le domaine biomédical**

Actuellement, on utilise de plus en plus les HDLs dans le domaine biomédical en raison de leur faible toxicité et de leur biocompatibilité avancée [152]. Rives et coll.[153] ont reporté une étude sur l'incorporation des médicaments tels que les antidiabétiques, cardiovasculaires et les antibiotiques dans l'espace interlamellaire des HDLs.

En se basant sur la méthode d'échange anionique, plusieurs antibiotiques ont été intercalés dans l'espace interlamellaire des HDLs. Parmi ces antibiotiques on peut citer le benzoate (BZ), succinate (SU), benzylpenicillin (BP) et ticarcilin (TCC) [154].

Ryu et coll. [155] ont réalisé l'intercalation avec succès d'un antibiotique « le Céfazoline » dans l'espace interfoliaire du Zn-HDLs par la méthode d'échange anionique. Ce médicament possède une bonne activité antibactérienne vis-à-vis des bactéries Gram-positif ou Gram-négatif. L'évaluation du degré d'intercalation de ce médicament dans les HDLs a été justifié par l'échange de l'espace basale de 8.9 Å à 13.2 Å.

Wang et coll.[142] ont étudié l'intercalation d'un antibiotique qui est « Amoxicillin » dans le Zn-Al-HDLs après réhydratation.

#### **I.8.1.4. Application des HDLs dans la fabrication des céramiques**

La préparation des HDLs avec incorporation ou substitution des cations des métaux de transitions pendant la synthèse attire beaucoup d'attention dans l'industrie céramique afin de produire des céramiques colorées. Dans ce cas, les sels des métaux de transitions sont utilisés comme ingrédients clés dans la synthèse des céramiques colorées.

Pérez Bernal et coll.[156] ont obtenu des céramiques avec une couleur verte à partir de Ni-Al-HDLs synthétisé par la méthode de co-précipitation. Le spinelle Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenu après la calcination des Ni-Al-HDLs a été utilisé pour fabriquer une céramique de couleur bleu selon Gabrovska et coll.[157].

Le matériau Co-Al-HDLs a été valoriser pour donner une céramique qui possède une couleur rose [158]. L'aluminate de zinc (où il représente la phase spinelle de Zn-Al-HDL) présente différents propriétés électriques, diélectrique, thermo physique [159] et optique [160].

#### **I.8.1.5. Application des HDLs comme adsorbants des anions**

Les HDLs ont la capacité de piéger des composés anioniques soit par adsorption ou par échange anionique en raison de leurs surfaces spécifiques et leurs structures lamellaires. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion intercalé et du rapport molaire M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>. Cette propriété est utilisable dans le domaine de la dépollution des eaux et des sols, adsorption des colorants anioniques [161, 162], adsorption des anions simples (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) et des anions complexes (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [163] [164].

Chaara et coll.[139] ont reporté une étude d'adsorption de dinitrophénol par les Mg-Al-HDLs et leurs produits calcinés. Xin He et coll. , Kameda et coll.[107, 165] ont synthétisé les Mg-Fe-Al-HDLs avec différents rapports molaires Fe/Al, les matériaux obtenus ont été utilisés dans l'adsorption du Chromate Cr(VI) , les résultats obtenus ont été satisfaisants.

Le tableau. I.7 regroupe les différents travaux reportés dans le domaine d'adsorption des divers anions par M<sup>II</sup>-M<sup>III</sup>-HDLs.



**Tableau. I.7.** Adsorption des anions par les hydroxydes doubles lamellaires.

| Anion adsorbé    | Adsorbant                                  | Référence |
|------------------|--|-----------|
| <b>Chromate</b>  | Mg-Al-HDLs                                 | [166]     |
|                  | Ni-Fe-HDLs                                 | [167]     |
|                  | Mg-Al-Cl-HDLs                              | [168]     |
|                  | Ca-Al-HDLs                                 | [169]     |
|                  | Mg-Al-HDLs                                 | [170]     |
|                  | Mg-Fe-HDLs                                 | [165]     |
| <b>Nitrate</b>   | Mg-Al-HDLs /Mg-Fe-HDLs                     | [171]     |
|                  | Mg-Al-HDLs                                 | [172]     |
|                  | Zn-Al-HDLs                                 | [173]     |
|                  | Mg-Fe-Mn-HDLs                              | [174]     |
|                  | Mg-Fe-Cl-HDLs                              | [111]     |
| <b>Phosphore</b> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg-AL-HDLs | [175]     |
|                  | Mg-Fe-HDLs                                 | [176]     |
|                  | Zn-Al-HDLs                                 | [177]     |
|                  | Mg-Al-CO <sub>3</sub> -HDLs                | [178]     |
| <b>Fluorure</b>  | Mg-Al-HDLs                                 | [179]     |
|                  | Co-Al-HDLs                                 | [180]     |
|                  | Zn-Cr-HDLs                                 | [181]     |
| <b>Arsenic</b>   | Mg-Cr-Cl-HDLs                              | [182]     |
|                  | Zn-Al-HDLs                                 | [183]     |
|                  | Mg-Cu-Fe-La-HDLs                           | [184]     |
|                  | Zn-Fe-HDLs                                 | [185]     |
|                  | Mg-Fe-HDLs                                 | [186]     |
|                  | Mg-Al-HDLs                                 | [187]     |

### I.8.2. Applications des matériaux synthétisés

Dans ce travail, les HDLs, qu'on a synthétisé, ont été testé pour deux principales applications une application biologique (comme inhibiteur antibactérien) et une application d'adsorption (comme adsorbant d'un colorant anionique). Ci-dessous, quelques notions théoriques sur les deux domaines

### I.8.2.1. Application biologique

#### a- C'est quoi une bactérie ?

Les bactéries sont des petits organismes unicellulaires microscopiques d'une taille inférieure à 500 microns, visibles seulement par le microscope optique (Fig I.10). Une bactérie est constituée d'une cellule et vit en colonies. Elle peut vivre sans oxygène (anaérobie) ou seulement en présence d'oxygène (aérobie). Les bactéries sont constituées de 70% d'eau, 55% des protéines, 10% de lipides, 3% de lipopolysaccharide, 3% de peptidoglycane, 40% de ribosome et 3% d'ADN.

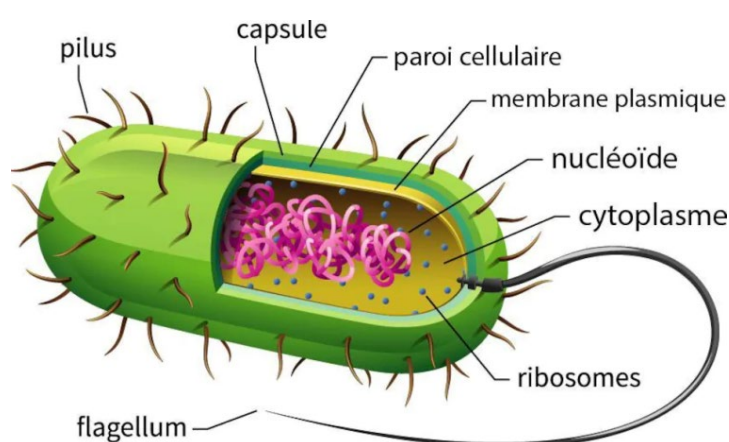


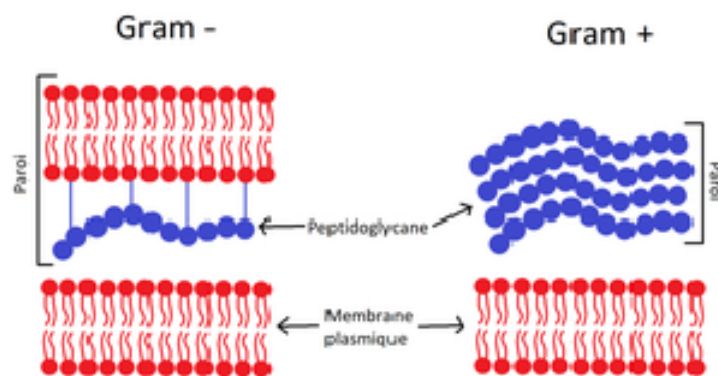
Fig. I.10. Représentation schématique de la structure des bactéries.

#### b- La paroi cellulaire

C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, malgré la forte pression osmotique qui règne à l'intérieure du cytoplasme bactérien, la bactérie n'éclate pas en raison de cette paroi. La partie commune à toutes les parois bactériennes est le peptidoglycane qui est composé des chaînes glucidiques reliés les uns aux autres.

#### c- Classification des bactéries

Les bactéries sont classées en deux parties, les bactéries à Gram-positives et les bactéries à Gram-négatives. Cette classification est basée sur le type de paroi cellulaire de la bactérie. Dans les bactéries à Gram positif, les parois sont constituées de 90% de peptidoglycane, les liaisons liées entre les chaînes glucidiques sont nombreuses. Par contre, les bactéries à Gram négatif sont constituées par une couche mince des peptidoglycane et par conséquent des faibles liaisons sont liées entre les chaînes glucidiques (Fig.I.11).

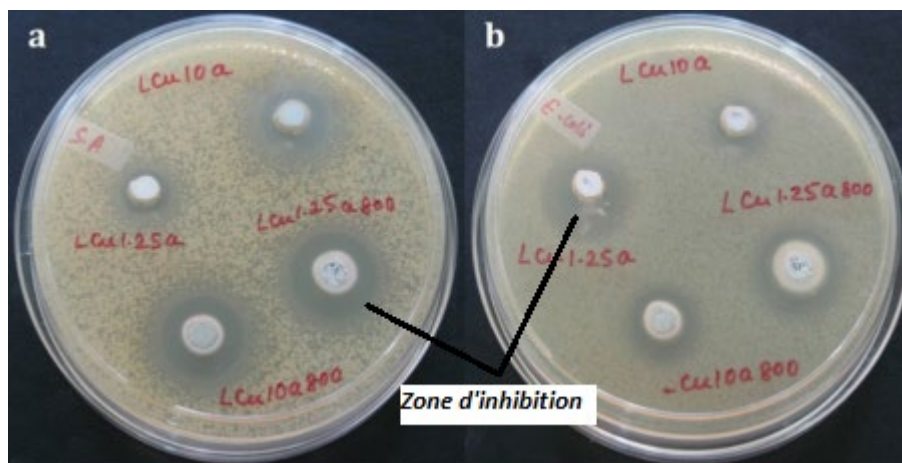


**Fig. I.11.** Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram-négatif.

On peut classer les bactéries selon le résultat de la coloration de Gram. Cette méthode est fondée sur la coloration des bactéries par un colorant « le cristal violet », le diode et un alcool. Elle permet de donner des informations sur la nature des parois de chaque suspension étudiée en se basant sur la couleur obtenue après la coloration.

La décoloration de cytoplasme des bactéries après l'ajout d'alcool renseigne sur le passage de l'alcool à travers la paroi cellulaire. Donc la paroi dans ce cas est pauvre en peptidoglycane et la bactérie est de type Gram-négatif. Les bactéries à Gram positif restent colorées en violet c'est-à-dire pas de passage d'alcool à travers la paroi cellulaire car la couche dans ce cas est riche en peptidoglycane.

Les matériaux agissent sur les bactéries en perturbant quelques fonctions essentielles ou en tuant ces bactéries. L'activité antibactérienne de ces matériaux est testée à l'aide d'un test biologique. En effet, les zones d'inhibitions apparaissent comme des « hâos » autour de matériau ce qui signifie que la croissance des bactéries a été inhibée par le matériau dans cette région. Par contre, le sombre autour des matériaux signifie que les bactéries sont actives dans cette région et ne sont pas inhibées par le matériau. La figure I.12 représente le test biologique d'un Cu-HDLs selon Mishra et coll.[90].



**Fig. I.12.** Test biologique de Cu-Zn-HDLs vis-à-vis les bactéries (*E.Coli* et *S.aureus*)

#### **d- Différentes méthodes d'activité antibactérienne**

##### **1. Méthode par diffusion en milieu gélifié**

Dans cette méthode, le dépôt de matériau se fait soit sur la surface ou dans des puits, ou par utilisation des disques de papiers imprégnés dans une solution contenant le matériau. Après un certain temps, le matériau se diffuse dans le milieu de culture gélifié et la multiplication des bactéries va se produire. Une compétition s'installe entre le matériau et les bactéries. Le diamètre des zones d'inhibition sera déterminé à l'aide d'une règle graduée en mm.

##### **2. Méthode par dilution en gélifié**

D'après les auteurs Le Minor et coll., Vandepitte et coll., Alzoreky et coll., Berahou et col.[188] [189] [190] [191], la méthode par dilution permet de donner de bons résultats d'activité antibactérienne par rapport à la méthode de diffusion. Cette méthode consiste à incorporer les matériaux dans le milieu nutritif liquéfié (Muller Hinton). Après la solidification de ce milieu, les bactéries sont déposées sur toute la surface de gélifié.

##### **3. E-test**

Dans cette méthode on trouve les avantages des deux méthodes précédentes. Des languettes contenant des antibiotiques sont déposées sur la surface du milieu de culture. L'application antibactérienne peut être influencée par quelques facteurs expérimentaux, par exemple le temps de contact entre l'agent antibactérien-bactérie, nombre des bactéries et les propriétés physico-chimiques de milieu nutritif.

La synthèse des biomatériaux ayant des propriétés antimicrobiennes et antibactériennes attire beaucoup d'intérêts dans ces dernières années car plusieurs maladies sont causées par des virus, des bactéries, des microbes...ect. Les biomatériaux qui possèdent des propriétés

antibactériennes sont utilisés dans plusieurs domaines comme l'emballage alimentaire [123], produits médicaux [192] .

Parmi ces biomatériaux, les HDLs sont également identifiées comme des matériaux fonctionnels c'est-à-dire qu'on peut intercaler ou incorporer des espèces antibactériennes dans l'espace interfeuillet de ces matériaux ce qui résulte des composites antibactériens.

Dans ce contexte, Mishra et coll., Chen et coll., Carja et coll.[193, 194],[195]., ont fait l'incorporation des nanoparticules d'argent, le produit obtenu présente une bonne activité antibactérienne vis-à-vis des bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif, l'exploitation des nanoparticules d'argent est limitée en raison de leurs toxicités [192]. Marcato et coll.[196] ont report la synthèse des nanoparticules d'argent biogénique avec les Mg-Al-HDLs pour rendre ces nanoparticules plus biocompatibles. Les résultats, de cette recherche, ont montré que les matériaux synthétisés AgNP-Bio et AgNP-Bio-HDLs ne sont pas toxiques, ce qui leur permet d'être utilisé dans les domaines médicales et cosmétiques.

Carja et coll.[195] ont étudié la synthèse des Ag-HDLs et ont évalué l'activité antibactérienne de ce matériau vis-à-vis des bactéries *E.Coli* et *S.aureus*.

Zhao et coll.[197] ont synthétisé des Zn-Ti-HDLs, ces matériaux ont montré des résultats excellents vis à vis l'activité antibactérienne. Mishra et coll.[90] ont reporté l'étude d'activité antibactérienne des Cu-HDLs calcinés et non calcinés. Ils ont étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité antibactérienne de ce composite. Les matériaux calcinés à T=800°C donnent des meilleurs résultats en comparant avec celle obtenus par les Cu-HDLs calcinés à T=400 °C et 600 °C.

### **I.8.2.2. Application comme adsorbant des colorants**

Les HDLs et les matériaux argileux ont été utilisés comme des adsorbants des colorants anioniques et cationiques. Dans ce travail, on a étudié l'adsorption du Rouge Congo qui est un colorant anionique par les nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés. Des notions théoriques sur les colorants sont présentés par la suite.

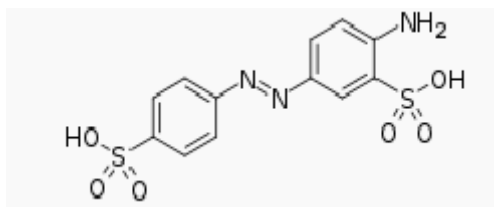
#### **a. Colorants**

Les colorants sont des composés organiques aromatiques basés sur des groupements fonctionnels comme les groupements chromophoriques (-COOH, OH, NH<sub>2</sub>) et les groupements auxochromes (N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>). Ces composés ont la capacité d'adsorber les rayonnements lumineux dans la région visible. Dans ce cas le groupement chromophore représente un groupement aromatique conjugué contient des liaisons non liantes et par conséquent ils donnent facilement des électrons ce qui conduit la coloration de la molécule.

On peut présenter les colorants selon une classification chimique et une classification tinctoriale basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur.

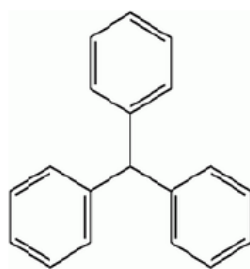
### 1. Classification chimique

*Les Colorants azoïques* : Cette famille de colorant représente plus de 50% de la production mondiale des colorants car ils sont utilisés dans différents domaines d'applications tels que textile et la peinture en raison de leurs grandes résistances contre la lumière et ils sont caractérisés par l'existence d'un groupement azoïque (-N=N-) relié à deux noyaux benzéniques. La figure I. 13 représente la structure de colorant de rouge congo qui est un exemple d'un colorant diazoïque.



**Fig. I.13.** Structure du Jaune Solide.

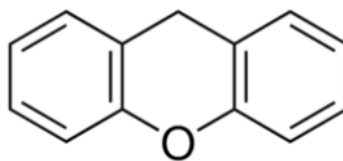
*Les Colorants triphénylméthanes* : cette classe de colorants possède une structure de base dérivée des triphénylméthanes qui sont des hydrocarbures insaturés constitués de trois cycles de phényle liés à un carbone centrale (Fig. I. 14). On peut trouver des triphénylméthanes dans les domaines médicaux car ils sont utilisés comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques des poissons. En plus, ils sont exploités dans le domaine des industries papetières et textiles ainsi dans la coloration de coton.



**Fig. I.14.** Structure de triphénylméthane.

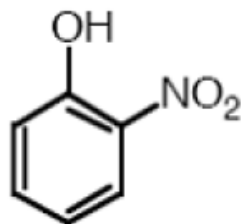
*Les Colorants xanthènes* : La structure de ces colorants est constituée par un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques (Fig. I. 15). Ils sont caractérisés par une intense fluorescence, pour cette raison les colorants xanthène sont utilisés comme des marqueurs dans

les accidents maritimes. Ils sont aussi utilisés comme des colorant alimentaires et cosmétiques. Parmi ces colorants on peut citer les rhodamines, les éosines.



**Fig. I.15.** Structure de xanthène.

*Les Colorants nitrés et nitrosés* : Ils sont caractérisés par leurs structures simples caractérisées par la présence d'un groupe de nitro (-NO<sub>2</sub>) lié à une position ortho d'un groupement électrodonneur comme hydroxyde ou amine. La figure I. 16 représente la formule des colorants nitrosés.



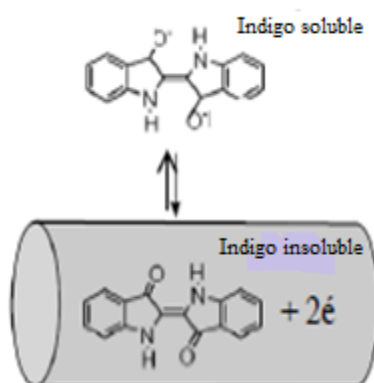
**Fig. I.16.** Structure des nitrosés.

## 2. Classification tinctoriale

*Les colorants acides/ anioniques* : Ces colorants généralement sont constitués par une ou plusieurs fonctions sulfonates ou des groupements carboxyliques. Ils sont généralement solubles dans l'eau en raison de ces groupements. En se basant sur la structure chimique, cette famille des colorants peut appartenir aux colorants azoïques, anthraquinoniques. Parmi ces colorants on peut citer les colorants rouges de congo et bleu brillant.

*Les colorants basiques/ cationiques* : ce sont des sels organiques colorés solubles dans l'eau. Ces produits sont utilisés dans la coloration des textiles, cependant après un certain temps ils se dégradent sous l'action de la lumière c'est pour cela qu'ils ne sont pas utilisés dans le domaine de la teinture des fibres. L'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants très résistants.

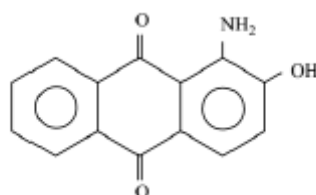
*Les colorants de cuve* : Dans leurs formes initiales les colorants de cuve sont des composés insolubles dans l'eau. La procédure de coloration de ces composés est basée sur la transformation de colorant initiale en leuco-dérivé par une réaction de réduction en milieu alcalin. La teinture de ce composé se termine par la réoxydation de colorant pour atteindre sa formule insoluble. Cette classe de colorants est utilisée dans différents domaines en raison de leurs bonnes résistances aux agents de dégradation. La figure I. 17 représente la réaction d'oxydation et de réduction d'indigo comme exemple.



**Fig. I.17.** Réactions d'oxydation et de réduction du colorant indigo.

*Les colorants directs* : Les colorants directs sont des composés solubles dans l'eau à cause de la présence des groupes sulfonates. Ils possèdent une forte affinité envers les fibres cellulosiques due à leurs formes linéaires et à leurs structures coplanaires des noyaux aromatiques entrant dans leurs constitutions. Cette famille est caractérisée par leurs simples applications et leurs prix modéré.

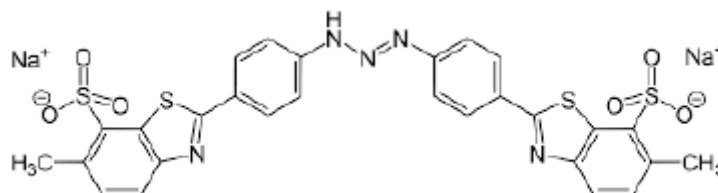
*Les colorants dispersés* : Généralement les colorants dispersés appartiennent à la famille des colorants azoïques. Ils sont caractérisés par une très faible solubilité dans l'eau ce qui nécessite l'utilisation des hautes températures pour qu'ils soient dispersés dans le bain de teinture (Fig. I. 18).



**Fig. I.18.** Structure de 1-amino-2-hydroxy anthraquinone.



*Les colorants sulfurés* : D'une manière générale, les colorants sulfurés sont obtenus après le processus de fusion des dérivés phénoliques ou aminés en présence du soufre ou des sulfates. Ces colorants sont insolubles dans l'eau, l'utilisation de ces derniers n'est possible qu'en les réduisant en leuco-dérivé. Ils sont exploités dans le domaine du textile et cosmétique. La figure I. 19. représente la structure du colorant jaune de sulfure 4.



**Fig. I.19.** Structure du jaune de sulfure 4.

### b. Utilisation et toxicité des colorants

Plusieurs colorants sont utilisés pour la teinture de différents substrats (Tableau I. 9). Les colorants acides sont généralement utilisés pour la teinture de la soie, de la laine, des acryliques modifiés et de nylon, et sont également utilisés dans la cosmétique, le papier, l'alimentation et la teinture de cuir. Parmi ces colorants on peut citer bleu acide 2, le rouge acide 57, le méthyle orange... ect. Les colorants basiques sont de mêmes exploités dans plusieurs domaines tels que l'industrie des papiers et des médicaments. Ils sont solubles dans l'eau et donne des cations colorés d'ailleurs ils sont aussi appelés les colorants cationiques. Les principales classes des colorants basiques sont rouge basique 46, vert malachite, jaune basique 28 et cristal violet. Ils sont utilisés dans la coloration des nylons, les fibres acryliques et les fibres celluloses.

Il a été rapporté que près de  $1 \cdot 10^4$  colorants sont produits chaque année dans le monde [198], le rejet cumulé de ces industries est d'environ  $7 \cdot 10^5$  tonnes de colorants chaque année [199]. Environ 15% de ces colorants provenant des industries contaminent directement le milieu aquatique. Ces colorants dangereux contaminent les organismes vivants par la peau, les poumons, le système digestif [200] et provoquent des maladies graves en raison de leurs effets cancérigène. Le tableau I.8 représente les colorants utilisés dans l'industrie et les différents effets sanitaires et environnementaux provoqués par ces derniers.

**Tableau I.8.** Domaines d'utilisation et effets sanitaires des colorants.

| <b>Colorants</b>   | <b>Utilisation</b>   | <b>Effets sanitaires/<br/>Environnementaux</b>  |
|--|--|---|
| Bleu acide 25, rouge acide 57, méthyle orange , rouge Congo.           | Polyamide, fibres, polyuréthane, acryliques modifiés, nylon      | Irritation et brûlures de la peau, affecte la vie marine.   |
| Rouge basique 46, vert malachite, jaune basique 28, bleu de méthylène. | Papier, soie, Nylon, Polystère, coton.                           | Cancérogènes, réactions cutanées allergiques, dermatite allergique, Irritation cutanée, mutations, cancer, Source dangereuse de pollution de l'eau. |
| Jaune dispersé, bleu dispersé, orange dispersé, rouge dispersé         | Polyacrylonitrile, polyamide, nylon, acrylique fibres, cellulose | Domages à l'ADN, induction du cancer de prostate chez l'homme, sarcomes spléniques.   |
| Vert de cuve 6, bleu de cuve, indigo                                   | Laine, fibres de rayonne, coton laine de lin.                    | Brûlures graves, irritation de la peau et des muqueuses.  |

La plupart des colorants libérés par les industries textiles contiennent des colorants azoïques qui peuvent être facilement transformés par les bactéries de la peau en amines aromatiques ayant des propriétés géni toxiques et cancérogènes [201]. D'autres colorants largement utilisés contiennent de l'antraquinone soufrée et l'indigoïde. Ces colorants sont chimiquement stable et sont très solubles en phase aqueuse, par conséquent, leurs élimination ou leurs dégradation est difficile [202]. Afin d'éliminer ces colorants toxiques, plusieurs techniques sont utilisées telles que l'adsorption, l'oxydation chimique photo catalytique et la dégradation microbienne aérobie et anaérobie [203, 204].

L'adsorption est considérée comme la technique la plus efficace pour l'élimination des colorants en raison de sa simple conception, grande efficacité, manipulation facile et du faible coût [205], comme adsorbants diverses matériaux naturels et synthétiques tels que le charbon actif, les HDLs, graphène, les nanotubes de carbone et les zéolithes sont utilisés pour l'élimination des colorants.

Les HDLs et leurs oxydes mixtes sont de bons adsorbants pour l'élimination des colorants à cause de leurs grande stabilité, faible toxicité et de leurs synthèse facile [206].Le

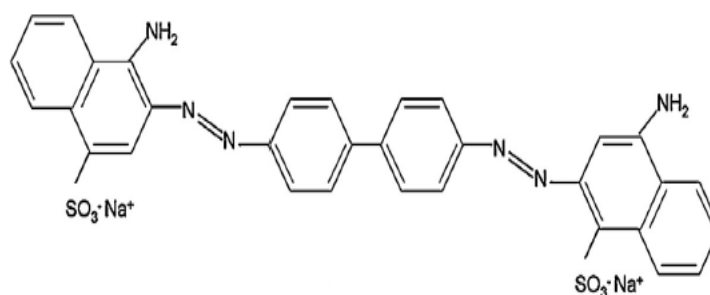
tableau. I. 9 présente quelques HDLs synthétisés et utilisés pour l'adsorption de certains colorants.

**Tableau. I 9.** Liste des HDLs synthétisés et colorants utilisés [206].

| HDLs         | Colorant adsorbé  | Quantité adsorbée (mg/g) |
|--------------|-------------------|--------------------------|
| Mg-Al-HDLs   | Méthyl orange     | 329,5                    |
| Ni-Al-HDLs   | Rouge brillant    | 42                       |
| Mg-Al-HDLs   | Rouge congo       | 111,11                   |
| Cu-Al-HDLs   | Violet de méthyl  | 364                      |
| C-Mg-Al-HDLs | Bleu brillant     | 625                      |
| Mg-Al-HDLs   | Bleu de méthylène | 185                      |
| C-Mg-Fe-HDLs | Méthyl orange     | 194,5                    |
| C-Ni-Al-HDLs | Remazole          | 150                      |

### c. Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo est un colorant acide ou anionique faisant partie de la famille des colorants azoïques, il possède une masse molaire de 696.78g/mol et une formule brute  $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ . Ce colorant est utilisé dans différents domaines industriels comme le textile, la fabrication des nylons et coloration des cotons. La structure détaillée de ce colorant est représentée schématiquement dans la figure I.20.



**Fig. I.20.** Structure du Rouge Congo (RC).

Des travaux antérieurs ont traité l'élimination de RC par différents matériaux tels que les argiles naturelles comme les bentonites [207], les charbons actifs, les zéolithes [208-210],

maghemite [211], Chitosan [212], l'oxyde de magnésium [213] et les hydroxydes doubles lamellaires [214].

Dans le cas des HDLs, diverses publications ont étudié l'élimination de ce colorant. Uthapa et coll. [214] ont rapporté l'adsorption du RC par les Mg-Al-HDLs, les rendements sont d'environ 36%. Guo et coll. [215] ont reporté la rétention du rouge congo par Zn-Al-HDLs calciné, les résultats trouvés correspondent à des rendements de 90%. Huang et coll. [216] ont reporté la synthèse des Ni-Al-HDLs et l'exploitation de leurs phases calcinés dans le domaine d'adsorption de RC, les résultats très satisfaisants trouvés correspondent à une capacité d'adsorption de l'ordre de 96%. Hu et coll. [217] ont étudié la synthèse du Ni-Co-HDL et l'utilisation de ce dernier comme adsorbant pour l'élimination du rouge congo, selon leurs étude, ces matériaux ont donné de bons résultats. Sriram et coll. [218] ont reporté une étude comparative d'adsorption du rouge congo en utilisant deux matériaux synthétisés Mg-Al-HDLs et DE-HDLs, ils ont obtenu d'excellents résultats avec le DE-HDLs.

### **I.9. Conclusion**

L'association des argiles et en particulier les hydroxydes doubles lamellaires avec les métaux lourds a fait l'objet de plusieurs études. Dans ce chapitre, nous avons fait une étude théorique sur l'historique des HDLs, la structure de ces argiles, les différentes caractérisations structurales, les méthodes de synthèse des HDLs, ainsi, on a vu les champs d'exploitations de ces matériaux dans le domaine industriel, environnementale et biologique. Le chapitre suivant décrit les différentes techniques d'analyses utilisées pour étudier les différents matériaux synthétisés.

## Références

- [1] M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, P.G. Weidler, *Comptes Rendus Chimie* 12 (2009) 793-800.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis today* 11 (1991) 173-301.
- [3] E. Manasse, *Atti Soc Toscana Sc Nat, Proc Verb*, 1915, p. 92.
- [4] R. Allmann, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24 (1968) 972-977.
- [5] H. Taylor, *Mineralogical Magazine* 39 (1973) 377-389.
- [6] L. Dussault, *Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone*, 2005.
- [7] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 2449-2450.
- [8] S. Kohjiya, (1981).
- [9] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, *Geochimica et cosmochimica acta* 68 (2004) 3351-3365.
- [10] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays and Clay minerals* 37 (1989) 396-402.
- [11] G. Brindley, S. Kikkawa, *Clays and Clay minerals* 28 (1980) 87-91.
- [12] F. Millange, R.I. Walton, L. Lei, D. O 'Hare, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1990-1994.
- [13] M. Khaldi, *Synthese de diverses varietes d'hydroxydes doubles lamellaires intercales par des anions sulfate et seleniate; caracterisation structurale et electrique*, Clermont-Ferrand 2, 1995.
- [14] D.G. Evans, R.C. Slade, *Layered double hydroxides*, Springer, 2006, pp. 1-87.
- [15] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, *Química nova* 21 (1998) 300-311.
- [16] A. Bookin, V. Drits, *Clays and Clay minerals* 41 (1993) 551-557.
- [17] S. Miyata, T. Kumura, *Chemistry Letters* 2 (1973) 843-848.
- [18] R. Taylor, *Clay Minerals* 19 (1984) 591-603.
- [19] W.T. Reichle, *Solid State Ionics* 22 (1986) 135-141.
- [20] S. Morpurgo, M.L. Jacono, P. Porta, *Journal of Materials Chemistry* 4 (1994) 197-204.
- [21] V. Aguilar-Vargas, J.S. Valente, I. González, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 3145-3152.
- [22] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalysis letters* 60 (1999) 133-138.
- [23] J. Pérez-Ramírez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 59-72.

- [24] F.M. Vichi, O.L. Alves, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 1631-1634.
- [25] J. Fernandez, C. Barriga, M. Ulibarri, F. Labajos, V. Rives, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 312-318.
- [26] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.-P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry* 167 (2002) 137-144.
- [27] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.:(United States)* 85 (1984).
- [28] A. West, *Solid State Chemistry and its application* (1990), Wiley, New York, USA.
- [29] X. Shu, W. Zhang, J. He, F. Gao, Y. Zhu, *Solid state sciences* 8 (2006) 634-639.
- [30] O. Saber, *Journal of colloid and interface science* 297 (2006) 182-189.
- [31] G. Brindley, S. Kikkawa, *American Mineralogist* 64 (1979) 836-843.
- [32] R. Aissa, M. Francois, C. Ruby, F. Fauth, G. Medjahdi, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1016-1019.
- [33] M. Mullet, Y. Guillemin, C. Ruby, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 81-89.
- [34] I. Pausch, H.-H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, *Clays and Clay minerals* 34 (1986) 507-510.
- [35] E. Radoslovich, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 48 (1963) 76-99.
- [36] S. Miyata, *Clays and Clay minerals* 31 (1983) 305-311.
- [37] Y. Israël, C. Taviot-Guého, J.-P. Besse, J.-P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2000) 791-796.
- [38] D.G. Costa, A.B. Rocha, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, *Applied Clay Science* 56 (2012) 16-22.
- [39] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 5201-5207.
- [40] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J.-i. Kadokawa, K. Chiba, *Journal of materials research* 13 (1998) 848-851.
- [41] N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 583-589.
- [42] L. Desigaux, M.B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Guého, B. Pitard, *Nano Letters* 6 (2006) 199-204.
- [43] A.I. Khan, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 3191-3198.
- [44] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima, *Reactivity of Solids* 5 (1988) 219-228.
- [45] V. Rives, *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002) 19-25.
- [46] D. Tichit, M.N. Bennani, F. Figueras, J.R. Ruiz, *Langmuir* 14 (1998) 2086-2091.

- [47] S. Miyata, *Clays and Clay minerals* 23 (1975) 369-375.
- [48] D. Bish, A. Livingstone, *Mineralogical Magazine* 44 (1981) 339-343.
- [49] G. Mascolo, O. Marino, *Mineralogical Magazine* 43 (1980) 619-621.
- [50] C. Gennequin, *Etude catalytique d'oxydes mixtes à base de cobalt, magnésium et aluminium dérivés de précurseurs de type hydrotalcite pour l'oxydation totale des composés organiques volatils*, Littoral, 2008.
- [51] A. Vaccari, *Chim. Ind.(Milan)* 74 (1992) 174-181.
- [52] L. Qiu, W. Chen, B. Qu, *Polymer* 47 (2006) 922-930.
- [53] T. Stanimirova, T. Hibino, V. Balek, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 84 (2006) 473-478.
- [54] F. Trifiro, A. Vaccari, *Comprehensive supramolecular chemistry, solid state supramolecular chemistry: two and three-dimensional inorganic networks*, Pergamon Press, Oxford, 1996.
- [55] D. Madej, *Inorganica Chimica Acta* 482 (2018) 402-410.
- [56] L.E. Alzamora, J.R. Ross, E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 77 (1981) 665-681.
- [57] G. Ross, H. Kodama, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 52 (1967) 1036-1047.
- [58] W. Feitknecht, W. Marti, *Helvetica chimica acta* 28 (1945) 129-148.
- [59] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003) 1988-1993.
- [60] M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir* 18 (2002) 4240-4242.
- [61] W.H. Shaw, J.J. Bordeaux, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4729-4733.
- [62] D.L. Bish, *Bulletin de Mineralogie* 103 (1980) 170-175.
- [63] M. Schwarzmann, G. Zirker, W. Dethlefsen, F.J. Broecker, L. Marosi, B. Triebkorn, K. Kaempfer, *Catalyst and its use for the manufacture of methane from gases containing carbon monoxide and dioxide and hydrogen*, Google Patents, 1977.
- [64] A. Marchi, J. Di Cosimo, C. Apesteguía, *Catalysis today* 15 (1992) 383-394.
- [65] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 1007-1011.
- [66] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* 1998 (1998) 1439-1446.
- [67] D. Segal, *Journal of Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 183-191.

- [68] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, *Langmuir* 12 (1996) 189-192.
- [69] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, *Clays and Clay minerals* 43 (1995) 427-432.
- [70] K. Chibwe, W. Jones, *Chemistry of Materials* 1 (1989) 489-490.
- [71] P. Courty, C. Marcilly, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1983, pp. 485-519.
- [72] I. Melián-Cabrera, M.L. Granados, J. Fierro, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 273-284.
- [73] J.G. Nunan, P. Himelfarb, R. Herman, K. Klier, C.E. Bogdan, G. Simmons, *Inorganic Chemistry;(USA)* 28 (1989).
- [74] A. Fahami, F. Al-Hazmi, A. Al-Ghamdi, W. Mahmoud, G.W. Beall, *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016) 100-107.
- [75] M.J. dos Reis, F. Silvério, J. Tronto, J.B. Valim, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487-492.
- [76] M. Bukhtiyarova, *Journal of Solid State Chemistry* 269 (2019) 494-506.
- [77] K. Abderrazek, N. Frini Srasra, E. Srasra, *Journal of the chinese chemical society* 64 (2017) 346-353.
- [78] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, A. Zakaria, *Journal of Solid State Chemistry* 191 (2012) 271-278.
- [79] M. Haraketi, K. Hosni, E. Srasra, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 53 (2017) 360-370.
- [80] T. Yamaoka, M. Abe, M. Tsuji, *Materials research bulletin* 24 (1989) 1183-1199.
- [81] A. Sertsova, E. Subcheva, E. Yurtov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 60 (2015) 23-32.
- [82] M. Behrens, I. Kasatkin, S. Köhl, G. Weinberg, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 386-397.
- [83] D. Li, Y. Cai, Y. Ding, R. Li, M. Lu, L. Jiang, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 10016-10025.
- [84] K.F. Ortega, D. Rein, C. Lüttmann, J. Heese, F. Özcan, M. Heidelmann, J. Folke, K. Kähler, R. Schlögl, M. Behrens, *ChemCatChem* 9 (2017) 659-671.
- [85] A. Corma, V. Fornes, R. Martin-Aranda, F. Rey, *Journal of Catalysis* 134 (1992) 58-65.
- [86] H.-W. Olf, L. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, *Applied Clay Science* 43 (2009) 459-464.



- [87] J. Olanrewaju, B. Newalkar, C. Mancino, S. Komarneni, *Materials Letters* 45 (2000) 307-310.
- [88] Y. Zhao, J. Liang, F. Li, X. Duan, *Tsinghua Science and Technology* 9 (2004) 667-671.
- [89] Y. Guo, X. Cui, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 16 (2016) 5653-5661.
- [90] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, D. Sethi, *Applied Clay Science* 165 (2018) 214-222.
- [91] H.A. Tabti, M. Adjdir, A. Ammam, B. Mdjahed, B. Guezzen, A. Ramdani, C.K. Bendeddouche, N. Bouchikhi, N. Chami, *Research on Chemical Intermediates* (2020) 1-14.
- [92] N. Bouchikhi, M. Adjdir, K.C. Bendeddouche, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H.A. Tabti, A. Sehmi, H. Miloudi, *Materials Research Express* 6 (2020) 1250j1257.
- [93] N. Bouchikhi, M. Adjdir, C.K. Bendeddouche, A. Ramdani, B. Guezzen, H.A. Tabti, E.M. Lakhache, N. Chami, *Silicon* (2020) 1-8.
- [94] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, J. Sueiras, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 939-948.
- [95] S. Britto, P.V. Kamath, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1193-1199.
- [96] S. Auer, R. Wandeler, U. Göbel, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 1-12.
- [97] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *Microporous and Mesoporous Materials* 47 (2001) 275-284.
- [98] O.D. Pavel, D. Tichit, I.-C. Marcu, *Applied Clay Science* 61 (2012) 52-58.
- [99] J. Rivera, G. Fetter, Y. Jiménez, M. Xochipa, P. Bosch, *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 207-211.
- [100] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1830-1841.
- [101] B.R. Gevers, S. Naseem, A. Leuteritz, F.J. Labuschagné, *RSC advances* 9 (2019) 28262-28275.
- [102] K. Parida, M. Satpathy, L. Mohapatra, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 7350-7357.
- [103] L. Chagas, G. De Carvalho, W. Do Carmo, R. San Gil, S. Chiaro, A. Leitão, R. Diniz, L. De Sena, C. Achete, *Materials research bulletin* 64 (2015) 207-215.
- [104] Y.-B. Wang, J.-M. Jehng, *Chemical engineering journal* 175 (2011) 548-554.
- [105] Y.-M. Zheng, N. Li, W.-D. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 415 (2012) 195-201.
- [106] X. He, P. Zhong, X. Qiu, *Chemosphere* 210 (2018) 1157-1166.
- [107] T. Kameda, E. Kondo, T. Yoshioka, *Separation and Purification Technology* 122 (2014) 12-16.

- [108] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, *Journal of colloid and interface science* 354 (2011) 798-803.
- [109] A. Nakahira, T. Kubo, H. Murase, *IEEE transactions on magnetics* 43 (2007) 2442-2444.
- [110] M.R. Gracia, Madrid: Universidad Politécnica de Madrid (2018).
- [111] L.C. Santos, A.F. da Silva, P.V. dos Santos Lins, J.L. da Silva Duarte, A.H. Ide, L. Meili, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 5890-5900.
- [112] J. Yu, Z. Zhu, H. Zhang, Y. Qiu, D. Yin, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 24293-24304.
- [113] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, *Journal of Environmental Sciences* 25 (2013) 944-953.
- [114] G. Aminoff, B. Broome, *Kungl. Svenska. Vetenskaps Handel* 9 (1930) 23-37.
- [115] W.M. El Rouby, S. El-Dek, M.E. Goher, S.G. Noaemy, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 18985-19003.
- [116] O. Rahmanian, M. Dinari, S. Neamati, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 36267-36277.
- [117] T. Sheng, Z. Zhang, Y. Hu, Y. Tao, J. Zhang, Z. Shen, J. Feng, A. Zhang, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 7102-7114.
- [118] L. Wu, B. Peng, Q. Li, Q. Wang, X. Yan, Q. Lin, C. Ji, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 19665-19675.
- [119] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, P. Wiercioch, *Applied Catalysis A: General* 464 (2013) 339-347.
- [120] H. Shi, J. He, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 155-162.
- [121] C. Chen, P. Gunawan, R. Xu, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 1218-1225.
- [122] Y. You, G.F. Vance, H. Zhao, *Applied Clay Science* 20 (2001) 13-25.
- [123] U. Costantino, F. Leroux, M. Nocchetti, C. Mousty, *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2013, pp. 765-791.
- [124] J.H. Choy, J.M. Oh, M. Park, K.M. Sohn, J.W. Kim, *Advanced Materials* 16 (2004) 1181-1184.
- [125] K. Parida, L. Mohapatra, *Chemical engineering journal* 179 (2012) 131-139.
- [126] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Catalysis Reviews* 43 (2001) 443-488.
- [127] F. Li, X. Duan, *Layered double hydroxides*, Springer, 2006, pp. 193-223.
- [128] W. Bing, L. Zheng, S. He, D. Rao, M. Xu, L. Zheng, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, *ACS Catalysis* 8 (2018) 656-664.

- [129] O. Kikhtyanin, L. Čapek, L. Smoláková, Z.k. Tišler, D. Kadlec, M. Lhotka, P. Diblíková, D. Kubička, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 13411-13422.
- [130] T. Li, W. Zhang, W. Chen, H.N. Miras, Y.-F. Song, *Dalton Transactions* 47 (2018) 3059-3067.
- [131] R. Pourfaraj, S.Y. Kazemi, S.J. Fatemi, P. Biparva, *Journal of Solid State Chemistry* 265 (2018) 248-256.
- [132] V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V. Sathe, *Tetrahedron* 55 (1999) 9325-9332.
- [133] A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis* 213 (2003) 191-203.
- [134] X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 13821-13829.
- [135] Y. Wang, W. Gao, S. Kazumi, Y. Fang, L. Shi, Y. Yoneyama, G. Yang, N. Tsubaki, *Fuel* 253 (2019) 249-256.
- [136] Y. Chen, P. Xu, M. Arai, J. Sun, *Advanced Synthesis & Catalysis* 361 (2019) 335-344.
- [137] M. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 316-326.
- [138] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, *Catalysis letters* 73 (2001) 21-26.
- [139] D. Chacara, I. Pavlovic, F. Bruna, M. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, *Applied Clay Science* 50 (2010) 292-298.
- [140] R. Yang, Y. Gao, J. Wang, Q. Wang, *Dalton Transactions* 43 (2014) 10317-10327.
- [141] S. Liu, X. Wu, Y. Lin, M. Li, D. Weng, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 407-415.
- [142] B. Zhao, R. Wang, X. Yang, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1029-1033.
- [143] Z. Zhang, Z. Mou, P. Yu, Y. Zhang, X. Ni, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1621-1624.
- [144] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, X. Gao, *Journal of Catalysis* 271 (2010) 12-21.
- [145] G. Pshinko, *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
- [146] Y. Yu, H. Zhao, G. Vance, *Environmental Technology* 22 (2001) 1447-1457.
- [147] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, *Applied Clay Science* 13 (1998) 21-34.
- [148] T. Türk, İ. Alp, H. Deveci, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 665-670.

- [149] Y.H. Chuang, Y.M. Tzou, M.K. Wang, C.H. Liu, P.N. Chiang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 3813-3819.
- [150] T. Kameda, Y. Tsuchiya, T. Yamazaki, T. Yoshioka, *Solid state sciences* 11 (2009) 2060-2064.
- [151] R. Marangoni, M. Bouhent, C. Taviot-Guého, F. Wypych, F. Leroux, *Journal of colloid and interface science* 333 (2009) 120-127.
- [152] A.U. Kura, M.Z. Hussein, S. Fakurazi, P. Arulselvan, *Chemistry Central Journal* 8 (2014) 47.
- [153] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, *Applied Clay Science* 88 (2014) 239-269.
- [154] Y. Wang, D. Zhang, Q. Bao, J. Wu, Y. Wan, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23106-23113.
- [155] S.-J. Ryu, H. Jung, J.-M. Oh, J.-K. Lee, J.-H. Choy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 685-688.
- [156] M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, F. Benito, V. Rives, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1593-1601.
- [157] M. Gabrovská, D. Nikolova, M. Shopska, L. Bilyarska, R. Edreva-Kadjieva, D. Crişan, N. Stănică, M. Crişan, *Ni–Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Ceramic Pigments, Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference, Springer, 2016, pp. 205-220.*
- [158] Y. Arai, M. Ogawa, *Applied Clay Science* 42 (2009) 601-604.
- [159] N. Van der Laag, M. Snel, P. Magusin, G. De With, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2417-2424.
- [160] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 649-654.
- [161] R. Extremera, I. Pavlovic, M. Pérez, C. Barriga, *Chemical engineering journal* 213 (2012) 392-400.
- [162] F.P. de Sá, B.N. Cunha, L.M. Nunes, *Chemical engineering journal* 215 (2013) 122-127.
- [163] F.L. Theiss, S.J. Couperthwaite, G.A. Ayoko, R.L. Frost, *Journal of colloid and interface science* 417 (2014) 356-368
- [164] L. Châtelet, J. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 111 (1996) 167-175.
- [165] X. He, X. Qiu, J. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 516 (2017) 362-374.

- [166] W. Wang, J. Zhou, G. Achari, J. Yu, W. Cai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 457 (2014) 33-40.
- [167] Y. Lu, B. Jiang, L. Fang, F. Ling, J. Gao, F. Wu, X. Zhang, *Chemosphere* 152 (2016) 415-422.
- [168] X. Yue, W. Liu, Z. Chen, Z. Lin, *Journal of Environmental Sciences* 53 (2017) 16-26.
- [169] Y. Li, J. Wang, Z. Li, Q. Liu, J. Liu, L. Liu, X. Zhang, J. Yu, *Chemical engineering journal* 218 (2013) 295-302.
- [170] Z.-q. Zhang, M.-c. Liao, H.-Y. Zeng, S. Xu, X.-j. Liu, J.-z. Du, P.-h. Zhu, Q.-j. Huang, *Applied Clay Science* 102 (2014) 246-253.
- [171] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A. Khataee, A. Lakzian, *Applied Clay Science* 70 (2012) 28-36.
- [172] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A. Khataee, A. Lakzian, *Applied Clay Science* 80 (2013) 305-312.
- [173] M. Islam, R. Patel, *Desalination* 256 (2010) 120-128.
- [174] H. Zhou, Y. Tan, W. Gao, Y. Zhang, Y. Yang, *Scientific RepoRtS* 10 (2020) 1-10.
- [175] L.-g. Yan, K. Yang, R.-r. Shan, T. Yan, J. Wei, S.-j. Yu, H.-q. Yu, B. Du, *Journal of colloid and interface science* 448 (2015) 508-516.
- [176] J.-L. Wu, J.-W. Lin, Y.-H. Zhan, Y.-Q. Cheng, X.-Y. Bai, H.-M. Xin, M.-Y. Chang, *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue* 41 (2020) 273-283.
- [177] K. Yang, L.-g. Yan, Y.-m. Yang, S.-j. Yu, R.-r. Shan, H.-q. Yu, B.-c. Zhu, B. Du, *Separation and Purification Technology* 124 (2014) 36-42.
- [178] Y. Edañol, J. Poblador, T. Talusan, L. Payawan Jr, *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [179] D. Wan, Y. Liu, S. Xiao, J. Chen, J. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 469 (2015) 307-314.
- [180] X. Zhao, L. Zhang, P. Xiong, W. Ma, N. Qian, W. Lu, *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 91-98.
- [181] P. Koilraj, S. Kannan, *Chemical engineering journal* 234 (2013) 406-415.
- [182] S. Mandal, S. Tripathy, T. Padhi, M.K. Sahu, R.K. Patel, *Journal of Environmental Sciences* 25 (2013) 993-1000.
- [183] Z. Meng, F. Lv, X. Li, Q. Zhang, P.K. Chu, S. Komarneni, Y. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* 227 (2016) 137-143.
- [184] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, *Journal of Hazardous Materials* 239 (2012) 279-288.

- [185] H. Lu, Z. Zhu, H. Zhang, J. Zhu, Y. Qiu, *Chemical engineering journal* 276 (2015) 365-375.
- [186] M. Yoshida, P. Koilraj, X. Qiu, T. Hirajima, K. Sasaki, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1614-1621.
- [187] S. Duan, W. Ma, Z. Cheng, P. Zong, X. Sha, F. Meng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 490 (2016) 250-257.
- [188] A. Berahou, A. Auhmani, N. Fdil, A. Benharref, M. Jana, C. Gadhi, *Journal of ethnopharmacology* 112 (2007) 426-429.
- [189] N. Alzoreky, K. Nakahara, *International journal of food microbiology* 80 (2003) 223-230.
- [190] J. Vandepitte, K. Engbaek, P. Piot, C.C. Heuck, W.H. Organization, *Bactériologie clinique: Techniques de base pour le laboratoire*, Genève: Organisation mondiale de la Santé, 1994.
- [191] L. Le Minor, M. Véron, *Bactériologie médicale*, Flammarion médecine-sciences, 1989.
- [192] B. Saifullah, M.Z.B. Hussein, *International journal of nanomedicine* 10 (2015) 5609.
- [193] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, P.P. Mohanty, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 1124-1130.
- [194] C. Chen, P. Gunawan, X.W. Lou, R. Xu, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 780-787.
- [195] G. Carja, Y. Kameshima, A. Nakajima, C. Dranca, K. Okada, *International journal of antimicrobial agents* 34 (2009) 534-539.
- [196] P.D. Marcato, N.V. Parizotto, D.S.T. Martinez, A.J. Paula, I.R. Ferreira, P.S. Melo, N. Durán, O.L. Alves, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 24 (2013) 266-272.
- [197] Y. Zhao, C.J. Wang, W. Gao, B. Li, Q. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry B* 1 (2013) 5988-5994.
- [198] M.P. Shah, *Journal of Bioremediation & Biodegradation* 9 (2018) 1-10.
- [199] M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, M.A. Al-Harhi, *Applied Clay Science* 143 (2017) 279-292.
- [200] K. Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak, *Toxicology letters* 151 (2004) 203-210.
- [201] B.J. Brüscheweiler, C. Merlot, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 88 (2017) 214-226.
- [202] S. Khan, Q. Cao, Y. Zheng, Y. Huang, Y. Zhu, *Environmental pollution* 152 (2008) 686-692.

- [203] Y.-L. Long, J.-G. Yu, F.-P. Jiao, W.-J. Yang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26 (2016) 2701-2710.
- [204] S. Ghoreishi, R. Haghghi, *Chemical engineering journal* 95 (2003) 163-169.
- [205] X. Xu, J. Zou, X.-R. Zhao, X.-Y. Jiang, F.-P. Jiao, J.-G. Yu, Q. Liu, J. Teng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 570 (2019) 127-140.
- [206] N. Almoisheer, F. Alseroury, R. Kumar, M. Aslam, M. Barakat, *RSC advances* 9 (2019) 560-568.
- [207] S. Sadeghi, A.Z. Moghaddam, M. Massinaei, *RSC advances* 5 (2015) 55731-55745.
- [208] B.A. Fil, Z.K. Karakaş, R. Boncukcuoğlu, A.E. Yılmaz, (2013).
- [209] V. Vimonses, B. Jin, C.W. Chow, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 420-427.
- [210] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, *Chemical engineering journal* 148 (2009) 354-364.
- [211] A. Afkhami, R. Moosavi, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 398-403.
- [212] X. Zheng, X. Li, J. Li, L. Wang, W. Jin, Y. Pei, K. Tang, *International journal of biological macromolecules* 107 (2018) 283-289.
- [213] J. Xu, D. Xu, B. Zhu, B. Cheng, C. Jiang, *Applied surface science* 435 (2018) 1136-1142.
- [214] U. Uthappa, V. Brahmkhatri, G. Sriram, H.-Y. Jung, J. Yu, N. Kurkuri, T.M. Aminabhavi, T. Altalhi, G.M. Neelgund, M.D. Kurkuri, *Journal of Controlled Release* 281 (2018) 70-83.
- [215] X. Guo, P. Yin, H. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 259 (2018) 123-133.
- [216] W. Huang, X. Yu, D. Li, *RSC advances* 5 (2015) 84937-84946.
- [217] H. Hu, J. Liu, Z. Xu, L. Zhang, B. Cheng, W. Ho, *Applied surface science* 478 (2019) 981-990.
- [218] G. Sriram, U. Uthappa, D. Losic, M. Kigga, H.-Y. Jung, M.D. Kurkuri, *Applied Sciences* 10 (2020) 2285.

# Techniques de caractérisation



## II.1. Introduction

Pour identifier la nature, la structure et les différentes phases qui existent dans les hydroxydes doubles lamellaires ; plusieurs méthodes de caractérisations sont utilisées. Parmi ces techniques d'analyse on peut citer la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie photo électronique de rayons X (XPS), XRF, BET, UV- visible.....ect.

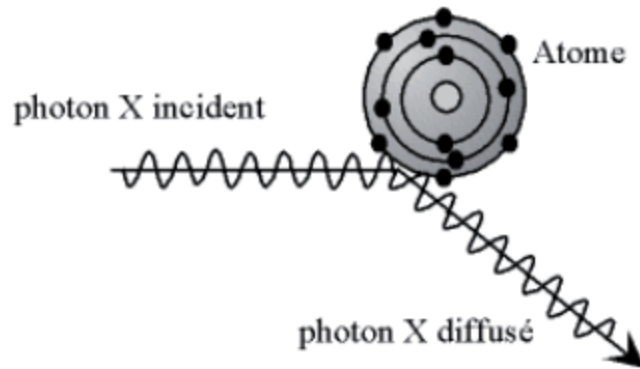
## II.2. Diffraction des rayons X (DRX) en poudre

La diffraction des rayons X est la principale technique de caractérisation dans les HDLs. C'est une technique non destructive permet de donner des informations sur la structure cristalline, les différentes phases qui existent dans le matériau obtenu, déterminer les différents paramètres de maille « a » et « c » ainsi que l'espace basale « d » à partir la loi de Bragg et le Full Width at half maximum à partir de l'équation de Debye Scherrer.

### II.2.1. Principe de DRX

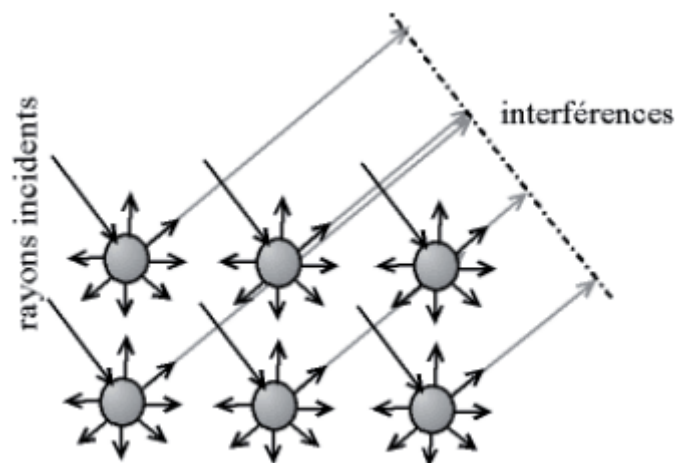
La technique des diffractions des rayons X est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec les radiations de courte longueur d'onde. Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon qui est étalé sur le porte échantillon par un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité de rayon X diffusé selon l'orientation dans l'espace. Lorsque les rayons X entrent en contact avec le matériau plusieurs phénomènes peuvent se produire par exemple :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consiste un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique.
- Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton). La figure II.1 représente le phénomène de diffusion.



**Fig. II.1.** Phénomène de diffusion des photons X.

Les rayons X diffusent entre eux et l'intensité prend des maxima dans diverses directions. Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X (Fig. II.2).



**Fig. II.2.** Phénomène de diffraction des photons X.

Les données rassemblent entre l'intensité diffractée et l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau forment un digramme de diffraction appelé « diffractogramme ». Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg (Fig. II.3) :

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

où «  $d$  » est la distance interréticulaire, «  $\theta$  » est l'angle d'incidence des rayons X, «  $n$  » est un entier et «  $\lambda$  » est la longueur d'onde des rayons X.

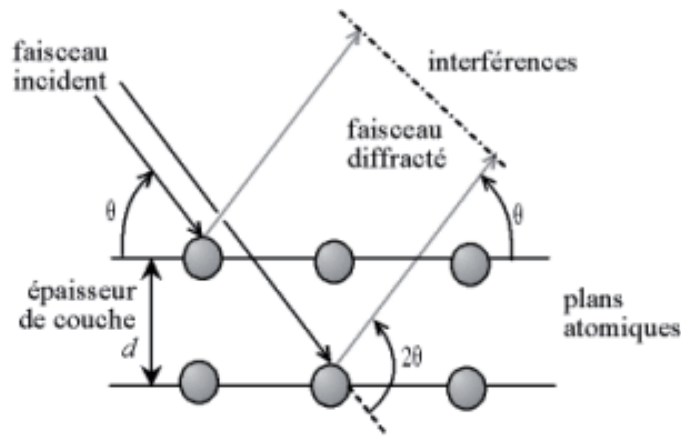


Fig. II.3. Loi de Bragg.

Pour un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes, En raison de leurs grands nombres, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire.

La figure II.4 représente un diffractogramme de rayons X des HDLs intercalés par l'anion de carbonate. Ce diffractogramme comporte trois régions principales.

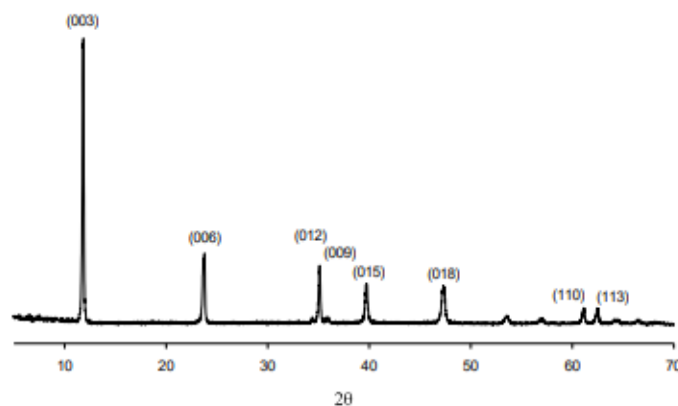


Fig. II.4. Diffractogramme des rayons X typique au Mg-Al-HDLs.

*La région des bas angles* : ( $2\theta \leq 30^\circ$ ) cette région contient les raies diffractions des plans (00l) dont la position de ces pics dépend de la taille de l'anion intercalé et permet de calculer le paramètre « c » qui est égale trois fois l'espace basale. Dans le cas où il existe plus qu'un anion dans la région interlamellaire, plusieurs réflexions basales apparaitront avec des séquences alternatives de plaques combinés [1].

*La région des angles intermédiaires* : ( $30^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ) cette région contient les réflexions des plans réticulaires (0kl) dont les positions de ces plans dépendent de polytype (3R et 3H) et sont fortement affectés par les défauts d'empilement.

*La région des grands angles* :  $2\theta \geq 60^\circ$  cette région contient les plans (hk0) et (hkl), il permet d'accéder au paramètre de maille « a » qui est égale à 2 fois l'espace basale de ces pics et il est influé par la nature des cations insérés dans le feuillet d'HDLs.

La qualité de diffractogramme dépend directement de la qualité de cristallisation et de domaine angulaire d'enregistrement  $2\theta$  dans lequel le composé donnera des pics de diffraction.

## II.2. N<sub>2</sub>- adsorption-désorption

La surface spécifique est la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente. Cette méthode a un grand intérêt dans les phénomènes faisant intervenir la surface comme l'adsorption, l'échange anionique et cationique. Grâce à la méthode de BET, il est possible de déterminer la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), le volume poreux ( $V_p$ ), diamètre des pores ( $d_p$ ) et la taille des pores.

La théorie de Brunauer Emet et Teller (BET) [2] consiste une modèle de l'adsorption physique d'un gaz à la surface d'un solide. C'est le phénomène de surface dans laquelle un liquide ou un gaz (généralement l'azote l'adsorbat) s'accumulent à la surface d'un solide (adsorbant dans notre cas HDLs) avec le remplissage de ces pores.

### II.2.1. Principe de BET

La surface spécifique des hydroxydes doubles lamellaires a été déterminée à partir de la quantité d'azote déposé sur la surface de ce matériau en fonction de la pression à la température d'ébullition d'azote et à pression atmosphérique. Le procédé de phénomène d'adsorption est basé sur le refroidissement de la surface d'adsorbat en utilisant l'azote pour adhérer à la surface (adsorption) puis le réchauffement de la surface (désorption) (Fig. II.5). Mais avant chaque analyse ; les échantillons doivent être dégazés sous vide à  $10^{-2}$  Torr à  $T = 200^\circ\text{C}$  pendant 2h.. La masse de l'échantillon après le prétraitement est considéré comme la masse de référence

pour calculer la quantité d'azote adsorbé par gramme d'adsorbant et les isothermes enregistrés dans la gamme de  $P/P_0 \leq 0.5$  où  $P$  est la pression de vapeur à l'équilibre de l'adsorbant et  $P_0$  est la pression de vapeur de l'adsorbant liquide pure [3]. Selon l'IUPAC, on peut classer les isothermes d'adsorption en 5 types [4, 5].

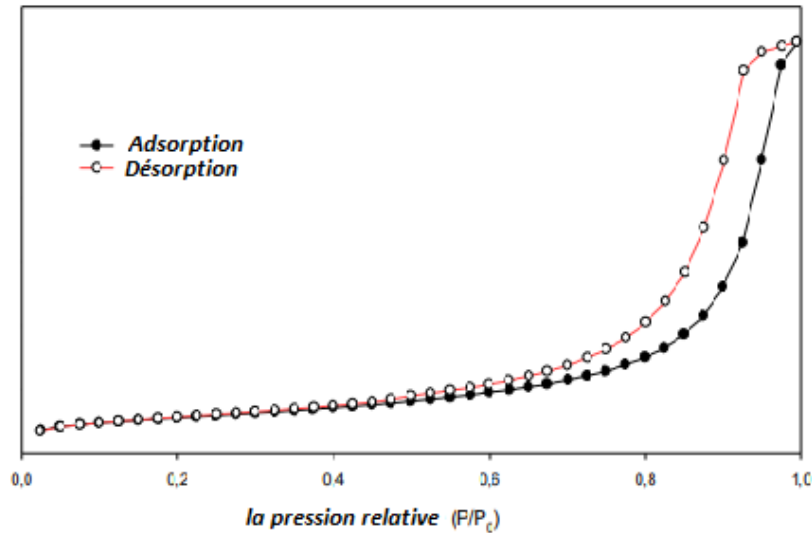


Fig. II.5. Isotherme d'adsorption-désorption des Mg-Al-HDLs.

### II.2.2. Adsorption

Est un phénomène physico-chimique repose sur les propriétés de surfaces des adsorbats et les interactions entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbant (liquide ou gaz). Le solide qui est le siège de ce phénomène est appelé l'adsorbant et le composé qui subit l'adsorption (liquide ou gaz) est connue comme adsorbant (Fig. II.6).

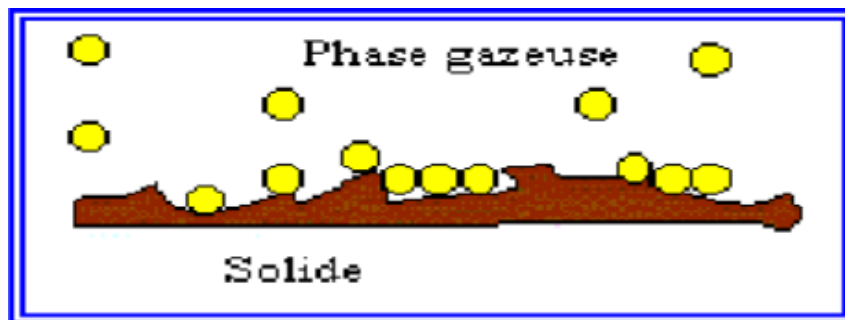


Fig. II.6. Phénomène d'adsorption

On peut distinguer deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Le tableau II. 1. présente la différence entre ces deux phénomènes.

1. *Chimisorption* : L'adsorption chimique est un phénomène connu par la formation des liaisons covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant, donc dans ce cas la désorption est impossible, les réactions mis en jeu d'adsorption conduisent des chaleurs d'adsorption élevés entre 20 et 100 Kcal/mol. Elle est caractérisée aussi par la formation des multicouches pendant la fixation des adsorbats.
2. *Physisorption* : aux contraires de la chimisorption, dans la physisorption on remarque la formation des monocouches avec la formation des liaisons de Vander Wals entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chaleur d'adsorption est souvent inférieure à 20 Kcal/mol. La désorption dans ce cas est réversible et rapide en raison de la nature des liaisons qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant.

**Tableau. II.1.** Différence entre la chimisorption et la physisorption

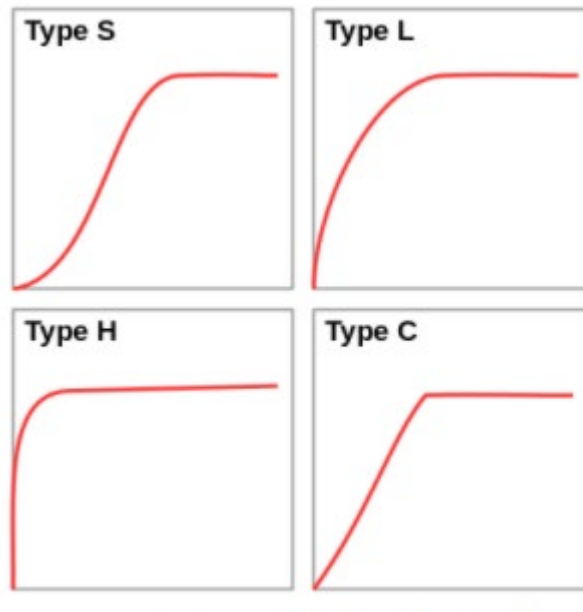
| Propriétés               | Physisorption  | Chimisorption            |
|--------------------------|--|--------------------------|
| Energie d'adsorption     | 5 à 10 Kcal/mole                                       | 20 à 100 Kcal/mole       |
| Température de processus | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée                   |
| Nature de liaison        | Physique (Van der Waals)                               | Chimique (Covalente)     |
| Désorption               | Plus ou moins parfaite                                 | Difficile                |
| Energie d'activation     | Non appréciable  | Peut être mise en jeu    |
| Cinétique                | Très rapide  | Lente                    |
| Etat de surface          | Formation de monocouche                                | Formation de multicouche |

### II.2.2.1. Isothermes d'adsorption

La méthode d'adsorption consiste a ajouté une masse (m) d'un composé (adsorbant) dans volume (V) d'adsorbat à une concentration initiale ( $C_i$ ). Après un certain temps déterminer par une étude cinétique, la quantité adsorbée à l'équilibre (q) est déterminer à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible. La différence entre les deux concentrations  $C_i$  et  $C_e$  donne la concentration de substance adsorbée  $C_s$  tel que :

$$q = (c_0 - c_t) \cdot \left(\frac{v}{m}\right) \quad (5)$$

Les isothermes d'adsorption sont tracés par la quantité de produit adsorbé (en mol, en gramme ou en volume) en fonction de la concentration d'adsorbé à l'équilibre  $C_e$ . Expérimentalement, on peut citer quatre classes d'isotherme selon Giles et al.[6]. C : partition constante, L : Langmuir, H : haute affinité, S : Sigmoïde (Fig. II. 7).



**Fig. II.7.** Différents types d'isotherme.

**Type S:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

**Type L:** Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

**Type H:** Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

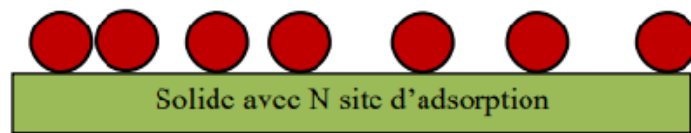
**Type C:** Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

Il existe deux modèles principaux qui ont proposés une relation entre la quantité adsorbée et la concentration de soluté à température ambiante.

### II.2.2.2. Modèle d'adsorption

1. **Modèle Langmuir** : c'est le modèle le plus utilisé pour commenter le phénomène d'adsorption des composés organiques come adsorbat. Ce type est basée sur la formation d'une seule couche sur l'adsorbat lorsque la masse de gaz adsorbé par unité de surface tend vers la limite et la pression d'adsorbat devient grande (Fig. II.8)., il est défini par l'équation suivante

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{(q_m \cdot k_L)} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$



**Fig. II.8.** Isotherme d'adsorption de Langmuir.

2. **Modèle de Freundlich** : c'est une équation empirique utilisé largement dans les études d'adsorption, elle considère que les sites d'adsorptions sont dépendants et l'énergie d'adsorption est décroissante au cours de l'adsorption. Ce modèle est défini par l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Où :

$q_m$ : Quantité adsorbée maximale (m/g) ,

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre en (mg/g),

$C_e$ : Concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/l),

$K_f, K_L$ : sont les coefficients de Freundlich et de Langmuir,

$n$ : l'affinité adsorbat/ adsorbant.



Si :

$1/n=1$  l'isotherme est de type C ;

$1/n \geq$  l'isotherme est de type S ;

$1/n \leq$  l'isotherme est de type L ;

$1/n \lll 1$  l'isotherme est de type H.

### II.2.2.3. Cinétiques d'adsorption

La connaissance de la nature et la cinétique d'adsorption est un facteur très important dans le phénomène d'adsorption et pour connaître bien les différents paramètres qui permet d'améliorer ou fabriquer un adsorbant conduisant à l'adsorption rapide.

#### a- *Modèle cinétique pseudo premier ordre*

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivant.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log q_e \left( \frac{k_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (8)$$

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre;

$q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : capacité d'adsorption à l'instant t;

$q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

#### b- *Modèle cinétique pseudo second ordre*

Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

$q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ;

$q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre ;

t (min) : temps en minute ;

$K_2$  ( $\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre.

#### II.2.2.4. Facteurs influent sur l'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie comme le suivie de la quantité adsorbée en fonction de temps. La vitesse d'adsorption s'influe par différents facteurs comme le temps d'agitation, la nature d'adsorbat, le pH de milieu, la température.

- a) *Température* : Selon la nature d'adsorbant ou d'adsorbat, l'adsorption peut être un phénomène exothermique ou endothermique et la variation de la température influe directement sur le rendement de cette opération.
- b) *Nature d'adsorbat* : l'adsorption est aussi influencée par la nature de la matière adsorbé ainsi que la structure de corps dissous par exemple les composés aromatiques s'adsorbent mieux en comparant avec les composés non aromatiques.
- c) *Nature d'adsorbant* : on fait le classement d'adsorbant en deux types principaux ; les adsorbants apolaires qui possèdent plus d'affinité pour les substances non polaires et les adsorbants polaires comme les argiles et les gels de silice ces derniers ont la possibilité de capter les anions et les cations.
- d) *Dimension des pores* : la dimension et la forme des pores jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption car les pores gros fixent plus d'adsorbats que les pores fins.

### II.3. Spectroscopie photoélectronique

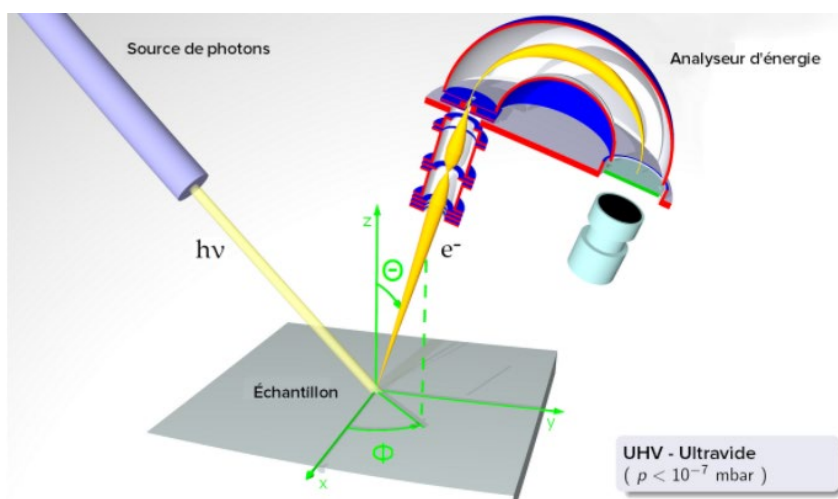
C'est une méthode d'analyse utilisée pour déterminer la composition atomique quantitative et la composition chimique des matériaux. C'est une technique de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 puis expliqué par Einstein en 1905. La technologie d'XPS fut développée dans les années 60 par Siegbalm.

#### II.3.1. Principe

Dés les premières expériences sur l'effet photoélectrique, les physiciens montrent que le bombardement d'un métal avec des rayonnements très énergétiques tel que UV ou RX d'énergie  $h\nu$  provoque l'arrachement des électrons. L'analyse des énergies cinétiques de ces électrons peut donner des informations sur la structure électronique de ce métal. La spectrométrie photoélectronique applique l'effet photoélectrique sur des atomes et des molécules soit en phase solide, liquide ou gazeuse. Il existe deux principaux types de spectrométries photoélectronique selon l'énergie de rayonnement utilisée ; la spectroscopie photoélectronique et spectroscopie photoélectronique à rayon X.

Les rayons X sont des rayons énergétiques et sont susceptibles d'arracher les électrons de valence et les électrons de cœur d'un échantillon. Les électrons de cœur sont les électrons les plus proches au noyau, donc, ils ont besoin d'une grande énergie pour être arrachés. Une fois les électrons sont arrachés, il est possible à l'aide d'un détecteur de calculer l'énergie cinétique et le nombre des électrons ayant l'énergie et aussi de déduire la quantité minimum d'énergie nécessaire pour arracher les électrons de chaque couche. Cette énergie est appelée énergie de liaison de l'électron et elle dépend de la structure chimique des éléments.

Il existe une relation entre l'énergie de liaison et l'énergie cinétique des photoélectrons parce que quand un électron absorbe le photon incident, il gagne une quantité d'énergie. On dit précédemment que l'énergie nécessaire pour arracher les électrons de l'atome est appelée l'énergie de liaison. Un électron ne pourra être éjecté à son atome que si l'énergie qu'il reçoit du photon incident est plus grande que son énergie de liaison (Fig. II.9).



**Fig. II.9.** Schéma de principe spectromètre photoélectronique.

Après l'arrachement d'électron, le photoélectron se déplace avec une vitesse  $V$  et il possède une certaine quantité d'énergie appelée l'énergie cinétique. Selon la loi de conservation d'énergie ; l'énergie de photon doit être égale à la somme d'énergies cinétique et liaison.

$$E_{\text{photon}} = E_{\text{cé}} + E_{\text{l}} = h\nu \quad (10)$$

Tel que  $h$  représente la constante de Planck,  $\nu$  représente la fréquence du photon en Hertz.

Chaque élément chimique génère un ou plusieurs pics caractéristiques sur les spectres des XPS et l'intensité de ces pics est en fonction de la concentration des éléments chimiques présents dans l'échantillon. La figure II.10 représente le spectre XPS de Zn-Fe-Al-HDLs.

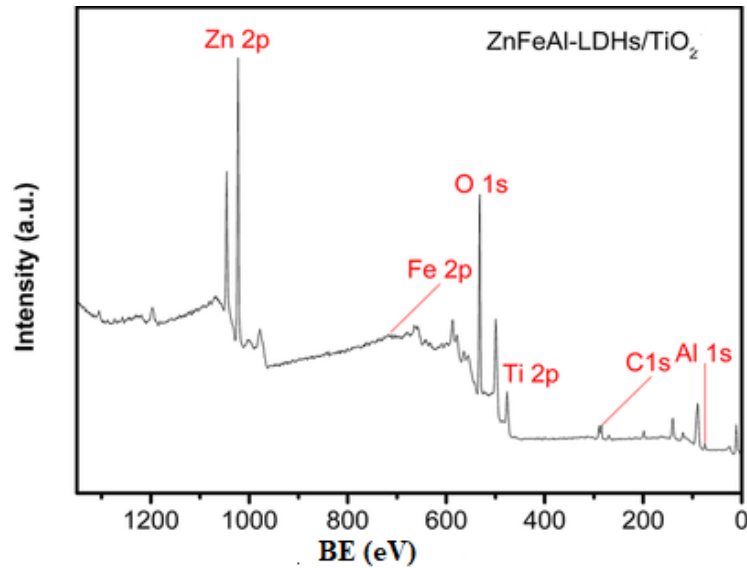


Fig. II.10. Spectre XPS de Zn-Fe-Al-HDLs.

#### II.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de déterminer la concentration d'un composé une solution ( $C_e$ ). Cette méthode est basée sur l'utilisation du rayonnement dans la région de l'ultraviolet (100 nm-400 nm), visible (400 nm-750 nm) et l'infrarouge proche (750 nm -1400 nm) de spectre électromagnétique (Fig. II. 11).



Fig. II.11. Spectrophotomètre UV-Visible.

L'analyse de spectre UV- visible est fondée sur l'étude de changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'éléments. La spectrophotométrie d'absorption du rayon dans le visible a été une technique facile car en se basant sur la configuration électronique des éléments pour mettre en évidence leurs présences (qualitative) et connaitre leurs concentrations (quantitative).

#### II.4.1. Principe

La technique d'UV-visible est reposée sur le reçoit de la molécule du rayonnement UV-visible lorsqu'elle est absorbée, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique et par conséquent le saut des électrons (les électrons des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ ) d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamentale à l'état excité. La molécule ou l'atome à l'état fondamentale existe dans un état énergétique stable la plus basse possible et le passage d'un électron d'un orbitale à un autre possède un autre niveau énergétique plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme des photons. La figure II. 12 représente le principe de l'UV visible.

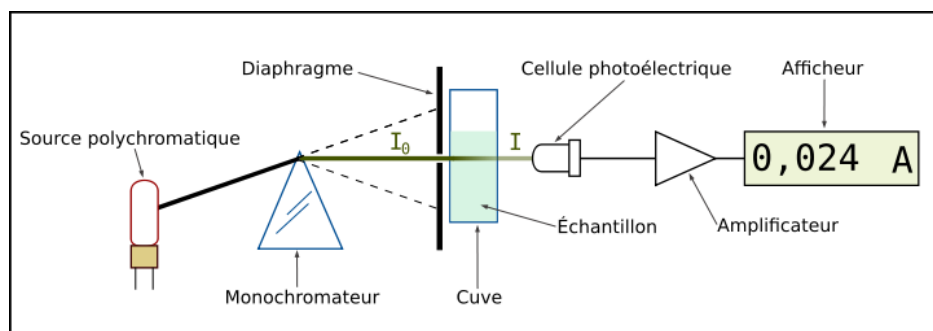


Fig. II.12. Principe de spectrophotomètre UV-Visible.

#### II.4.2. Loi de Beer Lambert

Le principe de cette loi est basé sur le travers d'un rayonnement monochromatique d'intensité  $I_0$  à travers d'une solution colorée. Par conséquent, on observe la diminution de faisceau énergétique  $I$  c'est-à-dire l'absorption d'énergie de sorte que ce phénomène monochromatique répond à la loi de Beer Lambert (Fig. II. 13) :

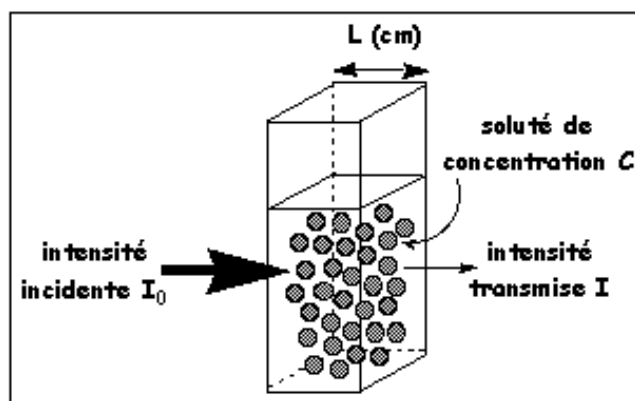


Fig. II.13. Principe de la loi de Beer Lambert.

$$A = \log I_0/I = \varepsilon C l \quad (11)$$

Tel que : 'A' représente l'absorbance, 'I' représente l'intensité de faisceau émergent, 'I<sub>0</sub>' représente l'intensité de faisceau incident, 'ε' est le coefficient d'extinction (en mol<sup>-1</sup>.l. Cm<sup>-1</sup>) et 'C' représente la concentration de soluté. Cette loi ne s'applique que pour une solution diluée et pour une lumière monochromatique.

L'absorbance A est une grandeur proportionnelle à la concentration et la linéarité de loi de Beer Lambert n'existe que dans un domaine de concentration appelé domaine de validité. Donc il est nécessaire de connaître le domaine de l'intensité de la courbe A=f(C).

Le plus souvent, l'échantillon est étudié dans une cuve en silice, quartz ou verre la concentration joue un rôle très important dans cette étude car lorsque la solution est assez diluée, le coefficient d'absorbance molaire est grand (10<sup>-2</sup> à 10<sup>-6</sup>) et plusieurs solvants sont utilisés comme l'eau distillé, les alcools mais généralement l'eau est le plus utilisé si on travaille dans des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm.

## II.5. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. C'est une classe de spectroscopie qui se concentre sur la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500–4000 cm<sup>-1</sup>), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000–400 cm<sup>-1</sup>) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400–10 cm<sup>-1</sup>). Comme toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour identifier les composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Cette technique s'intéresse

aux vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut être quantitative.

### II.5.1. Principe

La spectroscopie d'absorption Infra Rouge est l'une des techniques d'investigation structurale les plus utilisées en Chimie. Schématiquement, un faisceau de lumière dont on fait progressivement varier la longueur d'onde entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  traverse un échantillon du composé étudié. Parallèlement, un faisceau identique ne traverse pas l'échantillon. On recueille la partie Infra Rouge des deux faisceaux et on détermine par comparaison quelles radiations ont été absorbées par l'échantillon.

Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre, 2 mg de produit est dilué dans 200 mg de KBr. Les résultats sont présentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre de scan de 20. Pour les HDLs, l'analyse infrarouge de ces matériaux consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part (figure II.14) [7].

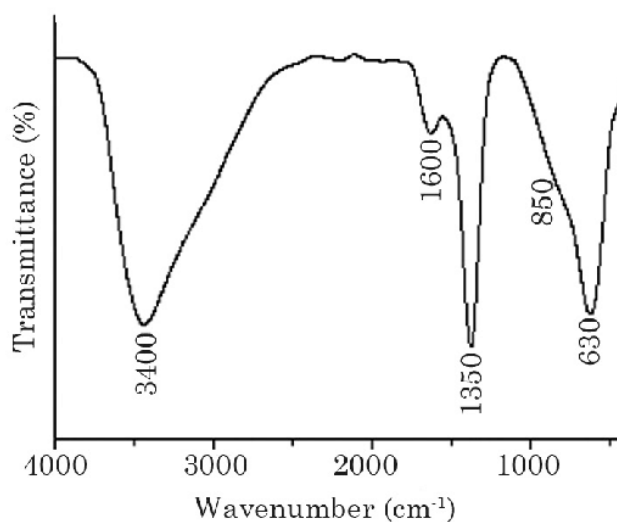


Fig. II.14. Spectre IR des Mg-Al-HDLs.

**II.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, on discute le principe d'utilisation des différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier et caractériser les hydroxydes doubles lamellaires synthésés tel que les diffractions des rayons X sur poudre (DRX), N<sub>2</sub> adsorption-désorption, spectrométrie photoélectronique (XPS) et spectrophotométrie UV-visible. Les chapitres suivants décrit les méthodes de synthèse des nanocomposites, caractérisations et l'applications de de ces matériaux.



**Références**

- [1] T. Hibino, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2018 (2018) 722-730.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [3] M.M. Márquez, *Utilización de catalizadores de Pd soportado sobre hidrotalcita en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki*, Universidad de Córdoba, 2008.
- [4] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, *Developments in Clay Science* 1 (2006) 1021-1095.
- [5] Y. Chen, P. Xu, M. Arai, J. Sun, *Advanced Synthesis & Catalysis* 361 (2019) 335-344.
- [6] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1960) 3973-3993.
- [7] M.J. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J. Rendon, C.J. Serna, *Physics and Chemistry of Minerals* 12 (1985) 34-38.

# **Synthèse, caractérisation et application des Cu-HDLs**

### III.1. Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des argiles anioniques faciles à synthétiser dans le laboratoire c'est pour cela que plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites pour élaborer ces matériaux. La méthode de synthèse des HDLs la plus simple et souvent employée est la co-précipitation. La calcination des hydroxydes doubles lamellaires provoque une destruction de la structure mère de ces matériaux. Ce traitement thermique provoque la formation des oxydes métalliques et des oxydes mixtes à cause de la déshydratation, la déshydroxylation et la décomposition des anions interlamellaires. Les HDLs possèdent une surface spécifique importante [1], une grande stabilité thermique et des propriétés acido-basique [2, 3]. Les oxydes mixtes issus de la calcination des HDLs font l'objet de plusieurs études et recherches scientifiques. Parmi ces études l'adsorption, la dégradation des colorants et leurs utilisations comme inhibiteurs antibactériens en raison de leurs propriétés structurales.

Dans ce chapitre, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sera développée en utilisant la méthode de co-précipitation avec différents rapports molaires entre  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Al^{3+}$ . Les caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés seront présentées, par la suite, pour déterminer à la fois, les propriétés structurales de ces produits avant et après le traitement thermique, et aussi la modification de la structure de base des HDLs qui donne à son tour des oxydes mixtes après la calcination. Ces matériaux calcinés et non calcinés sont utilisés comme test antibactérien contre plusieurs types de bactéries.

### III.2. Protocole expérimental

Le travail expérimental concerne la synthèse des HDLs, leurs caractérisations ainsi que leurs applications, les différentes étapes sont présentées ci-dessous :

- 1 • Préparation des solutions
- 2 • Synthèse des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs avec différents rapports molaires Cu/Al par la méthode de co-précipitation.
- 3 • La recristallisation des nanocomposite pendant 24h avec chauffage à reflux à  $T=80^{\circ}C$
- 4 • Séparation, lavage et séchage à  $T=100^{\circ}C$ .
- 5 • Calcination des nanocomposites à  $T=450^{\circ}C$  pendant 6h.
- 6 • Caractérisation des nanocomposites par DRX et BET
- 7 • Test antibactérien des nanocomposites calcinés et non calcinés contre différents types de bactéries ( grame positive et grame négative).

Une série de Mg-Cu-Al-HDLs a été synthétisée avec différents rapports molaire Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.150}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-CO}_3$ ) en utilisant la méthode de co-précipitation (Fig.III.1). Le tableau III.1 présente les différents réactifs utilisés pour synthétiser Mg-Cu-Al-HDLs.

**Tableau. III. 1.** Réactifs utilisés dans la synthèse des Cu-HDLs

| Composé              | Formule chimique                                     | Masse molaire (g/mol) |
|----------------------|--|-----------------------|
| Nitrate d'aluminium  | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 375.13                |
| Sulfate de magnésium | $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$    | 120.37                |
| Nitrate de cuivre    | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 241.55                |
| Hydroxyde de sodium  | NaOH   | 40                    |
| Carbonate de sodium  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                             | 105.99                |

### III.2.1. Synthèse des Mg-Cu-Al-HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation. Tout d'abord, deux solutions aqueuses de 100 ml ont été préparées avec différentes concentrations selon les rapports molaires cités dans le tableau III.2 : la première solution contient le sulfate de magnésium, la deuxième solution contient un mélange de nitrate d'aluminium et de nitrate de cuivre. Ensuite, elles ont été mélangées et additionnées goutte à goutte sous agitation à 100 ml d'une solution de carbonate de sodium (0.42M). Le pH de mélange réactionnel est ajusté et maintenu à une valeur de 10 à l'aide d'une solution de NaOH (1M) qui joue le rôle d'un agent précipitant. Après, on laisse le mélange sous agitation pendant une heure pour assurer l'homogénéisation des réactifs.

Le gel obtenu est mis au chauffage à reflux à une température  $T=80^\circ\text{C}$  pendant 24h afin de cristalliser la phase d'hydrotalcite. Une séparation des solides est effectuée par une centrifugation suivie d'un lavage avec l'eau distillé pour éliminer l'excès des ions excédentaires. Ensuite, les précipités (de couleur bleu) obtenues ont été séchés à l'étuve à une température  $T=100^\circ\text{C}$  pendant une 12 heures. La calcination des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un four tubulaire à l'air à une température  $T=450^\circ\text{C}$  pendant 6 heures avec une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Fig. III.1. Synthèse des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs

Tableau. III.2. Les différents rapports molaires entre  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Al^{3+}$ .

| Composé  | Composition molaire |             | Rapport molaire       |                                 |
|--|---------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------|
|  | $ Cu^{2+} $         | $ Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} / Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} + Cu^{2+} / Al^{3+} $ |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub></b> | 0.045               | 0.135       | 5.33                  | 5.67                            |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub></b> | 0.090               | 0.090       | 8                     | 9                               |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub></b> | 0.126               | 0.053       | 13.33                 | 15.67                           |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub></b> | 0.132               | 0.045       | 16                    | 19                              |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub></b> | 0.180               | 0.00        | /                     | /                               |

### III.3. Caractérisation des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés

#### III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

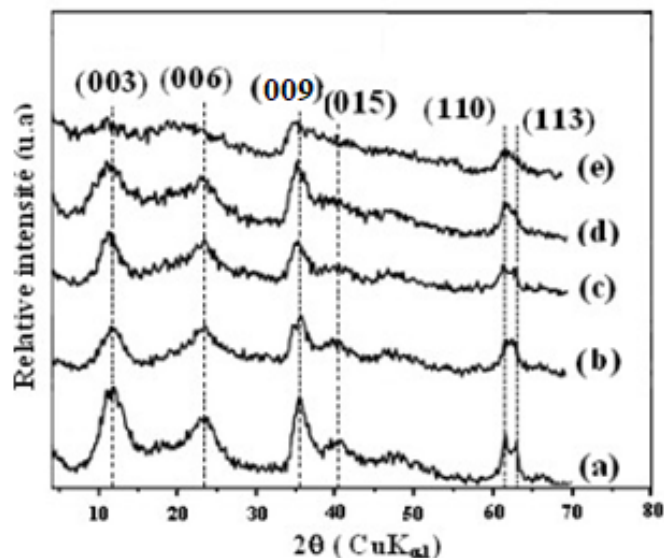
L'étude par diffraction des rayons X, permet de déterminer la structure cristallographique de chaque nanocomposites et de préciser les paramètres de maille pour la structure étudiée en se basant sur la position des raies de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$ . Selon la littérature, le diffractogramme d'un composé de type hydroxalcite présente une série des réflexions intenses et symétriques (003), (006), (009) et (110) et des réflexions moins intenses et asymétriques pour les plans (012), (015) et (018).

Les diffractogrammes de rayon X des nanocomposites Cu-HDLs synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al (Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>-CO<sub>3</sub>; Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.150</sub>-CO<sub>3</sub>;

Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-CO<sub>3</sub> ; Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>-CO<sub>3</sub> ) sont rapportés dans la figures III.2. L'allure générale de ces diffractogrammes est typique à celle de l'hydrotalcite [4, 5]. Ces spectres révèlent bien la présence des réflexions (003), (006), (110) et (113) qui caractérisent la structure des hydroxydes doubles lamellaires pour tous les nanocomposites synthétisés à différents rapports molaires Cu/Al. Ces réflexions peuvent être indexées dans un réseau rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3m suivant aux résultats bibliographiques [6-9]. On observe la présence d'une série de pics (*00l*) vers les faibles valeurs de  $2\theta = 11.6^\circ, 23^\circ$  qui correspondent aux plans (003) et (006) respectivement caractérisant la phase lamellaire et l'apparition des sous pics (110) et (113) au voisinage de  $2\theta = 60^\circ$  et  $63^\circ$ .

Pour le composé Mg-Cu-CO<sub>3</sub> synthétisé sans aluminium, on observe l'absence de toutes les réflexions caractéristiques aux phases hydrotalcite. Cette absence est peut-être attribuée à l'effet de Jahn Teller causé par les cations de cuivre. Comme nous avons vu dans le chapitre I, Cet effet provoque une distorsion de la structure des hydroxydes doubles lamellaires. Lorsque le rapport Cu<sup>2+</sup>/ Mg<sup>2+</sup> est inférieur ou égale de 1, les cations de Cu<sup>2+</sup> sont séparés les uns aux autres au niveau de la couche brucite ; ils s'organisent dans une coordination octaédrique non déformée. Par contre, si le rapport Cu<sup>2+</sup>/ Mg<sup>2+</sup> est supérieur à 1, les cations de Cu<sup>2+</sup> peuvent s'organiser dans une coordination octaédrique distordu et les ions Al<sup>3+</sup> restent éloigner les uns aux autres, ce qui provoque la déformation de la structure des hydroxydes doubles lamellaires. Donc l'effet de Jahn Teller provoque la distorsion de la structure. Par conséquent, la géométrie devient plan carré D<sub>4h</sub> soit par compression ou élongation des liaisons axiales entre le métal central et les atomes d'oxygènes ce qui conduit à un gain d'énergie.

D'une manière générale, aucune phase d'impureté comme la malachite ou les oxydes n'a été détecté, ce qui indique que le processus utilisé dans ce travail donne une phase pure d'hydroxyde double lamellaire [10].



**Fig. III.2.** Diffractogramme des rayons X des nanocomposites synthétisées avec différents rapports molaires Cu/Al ((a)=Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>, b=Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub>, c=Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>, d=Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub> et e= Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.20</sub>-CO<sub>3</sub>)

Les oxydes issus de la calcination des hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés dans des études antérieures dans différents domaines d'applications tels que la catalyse, la biologie, l'adsorption des colorants ect...

Dima Hammoud et coll. [11] ont étudié l'effet de changement de la température de calcination de 20°C à 700°C sur la structure des Cu-Zn-HDLs. Ils ont divisé la décomposition thermique des HDLs en plusieurs étapes, la première étape se trouve dans l'intervalle de température entre 20°C et 100°C. Cette étape peut être attribuée au départ de l'eau physisorbée à la surface d'hydrotalcite. La deuxième étape où se déroule la polymérisation, se localise dans l'intervalle de température entre 140°C et 170°C ce qui correspond à la perte des molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire, ce qui conduit à la contraction de la structure des HDLs. La troisième étape combine deux opérations essentielles, la déhydroxylation et la décarbonation. Cette étape s'accompagne par le dégagement de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Benito et coll. [12] ont montré l'apparition des oxydes métalliques et des oxydes mixtes si la température de la calcination est supérieure à 500°C.

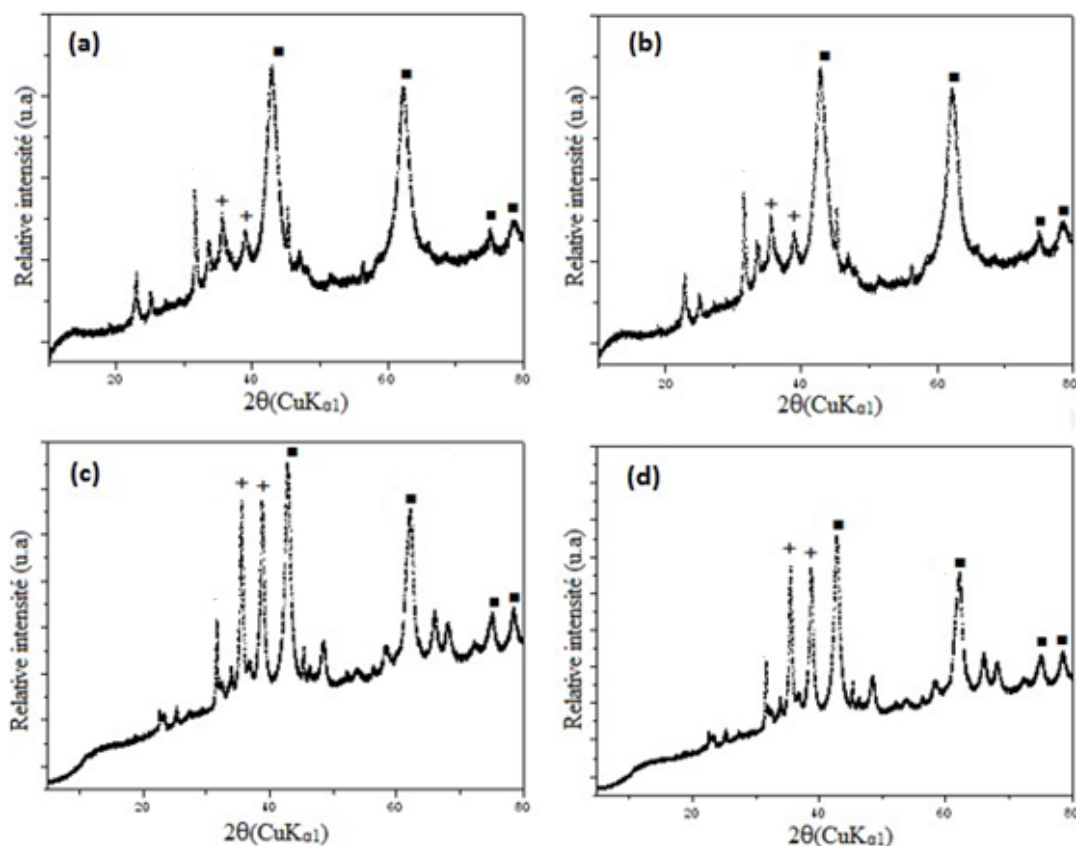
Les résultats des diffractions des rayons X des nanocomposites Cu-HDLs qu'on a synthétisé avec différents rapports molaires Cu/Al (Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>-CO<sub>3</sub>; Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.15</sub>-CO<sub>3</sub>; Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-CO<sub>3</sub>; Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>-CO<sub>3</sub>) et calcinés à T=450°C sont représentés dans la figures III.3. On remarque que les diffractogrammes enregistrés pour les

nanocomposites calcinés à  $T=450^{\circ}\text{C}$  sont différents de ceux des hydroxydes doubles lamellaires non calcinés qui ont été représentés par les pics (003) et (006).

Les résultats ont montré qu'après une calcination à une température  $T=450^{\circ}\text{C}$ , la structure initiale des nanocomposites Cu-HDLs a été progressivement détruite à cause de la déhydroxylation et la décomposition de carbonate [1, 7]. Cette transformation structurale se traduit par la disparition des raies caractéristiques d'hydrotalcite (003) et (006) et le remplacement de ces pics par des raies larges qui correspondent aux oxydes de cuivre et de magnésium qui sont des composés faiblement cristallisés. Ils sont caractérisés par les réflexions des pics larges et asymétriques (200) à  $2\theta= 37^{\circ}- 43^{\circ}$  et (220) à  $2\theta= 62^{\circ}$ .

Les résultats ont aussi montré la formation des oxydes d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui ne sont pas détectables par les diffractions des rayons X, car ils se trouvent à l'état amorphe. Avant le traitement thermique, les cations d' $\text{Al}^{3+}$  occupent des sites octaédriques dans l'hydrotalcite mais après la calcination, ces cations migrent vers les sites tétraédriques par substitution des cations  $\text{M}^{2+}$  dans l'oxyde. La charge résultante de cette substitution se compense par l'insertion d'oxygène dans les interstices de la structure d'hydrotalcite ce qui conduit à la formation des phases solides des oxydes CuO et MgO. Ces résultats sont compatibles avec les travaux réalisés par Coelho et coll., Avilés et coll., Gredig et coll., Dupin et coll. [7, 13-15] et Dima Hammoud et coll. [11] sur les oxydes issus de la calcination des HDLs dopés par le cuivre. Dima Hammoud et coll. [11] ont montré que la structure d'hydrotalcite est encore visible jusqu'à la température de  $450^{\circ}\text{C}$ , au-dessus de cette température les deux raies attribuées aux plans (003) et (006) se déplacent vers les valeurs  $2\theta$  les plus élevées. Les pics correspondants à ces deux plans réticulaires continuent à être diminuer jusqu'à la disparition totale au-delà de la température  $T=450^{\circ}\text{C}$ .





**Fig. III.3.** Diffractogramme des rayons X des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al et calcinés à  $T=450\text{C}^\circ$

■: MgO; +:CuO (a= $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}$ , b= $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}$ , c= $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}$ , et d= $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$ ).

Les différents paramètres expérimentaux, issus des résultats de caractérisation des HDLs synthétisés, sont regroupés dans le tableau III.3 :

- Le paramètre (a) représente la distance intermétallique ou la distance entre deux cations adjacents dans la couche de brucite ;
- Le paramètre (c) est égal à trois fois la distance de l'espace basale (la somme entre l'épaisseur de la couche de brucite et l'espace interfoliaire) ;
- $(\theta)$  représente l'angle incident,
- (d) est la distance basale, il est calculé à partir de la loi de Bragg :  $2d\sin \theta = n\lambda$  ;
- $(\beta)$  représente la largeur à mi hauteur de pic (003), ce paramètre est calculé par l'équation de Debye Scherrer :

$$\beta = \frac{(k\lambda)}{(D \cos \theta)} \quad (12)$$

où ( $\beta$ ) est le FWHM ;

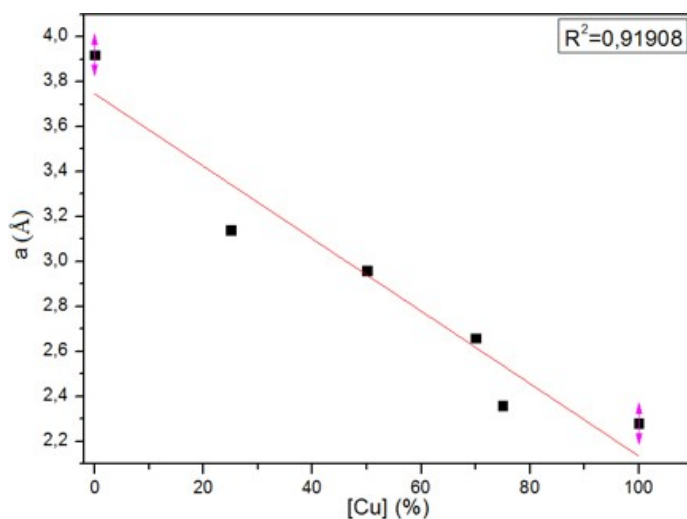
- ( $\lambda$ ) est la longueur d'onde de rayonnement  $\text{Cu}\alpha$  ;
- ( $K$ ) est la constante de Scherrer (0.90) ;
- ( $D$ ) représente le diamètre de pore.

**Tableau III.3.** Paramètres expérimentaux des nanocomposites synthétisés.

| Matériaux                           | $2\theta_{(003)}$ | a. (Å) | c. (Å) | $\beta_{(003)}$ | $\beta_{(110)}$ | $S_{\text{BET}}$ | $D^{\square}_{(003)}$ | $D^{\square}_{(110)}$ |
|-------------------------------------|-------------------|--------|--------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}$ | 11,31             | 3.14   | 23.49  | 0.306           | 0.191           | 92               | 26,08869              | 16.67617              |
| $\text{Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}$ | 11,54             | 2.96   | 26.4   | 0.317           | 0.195           | 84               | 25,18846              | 16.55418              |
| $\text{Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}$ | 10,62             | 2.66   | 27.21  | 0.322           | 0.204           | 51               | 24,77803              | 16.13594              |
| $\text{Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$ | 10,16             | 2.36   | 29.61  | 0.341           | 0.214           | 48               | 23,38890              | 15.85964              |

### III.3.1.1. Influence de la quantité du $\text{Cu}^{2+}$ sur le paramètre (a)

Le paramètre (a) est défini comme la distance métal-métal dans le feuillet, ce paramètre est calculé par la relation  $a=2d_{(110)}$ . Il est relié à la nature des cations qui constituent le feuillet et leurs rayons ioniques. Selon les résultats obtenus et présentés dans le tableau III.3 et la figure III.4, on observe que le paramètre (a) varie légèrement, il diminue avec l'augmentation de la concentration de cuivre  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Ce résultat peut être lié à la différence entre les longueurs de liaisons entre le métal et l'oxygène, la longueur de la liaison Cu-O est égale à 1.95Å, les longueurs des liaisons Mg-O et Al-O sont respectivement égales à 2.10 Å et 1.73 Å [16].



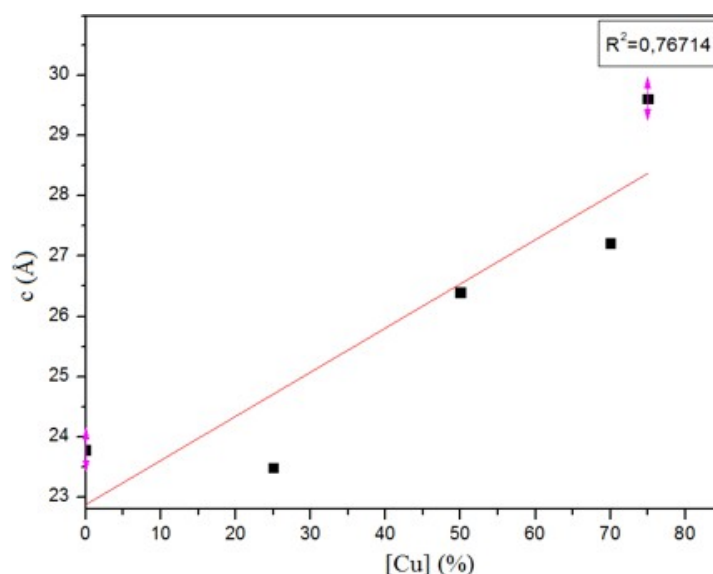
**Fig. III.4.** Influence de teneur en  $[\text{Cu}^{2+}]$  sur la variation de paramètre (a).

Le changement des paramètres est donc lié à la localisation des atomes d'oxygènes, soit dans le plan basale de pyramide d'octaèdre (une liaison équatoriale entre l'atome centrale et les atomes d'oxygènes) ou sur l'axe Z de pyramide (liaison axiale entre l'atome centrale et les deux atomes d'oxygène). Cette variation s'explique aussi par la différence entre les rayons ioniques des différents cations qui constituent des feuillets, car le rayon ionique d' $\text{Al}^{3+}$  (0.50 Å) est inférieur à celui du  $\text{Mg}^{2+}$  (0.66 Å) et du  $\text{Cu}^{2+}$  (0.69 Å). Donc la substitution isomorphe de  $\text{Mg}^{2+}$  par le  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne une diminution de la valeur du paramètre (a) ce qui est en accord avec la loi de Vegard [17].

### III.3.1.2. Influence de la quantité de $\text{Cu}^{2+}$ sur le paramètre (c)

La position de  $2\theta$  des réflexions (003) et (006) renseigne sur les valeurs de paramètre (c) qui évoluent selon la direction de l'axe Z, le paramètre c est définie par  $c = 3c' = 3d_{(003)} = 6d_{(006)}$  tel que (c') correspond à la somme de l'épaisseur du feuillet de brucite (4.8 Å) et du domaine interfoliaire (3 Å). Ce paramètre est influencé directement par la nature, le degré d'hydratation et l'électronégativité des anions intercalés dans l'espace interlamellaire [18]. La variation de paramètre (c) en fonction de la teneur de  $|\text{Cu}^{2+}|$  est présentée dans le tableau III.3 et la figure III.5.

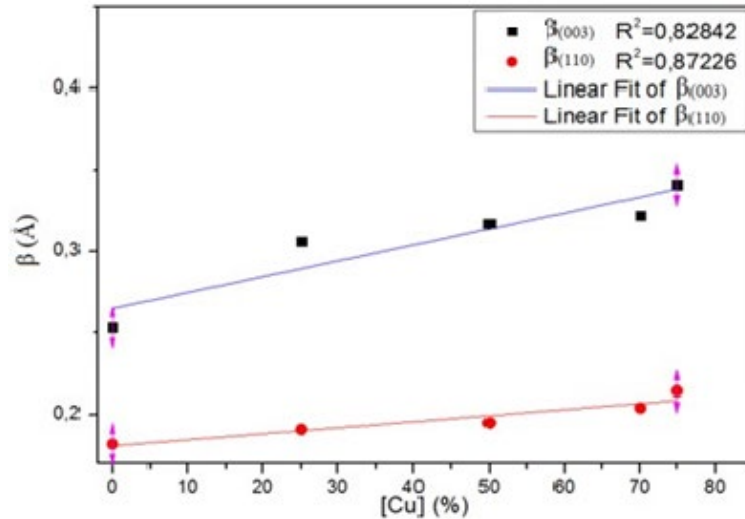
D'après ces résultats, on remarque une augmentation de la valeur de ce paramètre avec l'augmentation de la teneur en cuivre dans les nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés. Cette valeur varie entre 23.79 Å et 29.61 Å pour les différents rapports molaires synthétisés. Ce résultat peut être dû à la nature de l'anion intercalé durant la synthèse des nanocomposites. Dans notre cas, on a une compétition entre les anions de carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) provenant de carbonate de sodium et les anions de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) provenant de sel métallique le nitrate de cuivre utilisé pendant la synthèse des Mg-Cu-Al-HDLs, ce qui conduit à l'augmentation de paramètre (c) avec l'augmentation de la concentration de cuivre car l'espace basale en présence de nitrate égale à  $d_{\text{NO}_3^-} = 8.7$  Å est supérieur à celui en présence du carbonate qui est égale à  $d_{\text{CO}_3^{2-}} = 7.5$  Å [19]. Zhang et coll. [18], Mishra et coll. [20] ont réalisé la synthèse des Cu-Zn-Al-HDLs par les chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) comme anions intercalés, ils ont déduit une petite variation dans l'espace interfoliaire à cause de la différence d'affinité, de rayon ionique et d'électronégativité et de l'orientation de ces anions  $d_{\text{Cl}^-} = 7.68$  Å et  $d_{\text{CO}_3^{2-}} = 7.5$  Å.



**Fig. III.5.** Influence de la teneur en  $|\text{Cu}^{+2}|$  sur la variation du paramètre (c).

### III.3.1.3. Influence de la quantité du $\text{Cu}^{2+}$ sur la largeur à mi hauteur

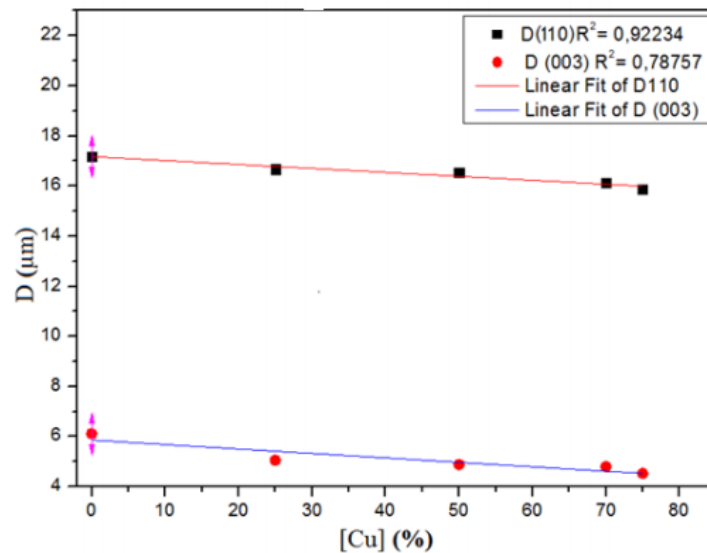
La largeur à mi hauteur (FWHM : Full Width at half maximum) est une grandeur très importante pour déterminer la cristallinité des matériaux qui augmente avec la diminution de la valeur du FWHM du pic qui lui correspond. Ce paramètre est calculé à l'aide de l'équation de Debye Scherrer. La figure III.6 représente la variation des valeurs de FWHM avec celle de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$ . Selon les résultats obtenus dans le tableau III.3, on observe que les valeurs de la largeur à mi hauteur des pics (003) et (110) augmentent avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Cu}^{2+}$  dans la charpente des Cu-HDLs synthétisés, ce qui est compatible avec les résultats obtenus avec Johana et coll. [21], ils ont réalisé la synthèse des Cu-Zn-HDLs avec différents rapports molaires Cu/Al, et ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration du  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne la formation des hydroxydes de cuivre à cause de l'effet de Jahn Teller de  $\text{Cu}^{2+}$ . Donc, pour obtenir une phase d'hydrotalcite plus stable, il faut faire augmenter la concentration des cations trivalents dans le processus de synthèse. En se basant sur ces résultats et ceux de FWHM présentés dans le tableau III.3, on conclue que la meilleure cristallinité est attribuée au rapport molaire  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$  et que la concentration minimale du cation  $\text{Al}^{+3}$  pour obtenir une structure rhomboédrique ou hexagonale correspond au rapport suivant :  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-HDLs}$  ce qui est en accord avec les études réalisés par Brito et coll. [22] et Fogg et coll. [23].



**Fig. III.6.** Influence de la teneur en  $[\text{Cu}^{2+}]$  sur la variation de FWHM.

### III.3.1.4. Influence de la quantité du $\text{Cu}^{2+}$ sur la taille des particules

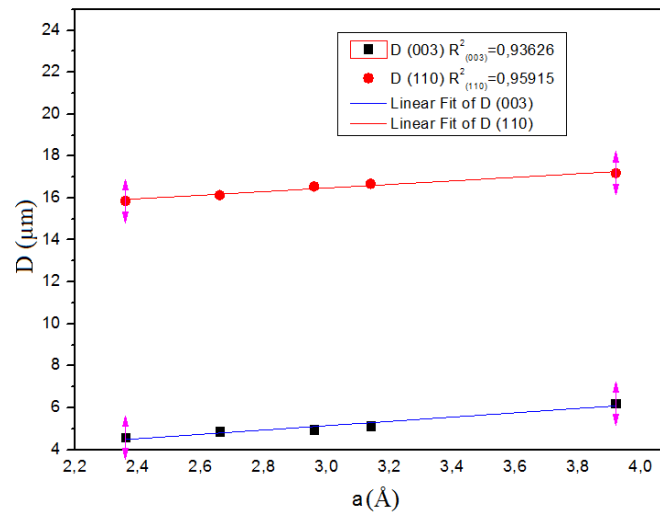
La figure III.7 représente l'effet de la teneur en cuivre  $[\text{Cu}^{2+}]$  sur la taille des particules. On observe que lorsque la concentration de  $[\text{Cu}^{2+}]$  augmente, la taille des particules (D) diminue. Cette différence peut être due à un effet individuel ou combiné du domaine de cohérence et aussi à la différence de rayon ionique entre le  $\text{Mg}^{2+}$  et le  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Fig. III.7.** Influence de la teneur en  $[\text{Cu}^{2+}]$  sur la variation du diamètre des particules (D).

La variation du paramètre (a) avec la taille des particules (D) est présentée dans La figure III.8, on remarque que la taille des particules (D) augmente relativement avec l'augmentation de la valeur du paramètre (a). Cela est lié à la différence entre la longueur de la

liaison cation-oxygène du fait que la longueur de la liaison Cu-O égale à 1.95 Å est supérieure à celle d'Al-O qui est égale 1.73 Å .



**Fig. III.8.** Variation des diamètres des particules (D) en fonction de paramètre (a).

### III.3.2. Isothermes adsorption-désorption

La figure III.9 représente l'isotherme d'adsorption de Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés avec différents rapports molaire Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.150}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-CO}_3$  ). Selon la classification des matériaux de l'IUPAC, l'isotherme est de type II caractérisant les matériaux microporeux [24] . Tous les matériaux synthétisés ne possèdent pas des volumes microporeux. La position du point d'inflexion «  $\beta$  » dans la région des basses pressions relative  $P/P_0$  indique une faible affinité entre l'adsorbat ( $\text{N}_2$ ) et l'adsorbant (HDLs) [25]. La boucle d'hystérésis se produit pendant la désorption [25]. Les surfaces spécifiques des Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés sont calculées par la méthode de BET. Les valeurs de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) calculée des échantillons sont égales à 92, 84, 51 et 42  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement pour les rapports molaires Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.15}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-CO}_3$  ). Les résultats sont récapitulés dans le tableau III.3.

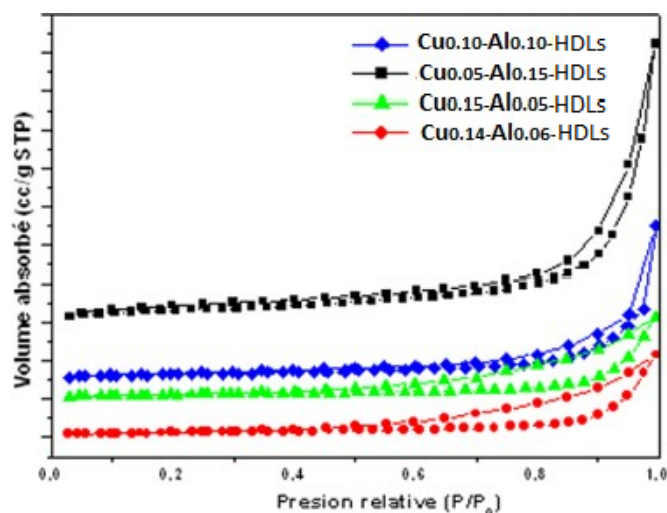


Fig. III.9. Isothermes d'adsorption-désorption des Mg-Cu-Al-HDLs.

### III.4. Activité antibactérienne des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs

#### a. Les germes testés

Le support bactérien utilisé dans cette étude est composé de cinq souches rencontrées en pathologie humaine, fournis par le laboratoire de biotoxicologie, pharmacognosie et valorisation biologique des plantes de la faculté des sciences de l'université de Saida. Il est composé de deux souches Gram-négatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) et Gram-positif (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis*).

#### b. Mode opératoire

L'activité antibactérienne des Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al et leurs différents produits calcinés à  $T=450^{\circ}\text{C}$  a été réalisée à la fois contre des bactéries Gram-négative (*Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) et des bactéries Gram-positives (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis*).

La méthode utilisée dans cette étude est la technique de diffusion en milieu gélosé, c'est la même technique utilisée par le groupe de Zahraoui et coll.[26]. Pour chaque essai on utilise des boîtes Pétri de 90 mm de diamètre préalablement stérilisées, chaque boîte est remplie par 20 ml du milieu de culture (Muller Hinton). Ce dernier probablement solide est fondu par un chauffage puis refroidi avant d'être mis en contact avec la suspension bactérienne, 0,5 ml de chaque suspension bactérienne est étalée sur toute la surface de milieu de culture pour obtenir une nappe bactérienne. A l'aide d'une pipette pasteur, des puits d'environ de 7 mm de diamètre sont effectués dans la gélose Muller Hinton versée dans les boîtes Pétri stériles.

Chaque puit reçoit 20 mg de matériaux calcinés et non calcinés pour un éventuel test. Après, ces boîtes ont été incubées dans l'étuve à  $T=37^{\circ}\text{C}$  pendant 24h (Figure III.10). L'effet

antibactérien de ces matériaux vis-à-vis des bactéries, se traduit par l'apparition d'un halo autour de l'échantillon et les diamètres des zones d'inhibition se calculent à l'aide d'une règle graduée en mm. Les résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs sont présentés dans les tableaux III.4 et III.5 et les figures III.11 et III.12 pour les matériaux non calcinés et calcinés.



**Fig. III.10.** Application antibactérienne des Mg-Cu-Al-HDLs  
- Incubation des boîtes à T=37°C.

### c. Discussion de l'activité antibactérienne des Mg-Cu-Al-HDLs

L'activité antibactérienne des nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs synthétisées avec différents rapports molaires Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.150}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-CO}_3$  ;  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-CO}_3$ ) calcinés et non calcinés a été effectuée à la fois contre des bactéries Gram-négatives (*Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) et des bactéries Gram-positives (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis*). L'apparition ou non des zones d'inhibition après l'incubation est mise en évidence dans les figures III.11 et III.12 et les valeurs des diamètres des zones d'inhibition mesurés sont regroupées dans les tableaux III.4 et III.5.

Selon Mishra et coll. [27, 28], les hydroxydes doubles lamellaires ont réagi négativement dans le test antibactérien contre des bactéries Gram-positives ou Gram-négatives. Les mêmes résultats sont obtenus dans les cas des zéolites, magadite [29], MCM-41 [30] et les argiles comme la Kenyaite sodique qui ne reflète aucune activité antibactérienne contre la bactérie



(*Escherichia Coli*) selon l'étude réalisé par Zohra Aouali Kebir Madjhoua. Cependant, plusieurs travaux rapportés dans la littérature montrent que l'incorporation des [31] espèces métalliques tel que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  [32-34] dans les matrices inorganiques comme les argiles et les HDLs conduit une bonne activité antibactérienne vis-à-vis de plusieurs types de bactéries. Zahraoui et coll. [26] ont réalisé la synthèse des Cu-magadite par différents contre ions de cuivre. Les matériaux ont présenté d'excellents résultats contre différentes bactéries. L'activité antibactérienne de l'espèce métallique incorporée peut être justifiée aux forces électrostatiques entre la charge positive des cations et la charge négative des parois cellulaires bactériennes à cause des groupements carbonyles présents dans les lipoprotéines. Le champ électrique résulte de cette différence de charge qui décime les souches soit en les détruisant soit en empêchant leurs applications ou leurs activités.

Dans notre étude, on remarque que tous les échantillons non calcinés de Mg-Cu-Al-HDLs synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al ont présentés une bonne activité antibactérienne avec des diamètres d'inhibition qui varient entre 13 mm et 28 mm contre les bactéries (*Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis*) à l'exception du rapport Mg-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>-HDLs qui ne reflète aucune activité antibactérienne contre ces bactéries. Pour la bactérie (*Pseudomonas aeruginosa*), on observe que tous les rapports molaires Cu/Al synthétisés calcinés et non calcinés présentent des diamètres des zones d'inhibition importants par rapport à ceux obtenus avec les autres bactéries et comprises entre 22 mm et 35 mm.

Pour les nanocomposites Mg-Cu-Al-HDLs calcinés à une température  $T=450^\circ\text{C}$ , la calcination a montré une activité antibactérienne plus efficace que celle non calcinés contre toutes les bactéries avec des diamètres d'inhibition qui varient entre 12 mm et 30 mm comme le révèle le tableau III.5 et la figure III.12. En se référant aux résultats obtenus dans la littérature, on remarque que l'activité antibactérienne des oxydes de cuivre (obtenus après la calcination de nos matériaux synthétisés) est plus efficace que ceux synthétisés par Jadhav et coll. [35] et Nabila et coll.[36], ces auteurs ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de cuivre et évalué leurs activités antibactériennes contre les bactéries (*Escherichia Coli*) et (*Staphylococcus aureus*). Ils ont constaté que leurs matériaux ont présenté une activité antibactérienne avec des zones d'inhibition maximales de 11 mm et 19 mm respectivement contre les bactéries (*Escherichia Coli*) et (*Staphylococcus aureus*).

Ces résultats sont compatibles avec ceux trouvés par Mishra et coll. [20] qui ont étudié l'effet de la température de calcination (400, 600 et  $800^\circ\text{C}$ ) sur l'activité antibactérienne des Cu-Zn-

HDLs. Ils ont constaté que les échantillons de Cu-Zn-HDLs, calcinés à une température  $T=800^{\circ}\text{C}$ , donnent de meilleurs résultats par rapport aux autres matériaux calcinés à des températures 400 et  $600^{\circ}\text{C}$  et que les échantillons non calcinés et calcinés sont respectivement actifs jusqu'à 0.1g/l et 0.05g/l de la teneur en cuivre des HDLs ce qui est en accord avec les résultats de notre étude.

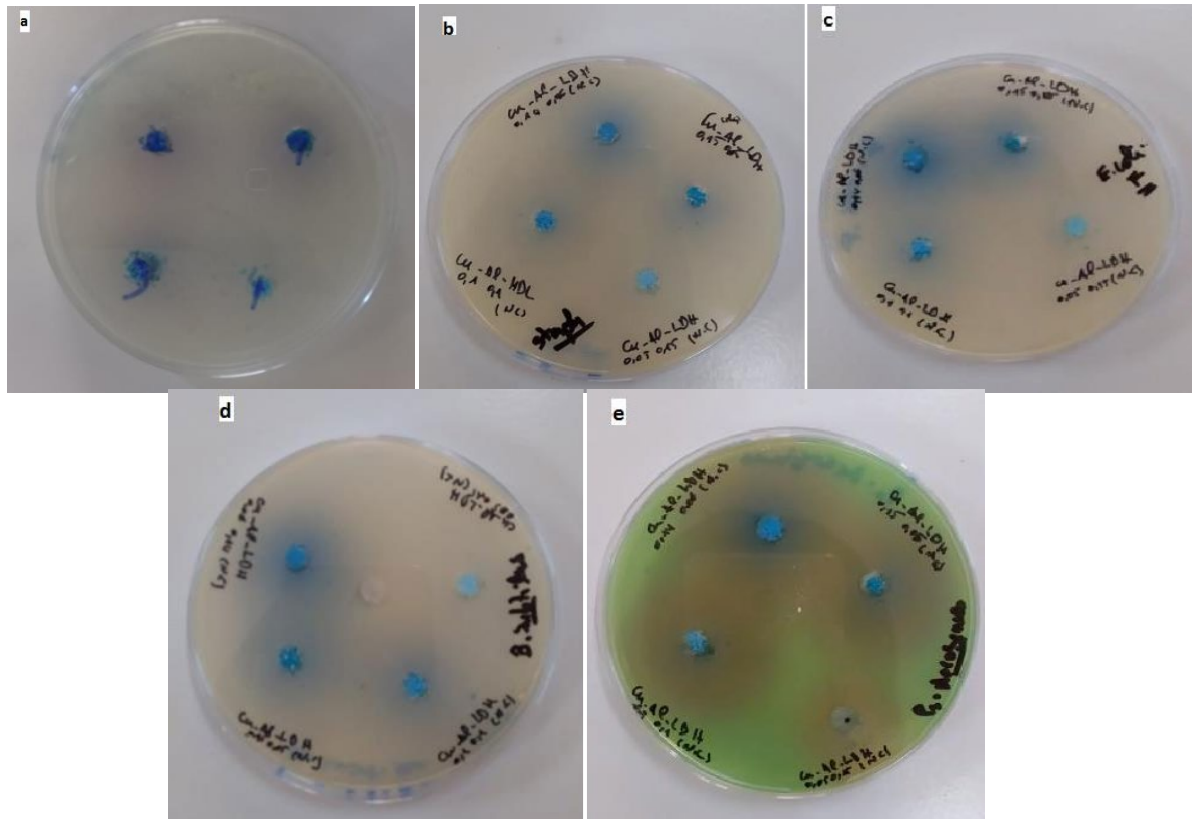
Les résultats présentés dans les tableaux III.4 et III.5 montrent que la capacité antibactérienne des échantillons calcinés est supérieure à celle des matériaux non calcinés. Cette différence peut être expliquée par :

- L'éjection des ions de cuivre de la surface de ce matériau ce qui est impossible dans le cas des nanocomposites non calcinés en raison de la forte liaison du cuivre avec l'hydroxyle dans les feuillets des HDLs,
- L'effet de la calcination, sur la taille des particules, qui entraîne une diminution de la taille des particules et une augmentation de la surface spécifique en raison de la migration des cations  $\text{Al}^{3+}$  des sites octaédriques vers les sites tétraédriques après la calcination ce qui augmente l'activité antibactérienne de ces matériaux [37].

Ces résultats sont en accord avec ceux réalisés par de Huang et coll.[38], leur étude a montré que l'activité antibactérienne des HDLs calcinées augmente avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique en raison du nombre élevé des groupements hydroxyles et les anions superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ) dans la solution. Aussi, ces résultats sont probablement liés à l'augmentation du taux de cuivre avec l'augmentation de la température de calcination, car après celle-ci, le matériau perd les molécules d'eau adsorbées qui conduisent à la formation des oxydes de cuivre et en conséquence l'augmentation de l'activité antibactérienne.

**Tableau III.4.** Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites non calcinés et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al.

| Nanocomposites   | Diamètre des zones d'inhibition (mm) |                        |                           |                          |                              |
|--|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
|  | <i>E.Coli</i><br>(a)                 | <i>S.aureus</i><br>(b) | <i>E. faecalis</i><br>(c) | <i>B.Subtilis</i><br>(d) | <i>P.S.Aeruginosa</i><br>(e) |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub></b> | 00                                   | 00                     | 00                        | 00                       | 22                           |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub></b> | 17                                   | 18                     | 21                        | 19                       | 35                           |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub></b> | 13                                   | 22                     | 28                        | 22                       | 32                           |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub></b> | 15                                   | 20                     | 20                        | 22                       | 31                           |

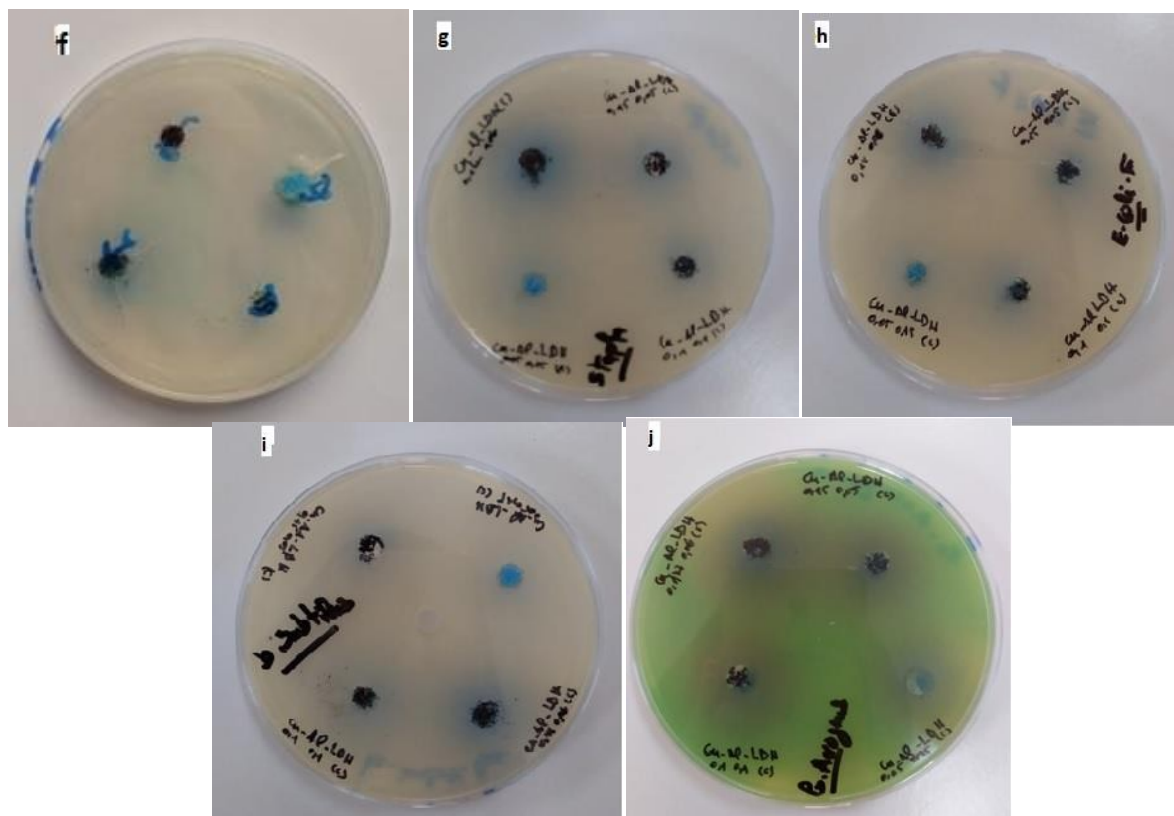


**Fig. III.11.** Activité antibactérienne des nanocomposites non calcinés et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al

(Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>, Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub>, Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>, et Mg<sub>0.80</sub>-Cu<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>) contre les bactéries ((a) *E.Coli*, (b) *S.aureus*, (c) *Enterococcus faecalis*, (d) *B.Subtilis*, (e) *Ps.aeruginosa*).

**Tableau III.4.** Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al et calciné à T=450°C.

| Nanocomposites<br>Calciné à T=(450°C)                      | Diamètre des zones d'inhibition (mm) |                        |                           |                          |                             |
|--|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|
|  | <i>E.Coli</i><br>(a)                 | <i>S.aureus</i><br>(b) | <i>E. faecalis</i><br>(c) | <i>B.Subtilis</i><br>(d) | <i>Ps.Aeruginosa</i><br>(e) |
| Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.05</sub> -Al <sub>0.15</sub> | 19                                   | 15                     | 17                        | 12                       | 23                          |
| Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.10</sub> -Al <sub>0.10</sub> | 23                                   | 20                     | 15                        | 23                       | 29                          |
| Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.14</sub> -Al <sub>0.06</sub> | 15                                   | 24                     | 17                        | 22                       | 30                          |
| Mg <sub>0.80</sub> -Cu <sub>0.15</sub> -Al <sub>0.05</sub> | 22                                   | 17                     | 20                        | 12                       | 26                          |



**Fig. III.12.** Activité antibactérienne des nanocomposites calcinés à  $T=450^{\circ}\text{C}$  et synthétisés avec différents rapports molaires Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}$ , et  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}$ ) contre les bactéries ( (a) *E.Coli*, (b) *S.aureus*, (c) *Enterococcus faecalis*, (d) *B.Subtilis*, (e) *Ps.aeruginosa*).

### III.5. Conclusion

Une synthèse réussie des nanocomposites Cu-HDLs avec différents rapports molaires Cu / Al a été développée en utilisant la méthode de co-précipitation simple. L'effet de la calcination sur les propriétés structurales des Cu-HDLs a été également étudié. Sur la base des résultats de DRX, tous les matériaux avec différents rapports molaires Cu / Al ont été synthétisés avec succès et la meilleure structure cristalline est attribuée au rapport  $\text{Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$ .

Après la calcination, la structure de l'hydrotalcite est détruite ce qui conduit à la formation des oxydes de Cu et de Mg en raison de la déshydroxylation et de la décomposition du carbonate intercalé dans l'espace interfoliaire. Sur la base des résultats trouvés de la  $\text{N}_2$ -adsorption-désorption, on a déduit que les Cu-HDLs synthétisées ont une structure mésoporeuse avec des surfaces spécifiques comprise entre  $98 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $42 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les nanocomposites Cu-HDLs non calcinés et calcinés ont présenté une bonne activité antibactérienne contre les

bactéries Gram-négatives (*Escherichia coli*), (*Pseudomonas aeruginosa*) et Gram-positives (*S.aureus*), (*Bacillus subtilis*), (*Enterococcus faecalis*). Les échantillons calcinés ont montré une meilleure activité antibactérienne pour tous les rapports molaires Cu / Al. Par conséquent, les Cu-HDLs non calcinés et calcinés pourraient être des matériaux antibactériens efficaces utilisés dans divers domaines.

## Références

- [1] W. Reichle, S. Kang, D. Everhardt, *Journal of Catalysis* 101 (1986) 352-359.
- [2] J.I. Di Cosimo, Apestegui, C. a, M. Ginés, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 190 (2000) 261-275.
- [3] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, F. Mizukami, *Solid state ionics* 141 (2001) 259-263.
- [4] M. Criello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. Castellon, *Letters* 317 (2007) 11-19.
- [5] R.L. Frost, H.J. Spratt, S.J. Palmer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 72 (2009) 984-988.
- [6] W.T. Reichle, *Solid state ionics* 22 (1986) 135-141.
- [7] M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 1603-1607.
- [8] V. Rives, *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Publishers, 2001.
- [9] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 1007-1011.
- [10] A. Chakraborty, D.A. Islam, H. Acharya, *Materials Research Bulletin* 120 (2019) 110592.
- [11] D. Hammoud, *Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite: Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol*, Université du Littoral Côte d'Opale, 2015.
- [12] P. Benito, I. Guinea, F. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Microporous and mesoporous materials* 110 (2008) 292-302.
- [13] S.M. Auer, S.V. Gredig, R.A. Köppel, A. Baiker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 141 (1999) 193-203.
- [14] L. Dussault, J. Dupin, E. Dumitriu, A. Auroux, C. Guimon, *Thermochimica acta* 434 (2005) 93-99.
- [15] O. Clause, M.G. Coelho, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, *Applied Clay Science* 8 (1993) 169-186.
- [16] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, J. Sueiras, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 939-948.
- [17] L.A. Cheah, G. Manohara, M.M. Maroto-Valer, S. Garcia, *ChemistrySelect* 5 (2020) 5587-5594.
- [18] J. Zhang, S. Gao, G. Wang, X. Ma, S. Jiao, D. Sang, S. Liu, M. Mao, H. Fang, J. Wang, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2019 (2019) 2654-2660.

- [19] C. Gennequin, Etude catalytique d'oxydes mixtes à base de cobalt, magnésium et aluminium dérivés de précurseurs de type hydrotalcite pour l'oxydation totale des composés organiques volatils, Littoral, 2008.
- [20] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, D. Sethi, Applied Clay Science 165 (2018) 214-222.
- [21] J. Rodríguez Ruiz, A. Pájaro Payares, E. Meza Fuentes, Revista Colombiana de Química 45 (2016) 33-38.
- [22] S. Britto, P.V. Kamath, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 1193-1199.
- [23] A.M. Fogg, G.R. Williams, R. Chester, D. O'Hare, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 2369-2371.
- [24] S. Brunauer, P.H. Emmett, Journal of the American Chemical Society 59 (1937) 2682-2689.
- [25] K.S. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure appl. chem 57 (1985) 603-619.
- [26] M. Zahraoui, A. Mokhtar, M. Adjdir, F. Bennabi, R. Khaled, A. Djelad, A. Bengueddach, M. Sassi, Research on Chemical Intermediates 45 (2019) 633-644.
- [27] G. Mishra, B. Dash, D. Sethi, S. Pandey, B. Mishra, Environmental Engineering Science 34 (2017) 516-527.
- [28] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, P.P. Mohanty, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 1124-1130.
- [29] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, A. Bengueddach, Journal of Porous Materials 24 (2017) 1627-1636.
- [30] N. Bouchikhi, M. Adjdir, K.C. Bendeddouche, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H.A. Tabti, A. Sehmi, H. Miloudi, Materials Research Express 6 (2020) 1250j1257.
- [31] K.-N.E. avec l'Argent, (2018).
- [32] L. Huang, S. Zhao, Z. Wang, J. Wu, J. Wang, S. Wang, Journal of Membrane Science 499 (2016) 269-281.
- [33] O. Akhavan, E. Ghaderi, Surface and Coatings Technology 205 (2010) 219-223.
- [34] J.-S. Kim, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 13 (2007) 718-722.
- [35] S. Jadhav, S. Gaikwad, M. Nimse, A. Rajbhoj, Journal of Cluster Science 22 (2011) 121-129.
- [36] M.I. Nabila, K. Kannabiran, Biocatalysis and agricultural biotechnology 15 (2018) 56-62.
- [37] L. Zhang, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Materials chemistry and physics 87 (2004) 402-410.

[38] L. Huang, D.-Q. Li, D. Evans, X. Duan, The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics 34 (2005) 321-323.



**Synthèse, caractérisation et  
application des Fe-HDLs**

### IV.1. Introduction

En général, les catalyseurs qui contiennent les cations métalliques tels que le  $\text{Cu}^{2+}$ , le  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ont un grand intérêt dans plusieurs domaines d'applications comme la catalyse et l'adsorption des polluants organiques comme les colorants industriels.

Dans ce chapitre, on a présenté la synthèse des nanocomposites de types hydroxydes doubles lamellaires dopés par les cations de fer (II) avec différents rapports molaires Fe/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.20}\text{-Al}_{0.00}\text{-HDLs}$  et  $\text{Mg}_{0.66}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Fe}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-HDLs}$ ). Les résultats des caractérisations structurales des catalyseurs synthétisés par (DRX) et (XPS) sont présentés par la suite. A la fin de cette étude, une étude cinétique sur l'adsorption d'un colorant anionique par les catalyseurs synthétisés a été menée.

### IV.2. Protocole expérimental

Des nanocomposites de type hydroxydes doubles lamellaires dopés par le fer (II), avec des rapports molaires différents de Fe/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-HDLs}$  et  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.20}\text{-HDLs}$ ) et  $\text{Mg}_{0.66}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Fe}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-HDLs}$ , ont été synthétisés en premier lieu par la méthode de co-précipitation selon le protocole expérimental représenté dans la figure IV.I.

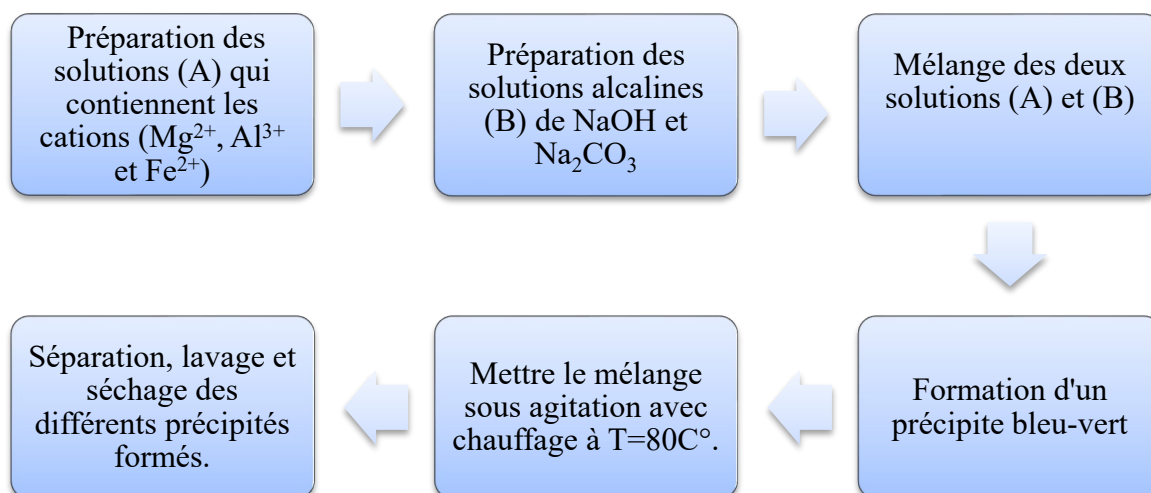


Fig. IV.I. Protocole expérimental de la synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs.

Le tableau IV.1. regroupe les différents réactifs expérimentaux utilisés pendant la synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs.

**Tableau IV.1.** Réactifs utilisés dans la synthèse des Mg-Fe-Al-HDLs

| Composé              | Formule chimique                        | Masse molaire (g/mol) |
|----------------------|---|-----------------------|
| Nitrate d'aluminium  | Al (NO <sub>3</sub> ).9H <sub>2</sub> O | 375.13                |
| Sulfate de magnésium | Mg (SO <sub>4</sub> ).H <sub>2</sub> O  | 120.37                |
| Chlorure de fer      | Fe (Cl <sub>2</sub> ).3H <sub>2</sub> O | 198.81                |
| Nitrate de cuivre    | Cu (NO <sub>3</sub> ).4H <sub>2</sub> O | 241.55                |
| Hydroxyde de sodium  | NaOH                                    | 40                    |
| Carbonate de sodium  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | 105.99                |

#### IV.2.1. Synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs

Tous d'abord, deux solutions de Mg<sup>2+</sup> et (Al<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>) ont été préparées selon les rapports molaires Fe/Al suivants (Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>-HDLs et Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub>-HDLs) indiqués dans le tableau IV. II. Cette préparation a été effectuée par la dissolution des quantités appropriés de sulfate de magnésium, nitrate d'aluminium et chlorure de fer dans 100 ml d'eau distillée pour chaque solution.

En parallèle et séparément, deux autres solutions de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de la soude NaOH ont été préparées respectivement avec des concentrations molaires 0.42M et 1M. Un volume de 200 ml du mélange (Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>) et 100 ml de solution de NaOH sont ajoutés goutte à goutte à la solution de carbonate de sodium sous une forte agitation jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 10 et la formation d'un précipité bleu-vert (la couleur des cations de Fe<sup>2+</sup> en présence des groupements OH<sup>-</sup> est représentée dans la fig. IV.2). Le gel obtenu est mis dans un ballon sous agitation avec chauffage à une température T=80°C pendant 24h. Après la cristallisation des nanocomposites, le gel obtenu (de couleur marron ce qui indique la présence des cations Fe<sup>3+</sup>) est séparé par une centrifugation puis lavé avec l'eau distillée plusieurs fois. Les différents précipités formés ont été séchés pendant une 12h dans une étuve à une température T=100°C.



**Fig. IV.2.** Synthèse des Fe-HDLs par la méthode de co-précipitation.

**Tableau IV.2.** Différents rapports molaires entre  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Al^{3+}$ .

| Composé  | Composition molaire |             | Rapports molaires     |                                 |
|--|---------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------|
|  | $ Fe^{2+} $         | $ Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} / Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} + Fe^{2+} / Al^{3+} $ |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub></b> | 0.045               | 0.135       | 5.33                  | 5.67                            |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub></b> | 0.090               | 0.090       | 8                     | 9                               |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub></b> | 0.126               | 0.053       | 13.33                 | 15.67                           |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub></b> | 0.132               | 0.045       | 16                    | 19                              |
| <b>Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub></b> | 0.180               | 0.00        | /                     | /                               |

Les nanocomposites  $Mg_{0.66}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs sont synthétisés en suivant le même processus de synthèse cité au-dessus par la méthode de co-précipitation en utilisant le nitrate de cuivre et le chlorure de fer avec les rapports molaires indiqués dans le tableau IV.3. Le gel représenté dans la figure VI.3 est séparé, lavé puis séché à  $T=100^{\circ}C$  pendant 12h pour éliminer l'humidité. Les différents précipités obtenus de Mg-Fe-Al-HDLs et Mg-Cu-Fe-Al HDLs sont représentés dans la figure IV.4.

Tableau IV.3. Différents rapports molaires entre  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Al^{3+}$ .

| Composé                                   | Composition molaire |             |             |             | Rapports molaires     |   |
|---|---------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|---|
|   | $ Mg^{2+} $         | $ Fe^{2+} $ | $ Cu^{2+} $ | $ Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} / Al^{3+} $ | $ Mg^{2+} + Fe^{2+} + Cu^{2+} / Al^{3+} $ |
| $Mg_{0.66}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ | 0.578               | 0.126       | 0.126       | 0.053       | 11                    | 15.67                                     |



Fig. IV.3. Synthèse des nanocomposites Cu-Fe-HDLs.

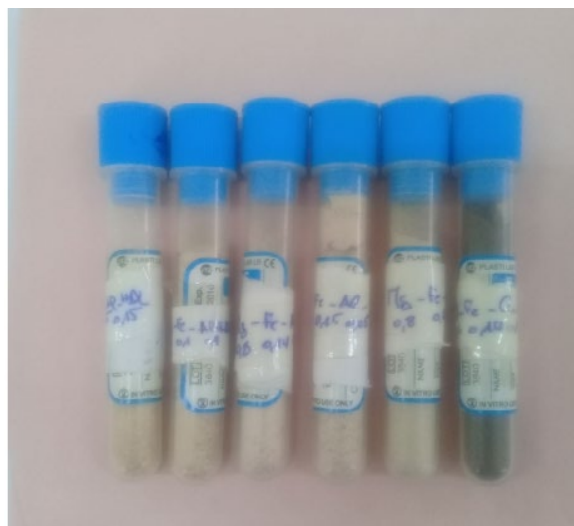


Fig. IV.4. Différents précipités des Fe-HDLs obtenus.

### IV.3. Caractérisation des nanocomposites-Fe-Al-HDLs synthétisés

#### IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffractions des rayons X est une technique très importante pour identifier les différentes phases dans laquelle le matériau synthétisé se cristallise et pour déterminer les différents paramètres de la maille.

Les résultats de DRX des nanocomposites Mg-Cu-Fe-Al-HDLs et Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés avec différents rapports molaires Fe/Al (Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>-HDLs, Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub>-HDLs et Mg<sub>0.66</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-HDLs) sont illustrés dans la figure IV.5. Les diffractogrammes enregistrés pour tous les différents nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs et Mg-Cu-Fe-Al-HDLs obtenus révèlent bien la présence des phases bien cristallines des hydroxydes doubles lamellaires. Ces résultats sont cohérents avec celles obtenus par Garcia et coll ; Zhong et coll. [1, 2]. Le processus utilisé dans la synthèse de ces nanocomposites ne conduit pas à la formation des oxydes ou des impuretés.

On remarque l'existence des trois réflexions des plans (00*l*) intenses et symétrique aux régions des faibles valeurs angulaires de 2θ. Ces réflexions sont typiques aux plans réticulaires (003), (006) et (009) qui sont situés respectivement à 2θ= 11.42° ; 23.02° et 59.6°. Ces réflexions sont similaires à celles obtenus par Zhang et coll., Constantino et coll. [3, 4], ils ont été indexés dans un réseau rhomboédrique. Des autres pics moins intenses et asymétriques sont remarqués, ils correspondent aux raies (015), (018) situées aux régions de 2θ= 39 ; 46.6°.

Pour le rapport Mg<sub>0.66</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-HDLs; on remarque la disparition de raie (018) ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Tabti et coll [5]; Cela peut être attribué à la substitution de magnésium Mg<sup>2+</sup> par les cations de cuivre Cu<sup>2+</sup> et l'effet de Jahn Teller provoqué par cette substitution.

Deux autres réflexions symétriques et moins intenses ont été apparues dans la région des valeurs angulaires élevées. Les pics qui se situent à 2θ égale à 60.02° et 61.34° sont attribués aux réflexions des plans cristallins (110) et (113).

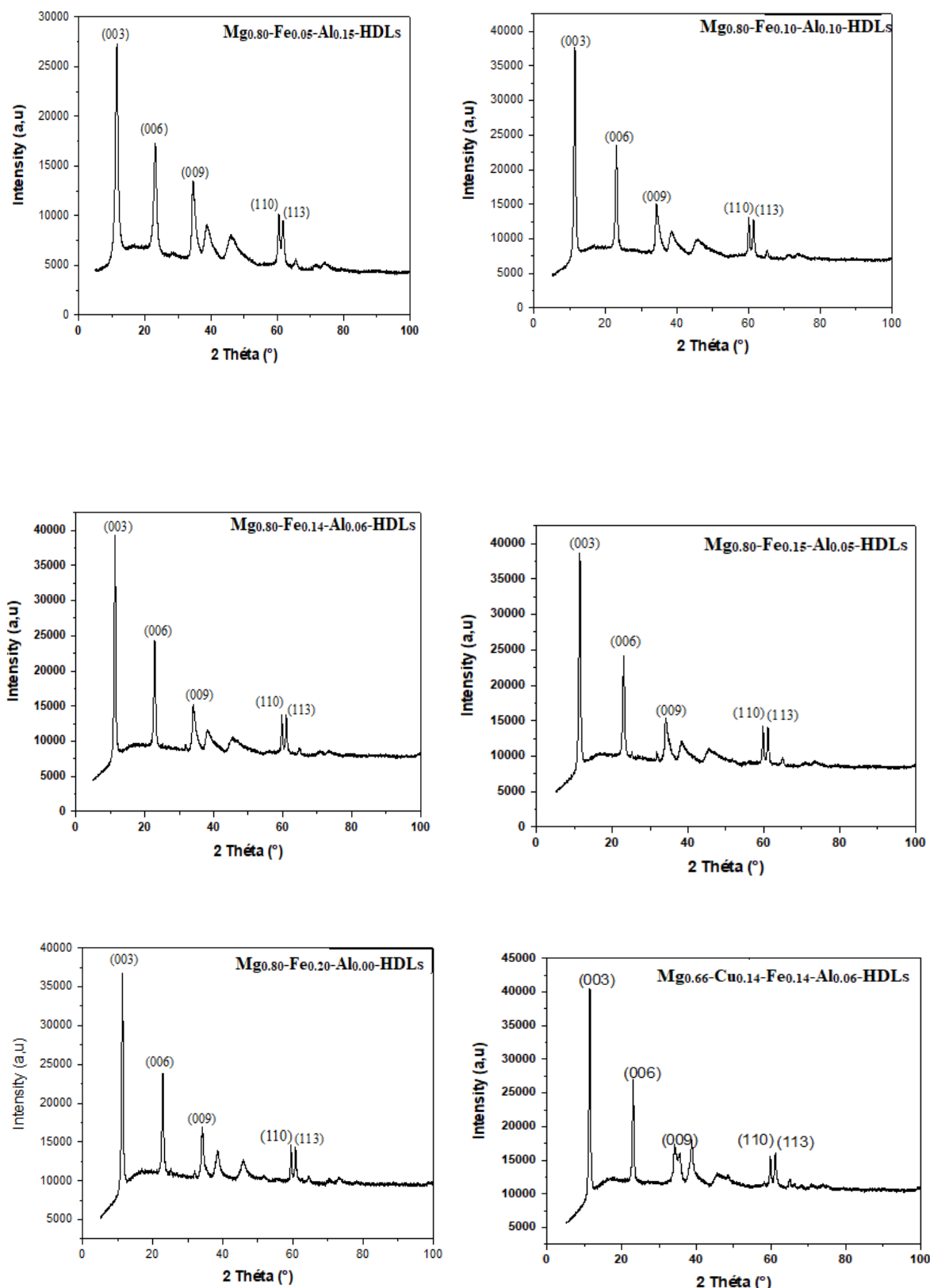


Fig. IV.5. Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites synthésés avec différents rapports molaires Fe/Al

On observe aussi l'apparition de toutes les réflexions caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires (003), (006), (009) et (110), (113) dans le cas du nanocomposite Fe-Al-HDLs synthétisé avec le rapport molaire Fe/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Fe}_{0.20}\text{-Al}_{0.00}\text{-HDLs}$ ) malgré que dans la synthèse de ce matériau on n'utilise pas l'aluminium comme cation trivalent. Cela est arrivé en raison de l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  pendant la synthèse à cause de pH basique de la solution.

Comme on a vu dans les chapitres précédents, les paramètres de la mailles (a) et (c) ont été calculés à l'aide du diffractogrammes des rayons X. Le paramètre (a) représente la distance entre deux cations adjacents dans le feuillet, il est calculé à l'aide de réflexion de pic (110),  $a=2d_{(110)}$ , la valeur de ce paramètre est liée directement au taux de substitution des cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans le feuillet. Le paramètre (c) représente trois fois la somme de l'épaisseur de la couche de brucite ( $4.8\text{Å}$ ) et la distance interlamellaire égale à ( $3\text{Å}$ ) dans le cas de carbonate [6, 7]. Le plan (003) indexé à  $2\theta=11,40^\circ$  permet de déterminer le paramètre (c) ( $c=3d_{(003)}$ ) et la variation de ce paramètre est influée par la nature des anions intercalés dans l'espace interfoliaire. Le tableau IV.4 représente la variation des différents paramètres de la maille en fonction de la teneur en fer.

**Tableau IV.4.** Paramètres expérimentaux pour les nanocomposites synthétisés.

| Samples   | $2\theta_{(003)}$ | $d_{(003)}$ | a. (Å) | c. (Å) | $\beta_{(003)}$ | $\beta_{(110)}$ | $D^a_{(003)}$ | $D^a_{(110)}$ |
|---|-------------------|-------------|--------|--------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| <b>Fe<sub>0.05</sub>-Al<sub>0.15</sub></b>                        | 11,498            | 7.680       | 3.060  | 23.068 | 1.123           | 0.694           | 7.103         | 13.247        |
| <b>Fe<sub>0.10</sub>-Al<sub>0.10</sub></b>                        | 11,444            | 7.725       | 3.077  | 23.177 | 0.601           | 0.544           | 13.272        | 16.540        |
| <b>Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub></b>                        | 11.349            | 7.789       | 3.091  | 23.369 | 0.539           | 0.500           | 14.794        | 18.299        |
| <b>Fe<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub></b>                        | 11.359            | 7.735       | 3.090  | 23.207 | 0.544           | 0.546           | 14.664        | 18.456        |
| <b>Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub></b>                        | 11.359            | 7.783       | 3.104  | 23.350 | 0.525           | 0.495           | 15.188        | 18.473        |
| <b>Cu<sub>0.14</sub>-<br/>Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub></b> | 11.455            | 7.718       | 3.089  | 23.155 | 0.470           | 0.561           | 16.964        | 16.316        |

Selon les résultats présentés dans le tableau précédent, on observe que la valeur du paramètre (a) augmente avec l'augmentation de la teneur en fer ; elle varie entre 0.30 nm et 0.31 nm pour les différents rapports molaires Fe/Al. Cette variation est due à la différence des valeurs du rayon ionique entre les différents cations utilisés pendant la synthèse des nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs car le  $\text{Fe}^{2+}$  possède un rayon ionique égal ( $0.76\text{Å}$ ) qui est supérieure à celle du magnésium ( $0.65\text{Å}$ ) et d'aluminium ( $0.50\text{Å}$ ).

La valeur du paramètre (c) varie légèrement, elle est égale à environ  $23.35\text{Å}$  pour les différents nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés avec les différents rapports molaires Fe/Al et  $23.15\text{Å}$  pour le matériau Mg-Cu-Fe-Al-HDLs. Les espaces basaux (d) des différents nanocomposites obtenus sont pratiquement identiques et varient entre  $7.71\text{Å}$  et  $7.78\text{Å}$ , ils



augmentent avec la croissance de la concentration des cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans la synthèse des Fe-HDLs. Cette augmentation est due à la compétition entre les différents anions intercalés dans l'espace interfoliaire car  $d_{\text{CO}_3^{2-}} = 7.65 \text{ \AA}$ , et  $d_{\text{cl}} = 7.86 \text{ \AA}$ .

Pour les valeurs de la largeur à mi hauteur (FWHM), on remarque l'augmentation de l'intensité des pics (003) avec l'augmentation de teneur en fer dans les nanocomposites synthétisés, par conséquent la diminution des valeurs de FWHM, ce qui indique la croissance de la cristallinité de ces nanocomposites. Parmi tous les Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés avec les rapports molaires Fe/Al cités précédemment, la meilleure cristallinité est attribuée au nanocomposite synthétisé par le rapport molaire Fe/Al=Mg<sub>0.80</sub>-Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub>-HDLs. Le matériau Mg-Cu-Fe-Al-HDLs dopé à la fois par le cuivre et le fer témoigne une bonne cristallinité en le comparant avec les autres nanocomposites Mg-Fe-Al-HDLs synthétisés malgré l'effet coopératif de Jahn Teller provoqué par la substitution de magnésium avec le cuivre qui conduit généralement la destruction de la structure des hydroxydes doubles lamellaires, ce qui confirme que la substitution de  $\text{Mg}^{2+}$  par une partie de  $\text{Fe}^{2+}$  aboutit à la formation des matériaux bien cristallins malgré l'insertion de cuivre.

Le diamètre des pores (D) est calculé à l'aide d'équation de Debye Scherrer

$$D = \frac{(k\lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (12)$$

tels que (K) représente la constante de Scherrer (0.90), ( $\beta$ ) représente la largeur à mi hauteur (FWHM), ( $\lambda$ ) est la longueur d'onde de rayonnement  $\text{Cu}\alpha$  et ( $\theta$ ) représente l'angle incident des rayons X. Les valeurs de ces diamètres varient entre 7 nm et 15 nm et entre 13 nm et 18 nm respectivement pour les plans réticulaires (003) et (110).

### IV.3.2. Analyse par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

Afin de compléter l'étude structurale de nos matériaux, une analyse par spectroscopie photoélectronique des rayons X a été engagée pour préciser la nature des éléments chimiques qui forment nos HDLs. Cette technique permet d'obtenir plusieurs informations sur l'extrême surface des nanocomposites (10 nm de profondeur) comme la concentration de chaque constituant du matériau synthétisé, la configuration électronique de chaque élément, le degré d'oxydation.

Les spectres XPS des nanocomposites synthétisés avec les différents rapports molaires Fe/Al sont représentés dans la figure. IV.6 Tous d'abord on commence par les pics Al2p pour les matériaux synthétisés.

Pour les matériaux synthétisés avec les rapports molaires Fe/Al ( $Mg_{0.80}-Fe_{0.05}-Al_{0.15}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.10}-Al_{0.10}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ -HDLs), on remarque l'apparition de pic Al2p au voisinage de 74eV, ce dernier correspond au composé  $Al(OH)_3$ . Par contre, pour le matériau synthétisé avec le rapport molaire  $Mg-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs, on remarque la disparition totale de pic Al2p à cause de l'absence du cation  $Al^{3+}$  dans la synthèse de ce nanocomposite ce qui est en accord avec Laurent et coll.[8] (Figure IV.7). Pour le rapport  $Mg_{0.80}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs, on observe un déplacement du pic de Al2p vers les hautes énergies des liaisons au voisinage de 77eV en raison de la présence du  $Cu^{2+}$ , car le pic d'ionisation 3p de ce cation coexiste dans la zone énergétique 77eV. Cette énergie est légèrement supérieure à celle de l'aluminium 2p.

Pour le pic de Mg1s, on remarque l'apparition de pic Mg1s dans la région énergétique 1303.9eV pour les différents échantillons synthétisés avec tous les rapports molaires cités précédemment et le déplacement de ce pic vers les valeurs plus élevées 1304eV et 1306eV pour le matériau qui possède le rapport molaire  $Mg_{0.66}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs. Ce pic caractérise les espèces  $Mg^{2+}$  dans les hydroxydes  $Mg(OH)_2$  des HDLs obtenus [9, 10].

Concernant le carbone, le pic d'ionisation au cœur de carbone C1s se décompose en trois composants, les deux premiers pics sont typiques au carbone de contamination (C-C et C-O), il peut y avoir des origines différentes comme la contamination pendant la synthèse des échantillons ou l'adsorption de carbone pendant l'analyse. Ces pics sont situés au voisinage de 284.8eV et 286eV. Le 3ème pic correspond au carbone du groupement carbonate C=O qui existe dans la région énergétique 288.5eV et 290eV.

Dans notre cas, on remarque l'apparition de deux pics au cœur de carbone C1s, le premier pic se situe dans la région 284.9eV correspondant au carbone de contamination C-O, l'autre pic C1s se trouve au voisinage de 288eV, ce pic est peut-être attribué aux atomes de carbones du groupement carbonate existant dans la région interlamellaire.

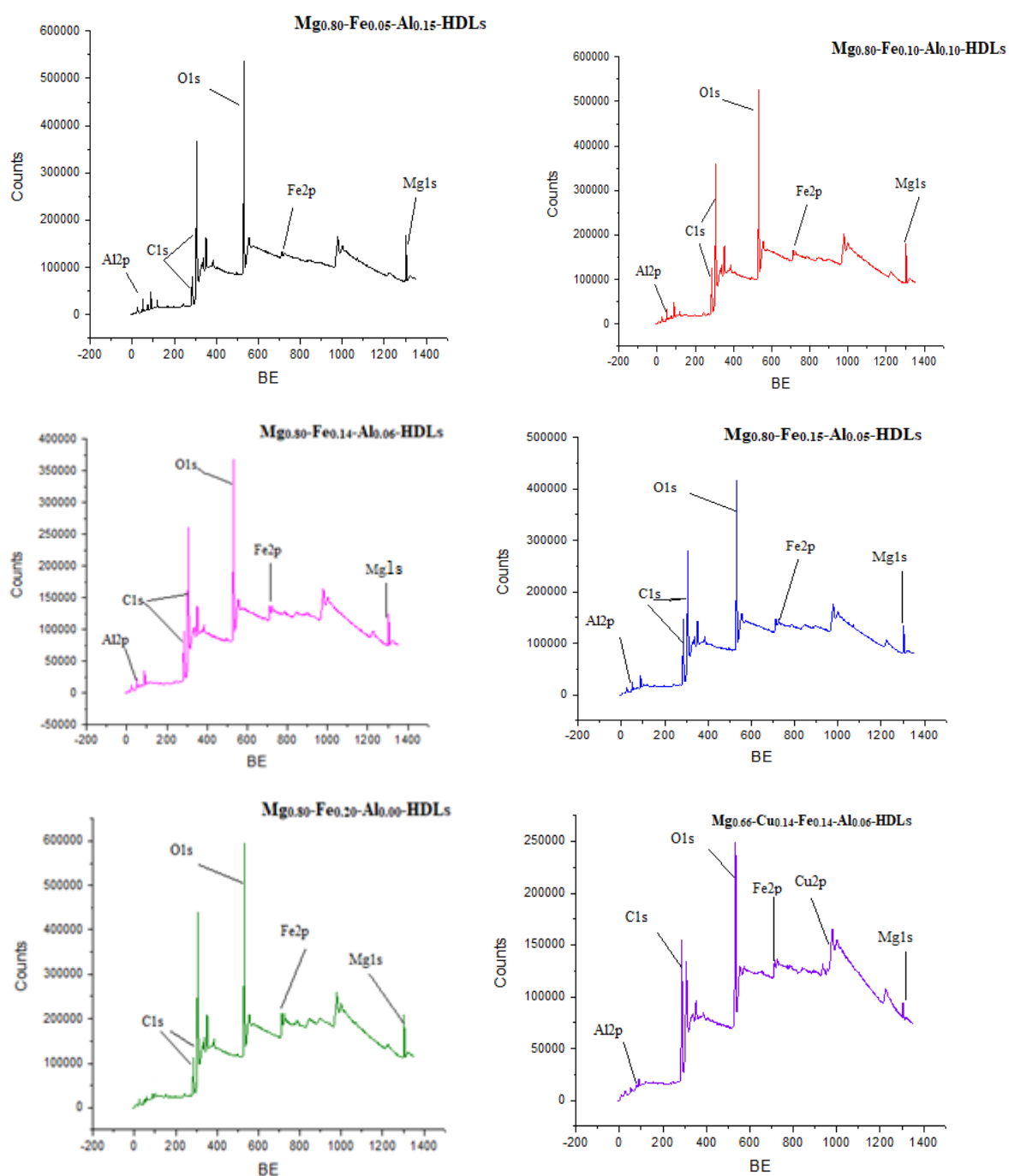
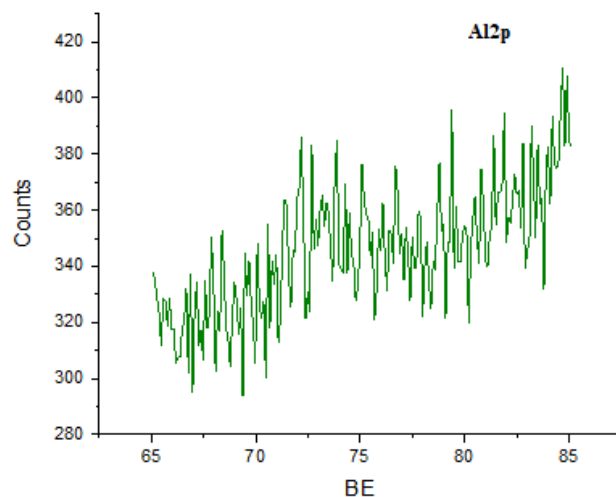


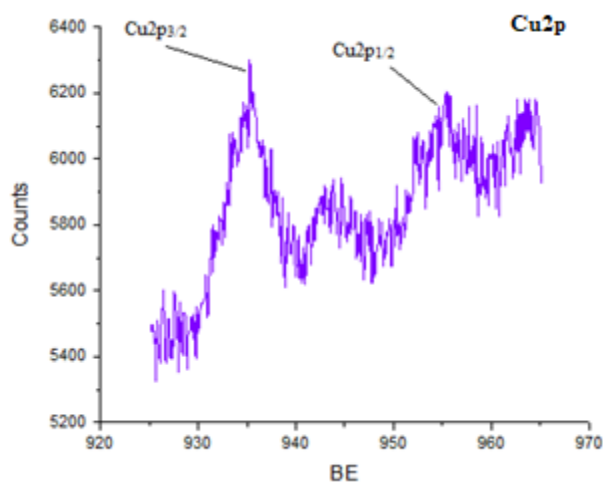
Fig. IV.6. Spectres XPS (Survey) des nanocomposites synthésés avec différents rapports molaires Fe/Al



**Fig. IV.7.** Spectre XPS de Al2p pour le matériau Fe<sub>0.20</sub>-Al<sub>0.00</sub>-HDLs.

Le pic au cœur d'oxygène O1s pour tous les nanocomposites synthétisés avec les différents rapports molaires Fe/Al est situé vers les énergies de liaisons 531.5eV, il est associé aux atomes d'oxygènes liés au groupement carbonate conformément aux études de Sommer et coll, [11].

Le pic du cuivre Cu2p présenté dans la figure IV.8 correspond aux nanocomposites Mg<sub>0.66</sub>-Cu<sub>0.14</sub>-Fe<sub>0.14</sub>-Al<sub>0.06</sub>-HDLs. Le spectre présente deux pics essentiels situés dans la région 935eV et 955eV qui sont attribués aux composés du cuivre [12, 13]. Le pic qui se trouve dans la région 935eV correspond à celui de Cu2p<sub>3/2</sub> [14] et l'existence de pic Cu2p<sub>1/2</sub> d'environ de 955eV confirme la présence de Cu<sup>2+</sup> dans notre matériau [15].



**Fig. IV.8.** Spectre XPS de Cu2p.

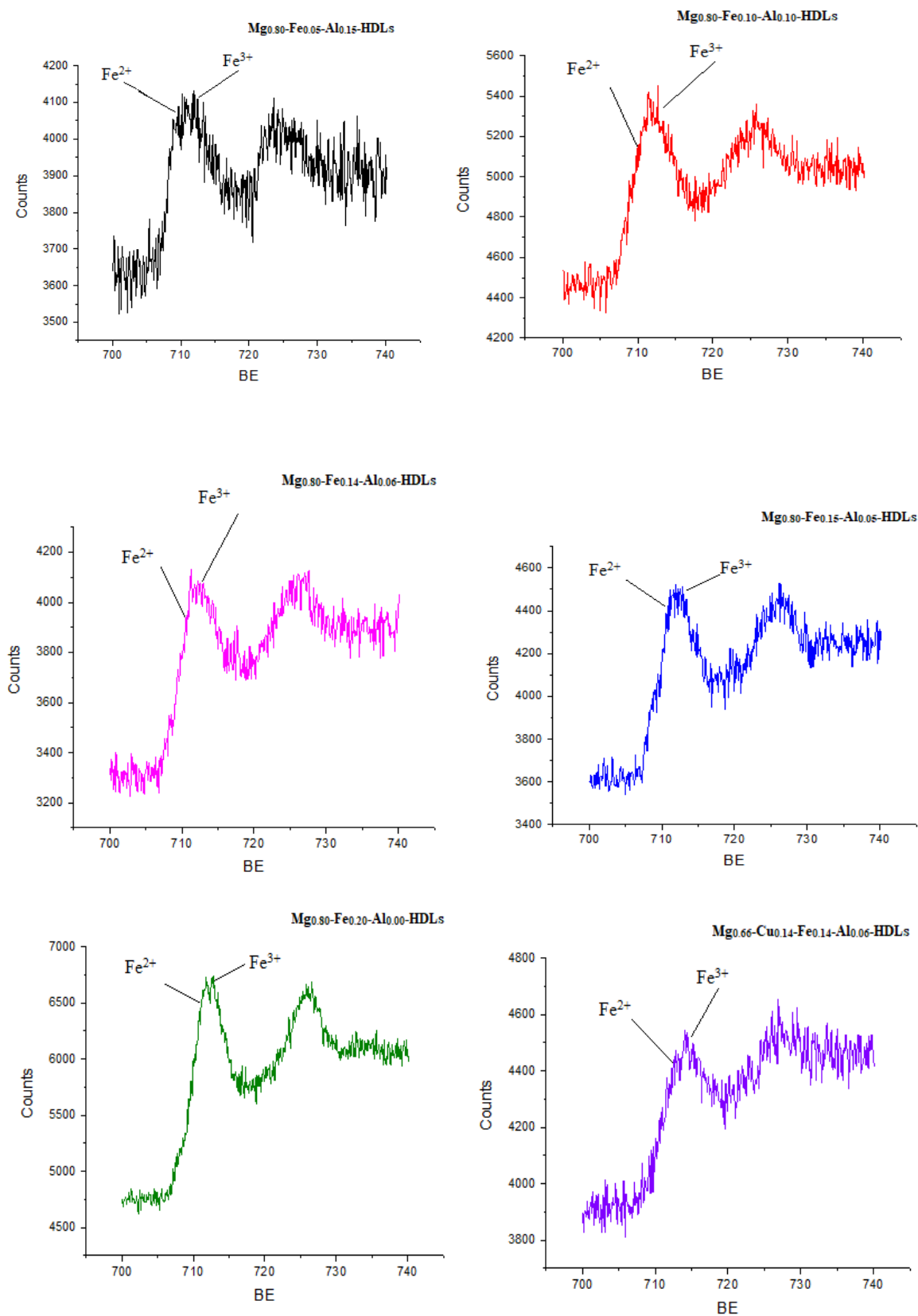


Fig. IV.9. Spectres XPS de Fe<sub>2p</sub> des nanocomposites synthétisées avec différents rapports molaires Fe/Al

Pour le fer, on observe l'apparition de deux pics principaux aux régions de 710ev et 725ev pour le  $Fe^{2+}$ , on remarque l'apparition d'un pic  $Fe2p_{1/2}$  et  $Fe2p_{3/2}$  de FeO située dans les positions 722ev ( $Fe2p_{1/2}$ ) et 710ev ( $Fe2p_{3/2}$ ), ainsi l'apparition de pic au cœur de  $Fe^{3+}$  qui se situe dans la région de 712ev ( $Fe2p_{3/2}$ ) montre la présence de  $Fe^{3+}$  dans les échantillons [16, 17] (figure IV.9).

Ces résultats sont confirmés par les diffractions des rayons X pour le rapport  $Mg_{0.80}-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs, malgré que la synthèse se réalise sans l'utilisation d'un cation trivalent, les diffractogrammes des RX révèle la formation de phase d'hydrotalcite.

### IV.3.3. Point de zéro charge pH (PZC)

Le point de charge nulle pH (PZC) est une technique importante qui correspond au pH dans lequel la surface du solide possède une charge nulle. Dans ce travail, on a utilisé la méthode de Garcia et coll.[18] et Sontheimer et coll.[19] qui consiste à ajouter une quantité appropriée de Fe-HDLs à 50ml d'une solution de NaCl (0.01M). Le pH de la solution varie en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N) ou de soude (NaOH 1N). Les suspensions sont mises en agitation pendant 6h, le pH final des solutions est relevé par la suite.

La figure IV.10 représente la variation de  $pH_f$  en fonction de  $pH_i$ , les deux courbes obtenus correspondent l'une sans ajout de Fe-HDLs et l'autre avec l'ajout, leur point d'intersection correspond au pH (PZC), il est égal à 9.2. Donc, dans l'intervalle des de pH supérieures à cette valeur, le matériau possède une charge négative, alors que pour les valeurs du pH inférieure, la surface de notre matériau est chargée positivement [20-22].

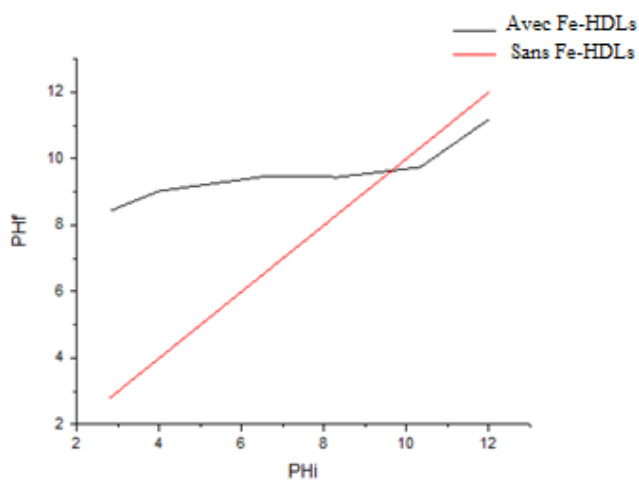


Fig. IV.10. Graphe du point de charge zéro pH (PZC)

#### IV.4. Adsorption du colorant Rouge Congo par le $Mg_{0.80}Fe_{0.14}Al_{0.06}$ -HDLs

Le colorant utilisé dans cette partie est le rouge congo (RC), c'est un colorant acide de couleur rouge, solide à l'état de poudre fine, soluble dans l'eau, sa masse molaire est 698.97 g/mol (Tableau IV.5), sa structure chimique est présentée dans la figure IV.11.

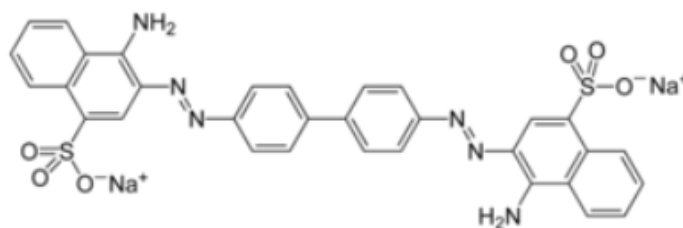


Fig. IV.11. Structure chimique de rouge congo

Tableau.IV.5. Caractérisation physico-chimique du rouge congo

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Formule Brute</b>         | $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ |
| <b>Masse molaire</b>         | 698.97g/mol                 |
| <b>Couleur</b>               | Poudre Rouge                |
| <b>Solubilité dans l'eau</b> | Soluble dans l'eau.         |

La longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant est égale à 500 nm ( $\lambda_{max}$ ), la courbe d'étalonnage du rouge congo est présentée dans la figure IV.12, elle représente la variation de l'absorbance A en fonction de la concentration de la solution aqueuse à la longueur d'onde maximale. Cette courbe nous a permis de vérifier la loi de Beer Lambert étant donné que le facteur de corrélation  $R^2$  est pratiquement égale 1.

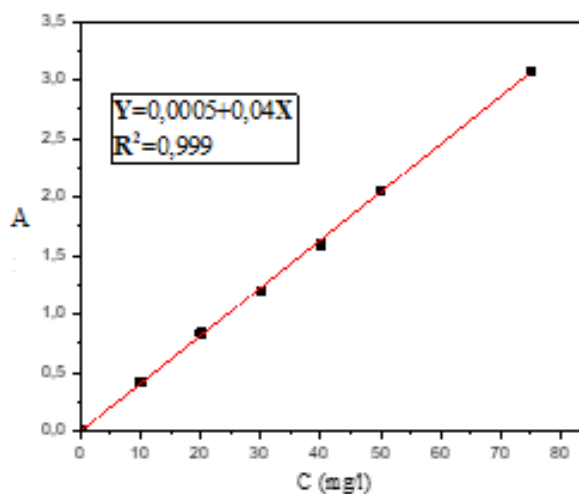


Fig. IV.12. Courbe d'étalonnage de rouge congo.

#### IV.4.1. Etude cinétique de l'élimination de rouge congo

L'influence du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sur l'élimination du colorant a été examinée afin de déterminer le temps d'équilibre, ceci en étudiant la variation de la quantité adsorbée  $q$  en fonction du temps d'agitation en maintenant les autres paramètres constants à savoir la température, la vitesse d'agitation, le pH initial et la masse d'adsorbant.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de Batch en utilisant 15 ml d'une solution préparée du rouge congo de concentration (50 mg/l) et 0.025 g de matériau synthétisé. Les mélanges obtenus sont mis sous agitation à différents temps (entre 5 min et 120 min). A chaque temps d'agitation, la solution aqueuse en colorant est séparée de l'échantillon prélevé par centrifugation (4000 tours pendant 5 min). La concentration du colorant est mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible à  $\lambda_{\max}=500$  nm.

Dans ce travail, on a étudié les effets des paramètres cités ci-dessous sur le rendement d'adsorption du colorant par le matériau synthétisé Mg-Fe-Al-HDLs :

1. L'effet de la masse d'adsorbant de 0.01 g à 1g
2. L'effet de la concentration initiale de colorant allant de 10 mg/l à 100 mg/l.
3. Le pH initial de la solution aqueuse qui varie de 2 à 10.

La quantité du colorant adsorbée a été exprimé en mg de colorant fixé par gramme d'adsorbant, elle est déterminée par l'équation suivante :

$$q = (c_0 - c_t) \cdot \left(\frac{v}{m}\right) \quad (13)$$

Et le rendement d'élimination du colorant est déduit par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (14)$$

Tels que :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/l) ;

$C_t$  : Concentration du colorant à l'instant  $t$  (mg/l) ;

$V$  : Volume de la solution du colorant (l) ;

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

#### IV.4.2. Résultats et discussions

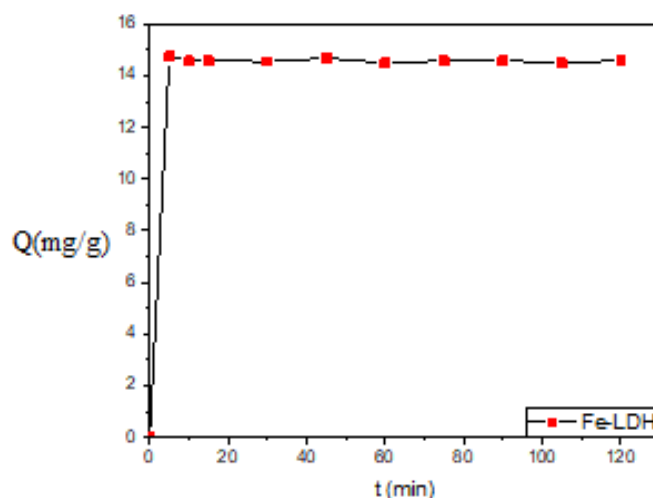
##### IV.4.2.1. Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du rouge congo

L'évolution de la quantité de rouge congo fixée par le matériau Mg-Fe-Al-HDLs en fonction du temps est représentée dans la figure IV.13. Les résultats obtenus montrent que le temps d'équilibre atteint est de 5 min ce qui correspond à une cinétique rapide. Au-delà de ce temps d'équilibre, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante ceci est due à la



saturation de l'adsorbant. Cette adsorption rapide est liée à la diffusion de RC sur la surface externe des Fe-HDLs et à l'échange anionique dans l'espace interfoliaire des nanocomposites entre le colorant et les ions carbonates. Ces résultats sont comparables avec ceux trouvés par Sriram et coll. ; Shabbir et coll. ; Mekhemer et coll. [20, 23, 24].

A titre de comparaison, Ridha Lafi et al. [25] ont étudié l'adsorption du même colorant sur un autre matériau Mg-Al-HDLs, le temps d'équilibre obtenu correspond à 20 min avec des concentrations initiales du RC variant entre 20mg/l et 80mg/l et avec des rendements d'adsorption compris entre 30% et 60%.



**Fig. IV.13.** Effet de temps d'agitation sur la quantité adsorbée de rouge congo avec  $pH_i=8.7$ ,  $m=0.025g$ ,  $C_i=50mg/l$  et  $T=298K$ .

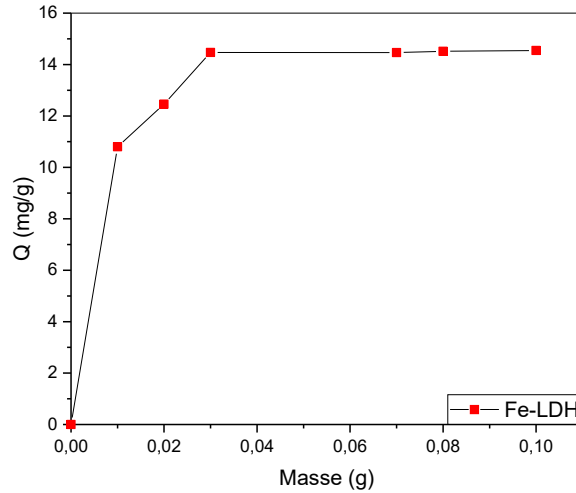
#### IV.4.2.2. Effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption du rouge congo.

L'effet de masse d'adsorbant sur la capacité d'élimination du rouge congo a été étudié et les résultats sont présentés dans la figure IV.14.

L'influence de la masse de Fe-HDLs sur l'adsorption du rouge congo a été testée en variant la masse de Fe-HDLs de 0.01g jusqu'à 0.1g, avec une concentration initiale de la solution du rouge congo 50mg/l, pH de solution égale 8.7 et à une température ambiante 298K.

La figure IV.14 montre que la quantité de RC fixée augmente avec l'augmentation de la masse du Fe-HDLs de 0.01g jusqu'à la masse optimale 0.05g, où elle a atteint le  $q_{max}$  qui égale 14.5mg/g. Des études antérieures ont montré que l'élimination des métaux lourds et des colorants par le Fe-HDLs est réalisée par une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbant au niveau de la surface, ils ont rapporté l'importance des sites actifs existant dans la surface et dans la couche interne des Fe-HDLs, par conséquent, l'augmentation de la masse des catalyseurs entraîne

l'augmentation de phénomène d'adsorption [26, 27]. Cependant, Après la masse de 0.05g, on remarque la stabilité de la quantité adsorbée car le meilleur rendement est atteint au niveau de 0.05g et la concentration du colorant dans la solution reste fixée (50mg/l).

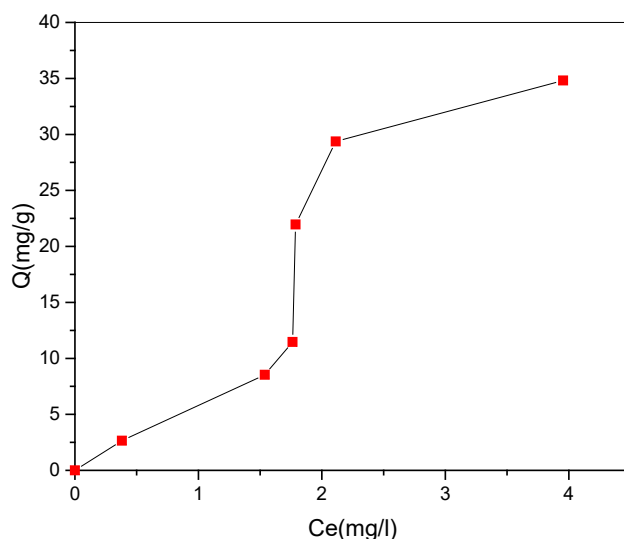


**Fig. IV.14.** Effet de masse de Fe-HDLs sur la quantité adsorbée du rouge congo avec  $\text{pHi}=8.7$ ,  $t=5\text{min}$ ,  $C_i=50\text{mg/l}$  et  $T=298\text{K}$ .

#### IV.4.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du RC sur la quantité adsorbée a été étudié dans un intervalle de concentration [10mg/l - 120mg/l], en maintenant les valeurs des autres paramètres constants à savoir une masse de 0.05g de Fe-HDLs, pH de solution égale 8.7, temps de contact de 5min et une température 298K.

Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure IV.15. On remarque que la quantité adsorbée de RC à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution jusqu'à une concentration égale à 80mg/l, ceci est due à la saturation des sites actifs existant dans la surface de l'adsorbant [28].



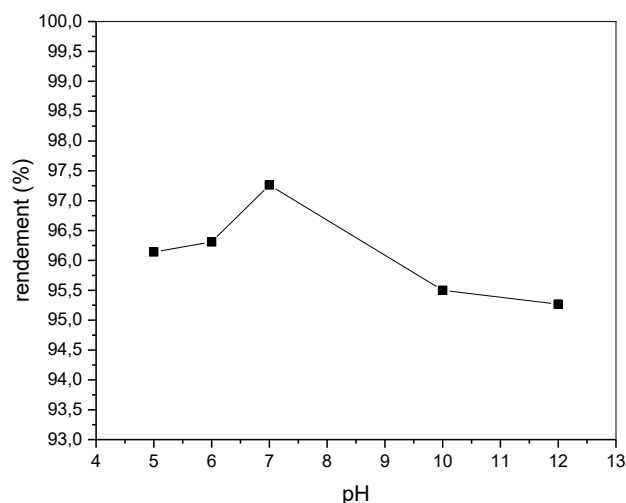
**Fig. IV.15.** Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée du rouge congo avec  $\text{pHi}=8.7$ ,  $m=0.05\text{g}$ ,  $t=5\text{min}$  et  $T=298\text{K}$ .

#### IV.4.2.4. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du rouge congo

Le pH est un paramètre important dans l'étude d'élimination des colorants car leurs valeurs peuvent conditionner d'une part la charge superficielle de l'adsorbant et d'autre part elles influent sur la structure d'adsorbat [29].

Dans ce travail, on a suivi l'effet de pH initial de la solution sur l'élimination de RC dans les conditions opératoires suivantes : une concentration initiale  $50\text{mg/l}$ , masse d'adsorbant  $0.05\text{g}$  et une température de  $298\text{K}$ . L'ajustement de la valeur du pH a été réalisé en utilisant des solutions d'HCl ( $0.1\text{N}$ ) et NaOH ( $0.1\text{N}$ ).

La figure IV.16 représente la variation du rendement d'adsorption d colorant en fonction du pH initial, on observe que la quantité adsorbée du RC augmente avec l'augmentation de pH initial jusqu'à une valeur de 8 au-delà de laquelle on remarque une diminution de la quantité adsorbée. Ceci peut être justifié par le fait que dans le domaine de pH [4-8] les molécules de RC existent sous forme d'anions ce qui favorise le phénomène d'adsorption sur le matériau Fe-HDLs à cause des forces électrostatiques d'attractions entre le colorant et les feuillettes du matériau [30], mais pour des valeurs supérieures à 8, il y a une compétition entre les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  et les anions du colorant ce qui provoque la baisse de taux d'adsorption [31]. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus dans le calcul de PZC présenté ci-dessus et aussi avec les travaux effectués par Shan et coll., Sriram et coll. [20] [32].



**Fig. IV.16.** Effet pH initiale sur le rendement d'adsorption du rouge congo avec  $t=5\text{min}$ ,  $m=0.025\text{g}$ ,  $C_i=50\text{mg/l}$  et  $T=298\text{K}$ .

#### IV.4.2.5. Modélisation de la cinétique

L'étude cinétique est un aspect très important pour le phénomène d'adsorption. Il existe deux modèles utilisés pour prédire le mécanisme d'adsorption. Le modèle pseudo premier ordre connue par le modèle de Lagergren [33], il est décrit par l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log q_e \left( \frac{k_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (15)$$

Tels que :

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement les quantités adsorbées par gramme d'adsorbat à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : constante de vitesse pour une cinétique de 1<sup>er</sup> ordre.

Le modèle pseudo second ordre connue par le modèle de McKay [34, 35] est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

$K_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : constante de vitesse pour une cinétique de 2<sup>ème</sup> ordre.

Le tableau IV.6 représente les différents paramètres calculés pour les modèles pseudo premier et deuxième ordre.

Les figures IV.17 et IV.18 représentent respectivement le modèle cinétique pseudo premier ordre et celui du pseudo second ordre. Les résultats expérimentaux ont montré que le modèle le plus adéquat est celui du pseudo second ordre dont la droite correspondante a pour coefficient de corrélation  $R^2=0.99$ . Des résultats similaires ont été trouvés par Dolphen et coll., et Ahmed et coll.[30, 36]. La quantité adsorbée  $q_e$  calculée du modèle pseudo second ordre est à proche celle trouvée expérimentalement.

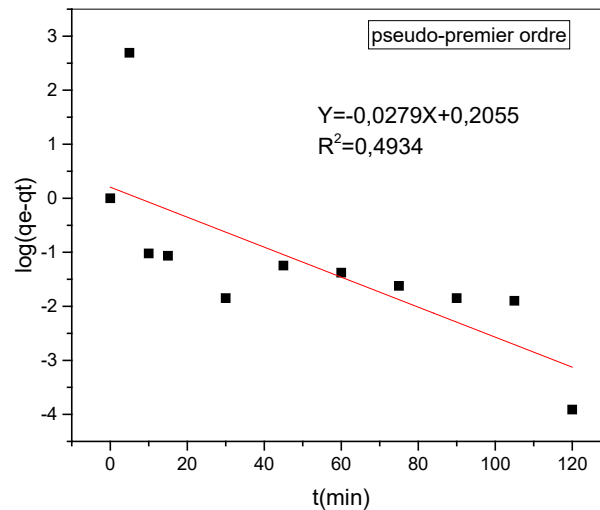


Fig. IV.17. Modèle cinétique pseudo premier ordre.

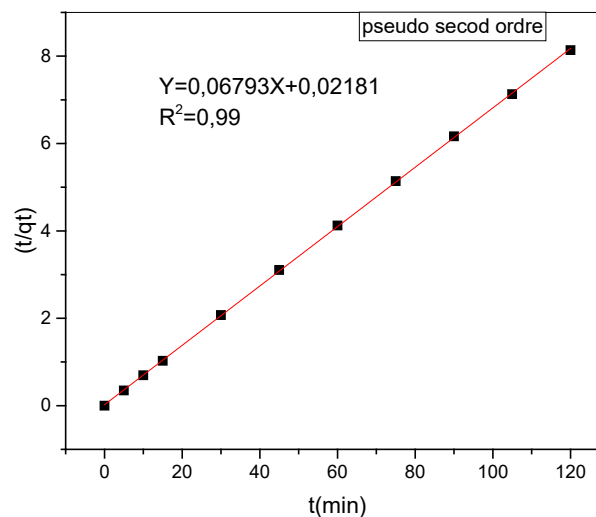


Fig. IV.18. Modèle cinétique pseudo seconde ordre.

Les valeurs des paramètres calculés à partir des deux modèles cinétiques sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Tableau.IV.6. Paramètres calculés de pseudo premier et deuxième ordre.

| Adsorbant | Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre |                |                |                | Pseudo 2 <sup>eme</sup> ordre |                |                |
|-----------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| Fe-HDLs   | q <sub>exp</sub>             | K <sub>1</sub> | q <sub>e</sub> | R <sup>2</sup> | K <sub>2</sub>                | q <sub>e</sub> | R <sup>2</sup> |
|           | 14.74                        | 0.0639         | 1.6053         | 0.4934         | 0.21160                       | 14.72          | 0.999          |

#### IV.4.2.6. Modèle de Langmuir et Freundlich

Les isothermes d'adsorption du colorant rouge congo par le matériau Fe-HDLs ont été étudiées pour les deux modèles Langmuir et Freundlich afin de déduire le modèle le plus adéquat et afin de déterminer la quantité adsorbée maximale et la valeur de la constante K correspondante au modèle. Les figures IV.19 et IV.20 représentent les courbes correspondantes aux deux modèles Langmuir et Freundlich décrits respectivement par les équations suivantes :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{(q_m \cdot k_L)} + \frac{1}{q_m} \quad (17)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

Tels que :

C<sub>e</sub> : Concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/l) ;

q<sub>e</sub> : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q<sub>m</sub> : Quantité adsorbée maximale (m/g) ;

K<sub>L</sub> et K<sub>f</sub> : sont les coefficients de Langmuir et de Freundlich.

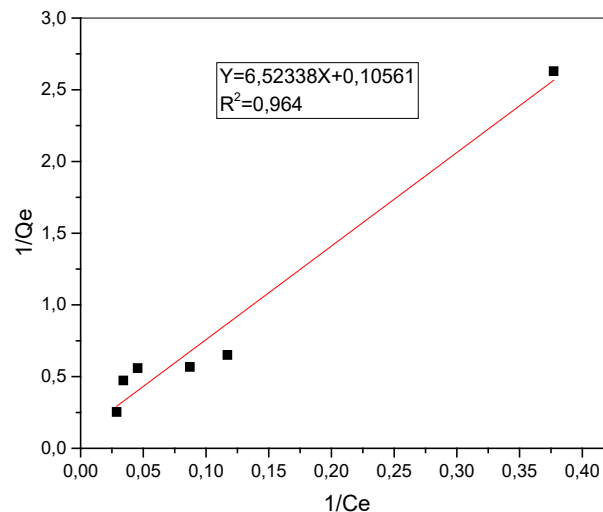
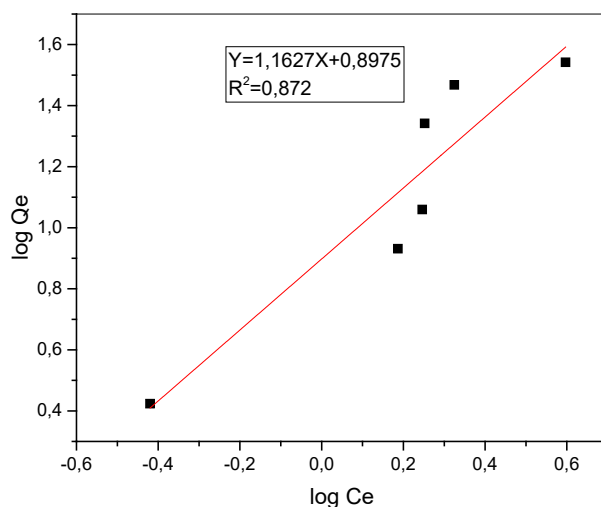


Fig. IV.19. Linéarité de modèle de Langmuir.



**Fig. IV.20.** Linéarité de modèle de Freundlich.

Le tableau IV.7 représente les paramètres calculés de deux modèles Langmuir et Freundlich appliqués à l'adsorption de rouge congo par le Fe-HDLs.

**Tableau.IV.7.** Paramètres calculés de modèle de Langmuir et Freundlich.

| Adsorbant | Modèle de Freundlich |       |       | Modèle de Langmuir |        |       |
|-----------|----------------------|-------|-------|--------------------|--------|-------|
|           | $K_f$                | $n$   | $R^2$ | $K_L$              | $q_m$  | $R^2$ |
| Fe-HDLs   | 1.766                | 0.860 | 0.872 | 7.899              | 9.4689 | 0.964 |

Vu les valeurs des coefficients de corrélations trouvées et présentées dans le tableau ci-dessus, on déduit que le modèle de Langmuir décrit mieux le processus de cette adsorption avec une constante  $K_L$  égale à 7.899, la quantité maximale adsorbée est d'environ de 10mg/g et elle est corrélée avec celle trouvés expérimentalement. Ce modèle montre que la surface de notre matériau est énergétiquement homogène avec une adsorption monocouche [37, 38]. Ces résultats sont compatibles à ceux trouvés par Shabbir et coll, et Shan et coll. [23, 32]

#### IV.4.2.7. Mécanisme d'adsorption du rouge congo par le Fe-HDLs

Les figures IV.21 et IV.22 représente les spectres IR des Fe-HDLs avant et après l'adsorption du RC. En général, l'adsorption du colorant RC sur la surface des Fe-HDLs comprend deux étapes essentielles comme le montre la figure. IV.23 La première étape se traduit par la formation des liaisons d'hydrogènes entre les groupements hydroxyle des Fe-

HDLs et les groupements fonctionnels de RC (-N=N), puis l'interaction électrostatique entre les groupements sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) des molécules de colorants et les groupes hydroxyles des Fe-HDLs. Ces résultats sont en accord avec Sriram et coll., Shabbir et coll. [20] [23] qui ont rapporté que les spectres IRTF des Fe-HDLs après adsorption RC ont révélé que la plus parts des bandes caractéristiques des groupements hydroxyles passait de  $3471\text{ cm}^{-1}$  à  $3448\text{ cm}^{-1}$  en raison de la liaison hydrogène formées (-N=N-H), après l'adsorption, ainsi l'apparition d'une bande au voisinage de  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupement de sulfonate [39] et la diminution de l'intensité de la liaison caractéristique des anions carbonate ( $1320\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui indiquait un échange intercouche entre les anions carbonate et les molécules RC [40]. Ces résultats sont compatibles avec les spectres IR des Fe-HDLs représentés ci-dessous.

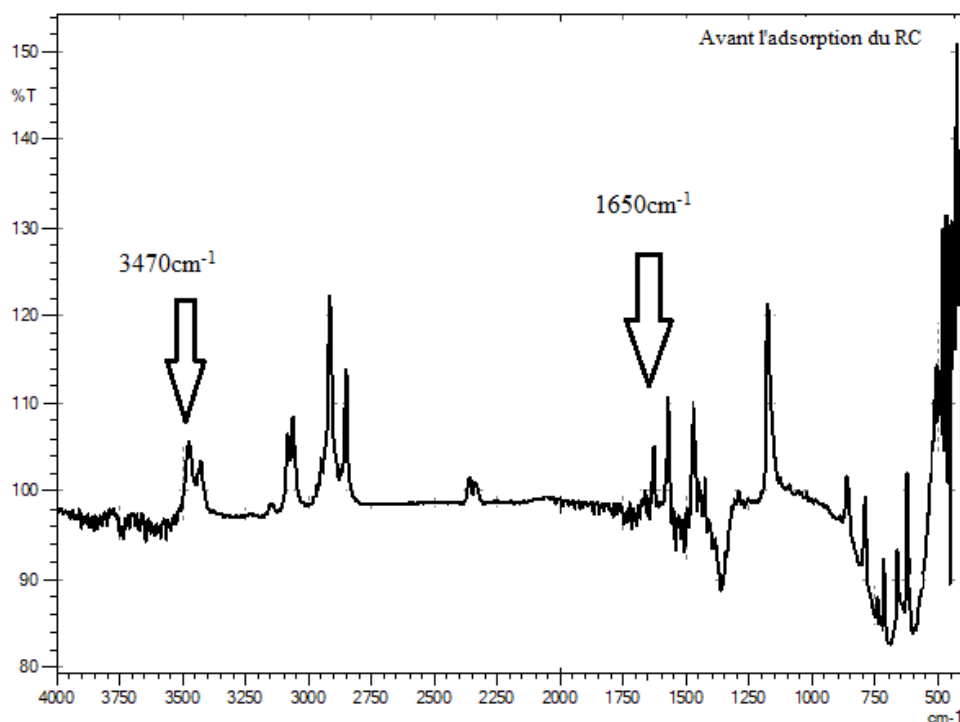


Fig. IV.21. Spectre IR des Fe-HDLs avant l'adsorption du RC.



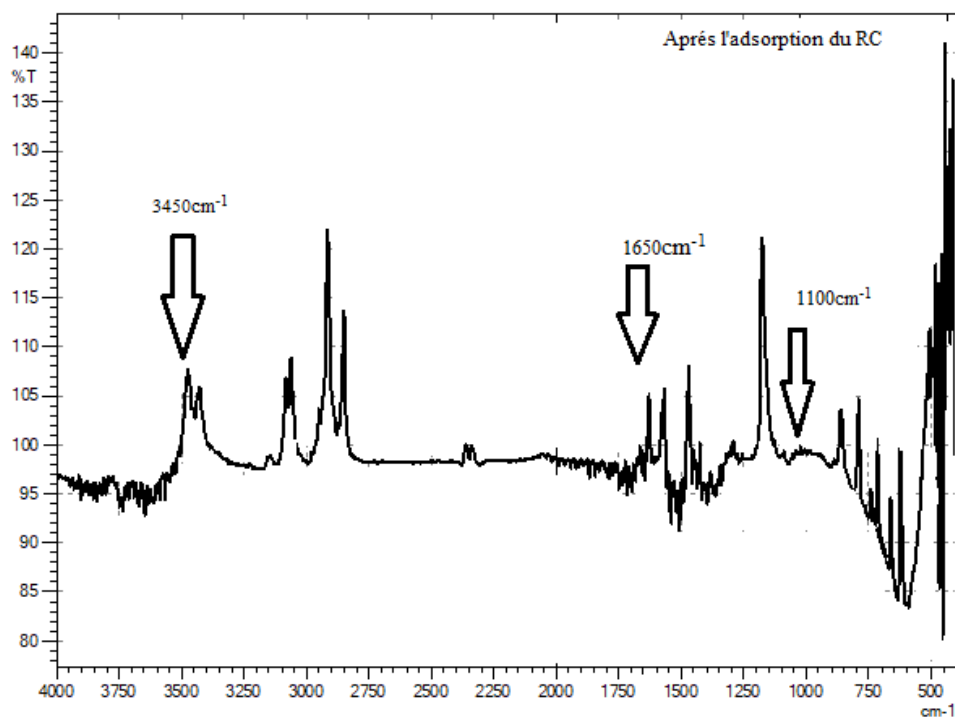


Fig. IV.22. Spectre IR des Fe-HDLs après l'adsorption du RC.

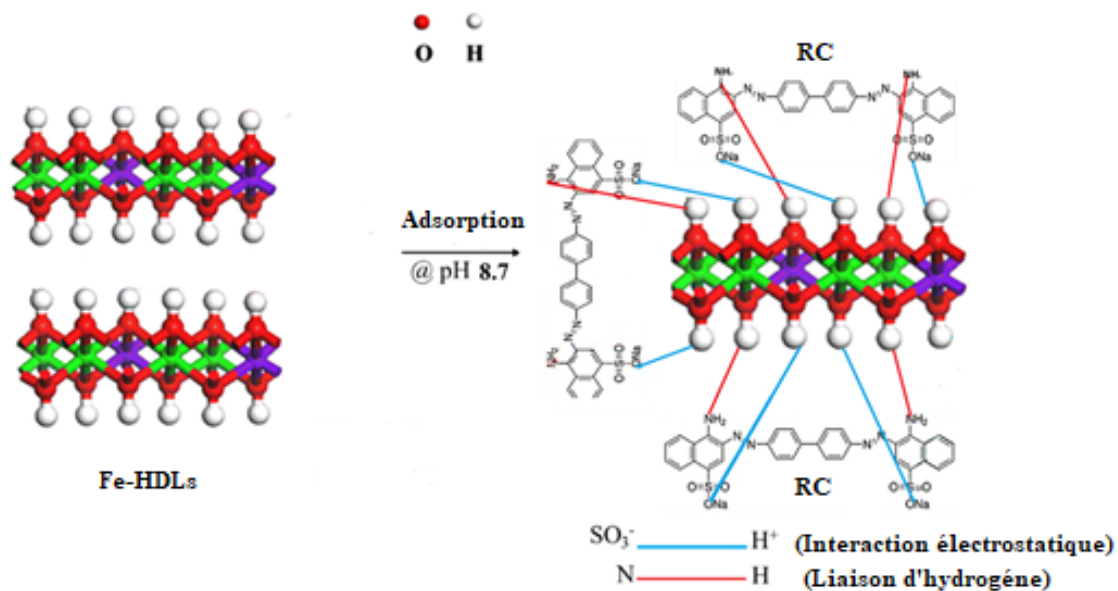


Fig. IV.23. Mécanisme d'adsorption du rouge congo par Fe-HDLs.

#### IV.5. Conclusion

Des nanocomposites de types Mg-Fe-Al-HDLs et Mg-Cu-Fe-Al-HDLs ont été synthétisés avec succès par la méthode de co-précipitation avec différents rapports molaires Fe/Al ( $Mg_{0.80}-Fe_{0.05}-Al_{0.15}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.10}-Al_{0.10}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs et  $Mg_{0.66}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs).

Les résultats issus de l'analyse par DRX ont révélé la formation des phases typiques aux hydroxalcalites même pour le matériau synthétisé sans présence d'Aluminium avec le rapport molaire suivant  $Mg_{0.80}-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs. Les spectres XPS ont montré l'existence des pics d'Al2p, Mg1s, C1s, O1s, Fe2p pour tous les nanocomposites et le pic Cu2p pour le matériau.  $Mg_{0.66}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs.

Le matériau synthétisé avec le rapport molaire Fe/Al ( $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs) a été utilisé comme adsorbant du colorant rouge congo. Les résultats de l'étude cinétique ont montré la bonne rétention du colorant par le matériau synthétisé avec des rendements d'adsorption qui varient entre 80% et 90%. L'étude expérimentale a montré que le modèle cinétique vérifié est de celui du pseudo second ordre et que le modèle le plus adéquat décrivant l'isotherme d'adsorption est celui de Langmuir.

## Références

- [1] X. He, P. Zhong, X. Qiu, *Chemosphere* 210 (2018) 1157-1166.
- [2] M.R. Gracia, Madrid: Universidad Politécnica de Madrid (2018).
- [3] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* 1998 (1998) 1439-1446.
- [4] Y. Zhang, S. Jing, H. Liu, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 21-27.
- [5] H.A. Tabti, M. Adjdir, A. Ammam, B. Mdjahed, B. Guezzen, A. Ramdani, C.K. Bendeddouche, N. Bouchikhi, N. Chami, *Research on Chemical Intermediates* (2020) 1-14.
- [6] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 5201-5207.
- [7] J. Roelofs, A.J. van Dillen, K. De Jong, *Catalysis today* 60 (2000) 297-303.
- [8] L. Dussault, *Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone*, 2005.
- [9] S. Alla, A. Verma, V. Kumar, R. Mandal, I. Sinha, N. Prasad, *RSC advances* 6 (2016) 61927-61933.
- [10] F. Khairallah, A. Glisenti, M.M. Natile, A. Galenda, *Surface Science Spectra* 19 (2012) 23-29.
- [11] S. Sommer, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 60 (1975) 483-484.
- [12] X. Jiang, N. Koizumi, X. Guo, C. Song, *Applied Catalysis B: Environmental* 170 (2015) 173-185.
- [13] M. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 102 (2016) 426-436.
- [14] D. Briggs, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* CD Wanger, WM Riggs, LE Davis, JF Moulder and GE Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195, Wiley Online Library, 1981.
- [15] J. Janas, J. Gurgul, R.P. Socha, S. Dzwigaj, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 217-224.
- [16] K. Parida, M. Satpathy, L. Mohapatra, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 7350-7357.
- [17] X. He, X. Qiu, J. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 516 (2017) 362-374.
- [18] M. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.

- [19] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH ... , 1988.
- [20] G. Sriram, U. Uthappa, D. Losic, M. Kigga, H.-Y. Jung, M.D. Kurkuri, Applied Sciences 10 (2020) 2285.
- [21] R. Leggat, S. Taylor, S. Taylor, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 210 (2002) 69-81.
- [22] R. Leggat, S. Taylor, S. Taylor, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 210 (2002) 83-94.
- [23] R. Shabbir, A. Gu, J. Chen, M.M. Khan, P. Wang, Y. Jiao, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Yang, International Journal of Environmental Analytical Chemistry (2020) 1-18.
- [24] M. Al-Qunaibit, W. Mekhemer, A. Zaghloul, Journal of colloid and interface science 283 (2005) 316-321.
- [25] R. Lafi, K. Charradi, M.A. Djebbi, A.B.H. Amara, A. Hafiane, Advanced Powder Technology 27 (2016) 232-237.
- [26] T. Kameda, N. Yagihashi, K. Park, G. Grause, T. Yoshioka, Fresenius Environmental Bulletin 18 (2009) 1006-1010.
- [27] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, Journal of colloid and interface science 354 (2011) 798-803.
- [28] G. Eshaq, A. Rabie, A. Bakr, A. Mady, A. ElMetwally, Desalination and Water Treatment 57 (2016) 20377-20387.
- [29] A. Mahapatra, B. Mishra, G. Hota, Ceramics International 39 (2013) 5443-5451.
- [30] I. Ahmed, M. Gasser, Applied surface science 259 (2012) 650-656.
- [31] E. Bulut, M. Özacar, İ.A. Şengil, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 613-622.
- [32] R.-r. Shan, L.-g. Yan, Y.-m. Yang, K. Yang, S.-j. Yu, H.-q. Yu, B.-c. Zhu, B. Du, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 561-568.
- [33] S.K. Lagergren, Sven. Vetenskapsakad. Handlingar 24 (1898) 1-39.
- [34] Y.-S. Ho, G. McKay, Process biochemistry 34 (1999) 451-465.
- [35] Y. Ho, C. Chiang, Adsorption 7 (2001) 139-147.
- [36] R. Dolphen, N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Journal of Hazardous Materials 145 (2007) 250-255.
- [37] Y.-L. Long, J.-G. Yu, F.-P. Jiao, W.-J. Yang, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 26 (2016) 2701-2710.
- [38] Y.-H. Jia, Z.-H. Liu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 575 (2019) 373-381.

- [39] J. Xu, D. Xu, B. Zhu, B. Cheng, C. Jiang, *Applied Surface Science* 435 (2018) 1136-1142.
- [40] D. Bharali, R.C. Deka, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 2056-2067.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce travail s'inscrivent dans le cadre de la synthèse des matériaux argileux de type hydroxyde double lamellaire à base des métaux de transitions et leurs applications dans le domaine environnemental et biologique en bénéficiant de leurs faibles coûts, leurs facilités de synthèse et leurs diversités structurales.

Les résultats de la partie expérimentale de ce travail peuvent être subdivisés en deux parties :

a) Une première partie expérimentale où on a réalisé la synthèse des nanocomposites à base de cuivre par la méthode de co-précipitation à pH constant et avec différents rapports molaires Cu/Al, leurs calcinations, à une température  $T$  égale à  $450^{\circ}\text{C}$ , a été menée afin d'obtenir des oxydes métalliques. Les différents catalyseurs synthétisés calcinés et non calcinés ont été caractérisés par des méthodes d'analyses tels que DRX et BET.

Les principaux résultats trouvés dans cette partie se résument comme suit :

- D'après les diffractogrammes des rayons X des matériaux synthétisés à différents rapports molaires Cu/Al ( $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.10}\text{-Al}_{0.10}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.14}\text{-Al}_{0.06}\text{-HDLs}$ ,  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.15}\text{-Al}_{0.05}\text{-HDLs}$ ) calcinés et non calcinés, on a remarqué une comptabilité des diffractogrammes avec ceux des hydroxydes doubles lamellaires et l'apparition des pics caractéristiques de la phase hydrotalcite (003), (006) et (110) respectivement au voisinage de  $2\theta=11.3^{\circ}$ ,  $23^{\circ}$  et  $60^{\circ}$  avec des distances interlamellaire qui varient entre  $d_{(003)}=7.3\text{\AA}$  et  $9\text{\AA}$ . On a remarqué aussi la disparition de ces réflexions dans le cas des nanocomposites  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.20}\text{-Al}_{0.00}\text{-HDLs}$  à cause de l'absence de cations trivalents pendant la synthèse.
- La structure cristalline des phases synthétisées avec différents rapports molaires Cu/Al devient un amorphe après le traitement thermique. Nous avons remarqué l'obtention des oxydes métalliques comme l'oxyde de magnésium et l'oxyde de cuivre, ceci traduit par l'apparition des pics (220) à  $2\theta=62^{\circ}$  et (200) à  $2\theta=43^{\circ}$ .
- Les paramètres de maille (a), (c) et le FWHM sont fortement liés au teneur en cuivre, car lorsque la concentration de  $[\text{Cu}^{2+}]$  augmente la distance intermétallique (a) diminue, le paramètre (c) et le FWHM augmentent, ce qui nous permet de déduire que la meilleure structure cristalline peut être attribuée au matériau synthétisé correspondant au rapport molaire Cu/Al  $\text{Mg}_{0.80}\text{-Cu}_{0.05}\text{-Al}_{0.15}\text{-HDLs}$ .
- L'étude d'isotherme d'adsorption-désorption a montré que les Cu-HDLs sont des matériaux mésoporeux avec des diamètres des pores qui varient entre 16 nm et 29 nm, et des surfaces spécifiques de l'ordre de  $92\text{m}^2/\text{g}$ .

## ***Conclusion générale***

---

➤ L'étude de l'activité antibactérienne des matériaux calcinés et non calcinés a été menée contre des bactéries à Gram-positif et des bactéries à Gram-négatif. Les matériaux non calcinés ont montré une bonne activité antibactérienne avec des zones d'inhibitions qui varient entre 15 mm et 35 mm pour tous les rapports molaires sauf le rapport  $Mg_{0.80}-Cu_{0.05}-Al_{0.15}$ -HDLs. Les matériaux calcinés ont donné des résultats meilleurs que celles des non calcinés avec des zones d'inhibition qui varient entre 11 mm et 30 mm pour tous les rapports molaires.

**b).** La seconde partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des matériaux à base de fer avec différents rapports molaires Fe/Al. L'utilisation du matériau synthétisé avec un rapport  $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs comme adsorbant d'un colorant anionique, a été menée. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX, XPS et IRTF. Les résultats sont les suivants :

- Les diffractogrammes des rayons X des matériaux synthétisés avec les différents rapports molaires Fe/Al révèlent la formation des phases d'hydrotalcites pour tous les rapports même pour le rapport  $Mg_{0.80}-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs. On a remarqué l'apparition des pics (003) intenses et symétriques au voisinage de  $2\theta = 11.62^\circ$  et des pics (110) moins intenses aux environs de  $2\theta = 60^\circ$ .
- L'espace basale de ces matériaux est d'environ de  $7.78 \text{ \AA}$ , les valeurs de FWHM diminuent lorsque le teneur en fer augmente ce qui met en évidence l'augmentation de la cristallinité des matériaux synthétisés.
- L'analyse par spectroscopie photoélectronique au rayons X a révélé l'existence des pics Mg1s, C1s, O1s, Fe2p<sub>1/2</sub> et Fe2p<sub>3/2</sub> pour tous les HDLs synthétisés avec les différents rapports molaires Fe/Al ( $Mg_{0.80}-Fe_{0.05}-Al_{0.15}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.10}-Al_{0.10}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.15}-Al_{0.05}$ -HDLs,  $Mg_{0.80}-Fe_{0.20}-Al_{0.00}$ -HDLs et  $Mg_{0.80}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs), en plus l'apparition de pics Cu2p pour le nanocomposite  $Mg_{0.80}-Cu_{0.14}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs.

Comme application, le matériau synthétisé, correspondant au rapport  $Mg_{0.80}-Fe_{0.14}-Al_{0.06}$ -HDLs, a été testé pour l'adsorption du colorant rouge congo, pour cela une étude des effets de plusieurs paramètres, tels que le temps d'agitation, la masse d'adsorbant, le pH et la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption, a été menée. Les résultats sont les suivants :



## ***Conclusion générale***

---

- L'étude de cinétique d'adsorption de RC par Fe-HDLs a montré que l'équilibre est atteint au bout de 5 min avec une quantité adsorbée de 14.74 mg/l et que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre.
- L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant Fe-HDLs sur l'élimination du colorant RC dans un domaine allant de 0.01g à 0.1 g, a montré que la capacité d'adsorption atteint son maximum pour une masse égale à 0.05g avec une quantité maximale d'adsorption  $q_{\max}$  égale 14.5mg/l.
- L'étude de l'effet du pH initial du milieu aqueux sur le rendement d'adsorption a montré que celui-ci augmente avec l'augmentation du pH jusqu'au PZC. Au-delà d'une valeur de pH égale à 8, on constate une diminution du rendement d'adsorption due au probablement phénomène de compétition entre les anions du colorant et les ions hydroxydes du milieu basique.
- Le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant RC jusqu'à une certaine concentration qui correspond à la saturation des sites actifs présents sur la surface des Fe-HDLs.
- L'étude des isothermes d'adsorption, du colorant RC par Fe-HDLs, a montré que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir, la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 10 mg/g.