

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

Centre universitaire d'El Oued
Institut de science et technologie

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de

Licence académique

Domaine : Sciences techniques
Filière : Hydrocarbure et chimie
Spécialité : Génie des procédés chimiques
Option : Génie des procédés

Thème

**Etude bibliographique des hydroxydes doubles
lamellaires de type Mg/Al**

Encadré par:

M.ROUAHNANOUREDDINE

Réalisé par:

- AD BACHIR
- NACIB HAMZA
- TOUMI ALI

Promotion 2011-2012

remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous les professeurs qui nous ont aidés tout au long de notre cursus universitaire en particulier notre promoteur Mr. ROUAHNA Noureddine pour ses conseils et l'aide qu'il nous a apportés.

Nous remercions vivement le jury qui a accepté de juger ce modeste travail

Nous voudrions aussi exprimer toute notre gratitude à :

M^{elles} : Marah mariem, Ammari Nacira.

Nos derniers remerciements, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

Liste des symboles

Liste des figures

Introduction générale.....1

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1.Généralités sur les argiles.....3

I.1.1. Les argiles cationiques.....3

I.1.2.Classification des argiles.....5

I.1.3.La montmorillonite.....5

I.1.3.1Structure de la montmorillonite.....6

I.1.3.2Formule chimique de la montmorillonite.....6

I.1.3.3 Propriétés caractéristiques des smectites.....7

I.1.3.3.i) la capacité d'échange cationique (CEC).....7

I.1.3.3.ii) La surface spécifique.....	8
I.1.3.3iii) Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur.....	8
I.1.4 L'activation des argiles.....	9
I.1.5Pontage des argiles.....	10
I.1.6Modification organophile des argiles.....	11
I.2.Les argiles anioniques.....	12
I.2. 1Description structurale.....	12
I.2. 2Méthodes de synthèse.....	13
I.2. 3 Propriétés des LDHs.....	15
I.2. 3-a) La capacité d'échange anionique.....	15
I.2.3-b) la surface spécifique	15
I.3 L'application des argiles...../.....	15
Références du chapitreI.....	17

CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation des argiles

II.1.Méthodes de caractérisation	22
II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	22
II.1.3.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
II.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	23
II.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
II.1.6. Spectroscopie UV-Visible.....	23
a. L'absorption d'un rayonnement.....	24
b. L'absorption (A).....	24
c. La transmittance (T)	25
d. Loi de Beer Lambert.....	25
e. La mesure d'absorbance.....	26
II.2. Mesures texturales	26
II.2.1. Méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	26
II.3. Synthèses et caractérisations physico-chimiques des hydroxydes	
Doubles lamellaires	27
II.3.1 <i>Protocole de synthèse des LDHs</i>	28
II.3.2 Les techniques de caractérisation.....	28
II .4 APPLICATION sur la Méthode caractérisation	29
II.4.1 Resultats et discussions.....	29
Références du chapitre II	31
Conclusion générale :.....	32

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.....	4
Figure I-2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets.....	4
Figure I-3 : Schéma montrant la structure de la montmorillonite.....	6
Figure I-4 : Schéma du pontage des argiles.....	10
Figure I-5 : Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (n_c) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets.....	11
Figure I-6 : Représentation schématique d'une structure des LDHs.....	12
Figure I-7 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des LDHs.....	14
Figure I-8 : Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs.....	16

Chapitre II

Figure (II-1): Isotherme d'adsorption et désorption de N ₂ sur la phase Mg/Al=3 calcinée et non calcinée.....	29
Figure (II-2): Isotherme d'adsorption et de N ₂ sur la phase Mg/Al=2 calcinée et non .	29
Figure (II-3): Isotherme d'adsorption e désorp de N ₂ sur la montmorillonite sodique...	29
Figure(II-4): Méthode BET pour la phase Mg-Al-CO ₃ calcinée et non calcinée.....	30
Figure(II-5): Méthode BET pour la phase Mg-Al-CO ₃ calcinée et non calcinée.....	30
Figure(II-6): Méthode BET pour la phase montmorillonite -Na.....	30

Introduction générale

Introduction générale:

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les sources de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc et le plomb, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives.

Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel.

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement.

La protection des sols et des nappes aquifères contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques.

Parmi les différents polluants d'écosystème, les phénols, surtout les chlorés, sont considérés comme des polluants prioritaires.

Aussi l'agence pour la protection de l'environnement a classé les chlorophénols comme des polluants prioritaires à cause de leur toxicité dans l'environnement.

Il y a beaucoup de méthodes pour le piégeage des polluants organiques telles que l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique et le traitement par membrane, etc.

Dans les années récentes, il y a eu un intérêt croissant dans l'utilisation de la matière argileuse pour l'enlèvement de métaux toxiques et quelques polluants organiques.

L'un des adsorbants de ces polluants est la bentonite et particulièrement les montmorillonites qui sont considérés comme de bons adsorbants pour les molécules organiques très polaires et cationiques, mais ne sont pas efficace pour l'enlèvement des molécules organiques non ionique à cause de l'attraction préférentielle des molécules d'eaux polaires aux surfaces des minéraux.

Aussi la modification des smectites par les polycations inorganiques très fortement chargés donne des matériaux appelés argiles à piliers (PILCS). Ces matériaux sont potentiellement intéressants comme supports d'adsorption pour des molécules d'intérêt agronomique ou pour des molécules polluantes dans le cas du traitement des eaux usées.

Cependant, par l'intercalation d'une longue chaîne d'alkylamine tels que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) dans l'espace interfoliaire, les propriétés de la surface sont converties d'hydrophile en hydrophobe, dont la résultante est une argile modifiée avec une grande capacité d'adsorption.

Aussi l'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires (HDL_s) dans le domaine d'adsorption réside tout d'abord dans leurs propriétés d'échanges qui offrent des possibilités de piégeage de polluants et d'autre part, dans leur utilisation comme modèle de sols pour la compréhension des phénomènes de pollution des sols.

Dans ce travail nous avons fait une étude théorique sur les différents types des argiles.

Cet étude est subdivisée en deux chapitre. Dans le premier chapitre on fait présente les différents types des argiles, dans le deuxième, on cité les différentes techniques de caractérisation et on termine par une conclusion.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les argiles :

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.

ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser. ⁽¹⁾

I.1.1. Les argiles cationiques :

L'argile est une matière première ⁽²⁾, composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. ⁽³⁾ La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. ⁽⁴⁾ Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure I.1). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire. (Figure I.2) ⁽⁵⁾

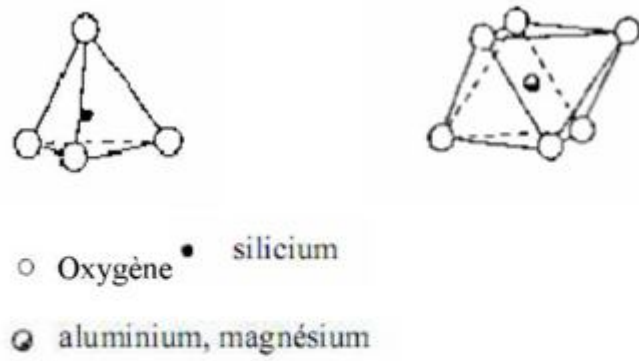


Figure I-1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.

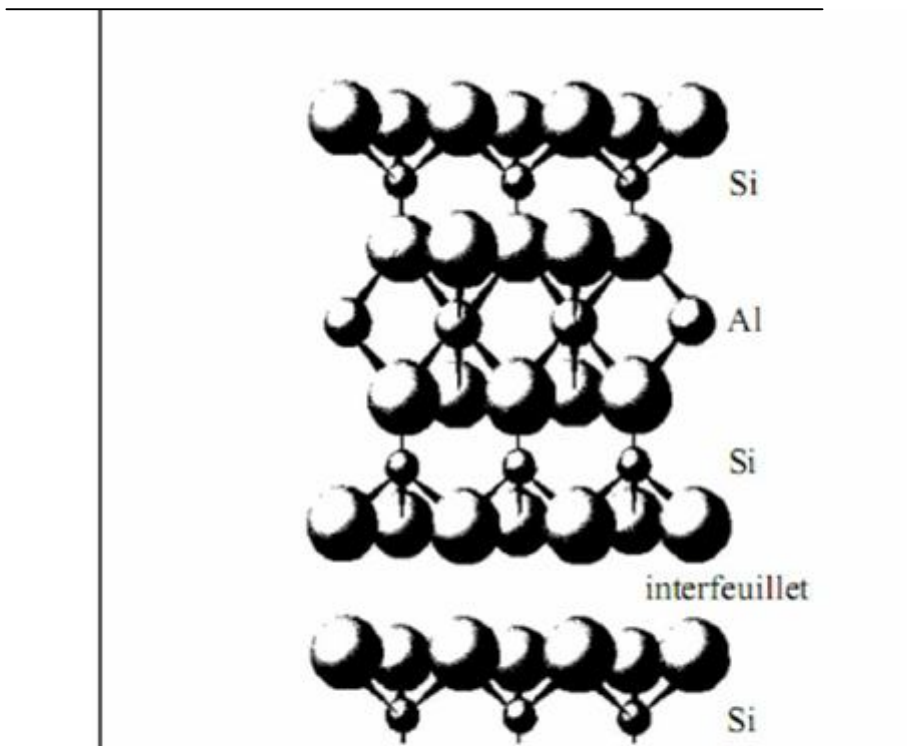


Figure I-2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets. ⁽¹²⁾

I.1.2. Classification des argiles :

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1 :1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations interfoliaires ; ⁽⁶⁾

Il existe différentes classifications des argiles :

- La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. ⁽⁷⁾
- La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1. Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). ⁽⁸⁾

Les phyllosilicates se divisent en trois grandes familles :

- la famille des Kaolins de type T/O : chaque feuillet présente une couche T associée à une couche O. L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O. Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH⁻ des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes.
- la famille des smectites de type T/O/T : les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres.
- la famille de chlorite de type T/O/T/O : elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques. ⁽⁹⁾

I.1.3. La montmorillonite :

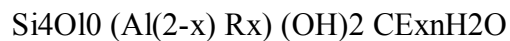
Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectites on trouve la montmorillonite, c'est cette variété de smectites que nous avons utiliser pour réaliser l'étude expérimentale.

I.1.3.1. Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphique dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydratés dans les espaces interfoliaires (principalement Ca^{+2} , Mg^{+2} et Na^{+}). (Figure I.3)

I.1.3.2. Formule chimique de la montmorillonite :

La formule générale pour la demi maille est :



Où :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents. ⁽¹⁰⁾

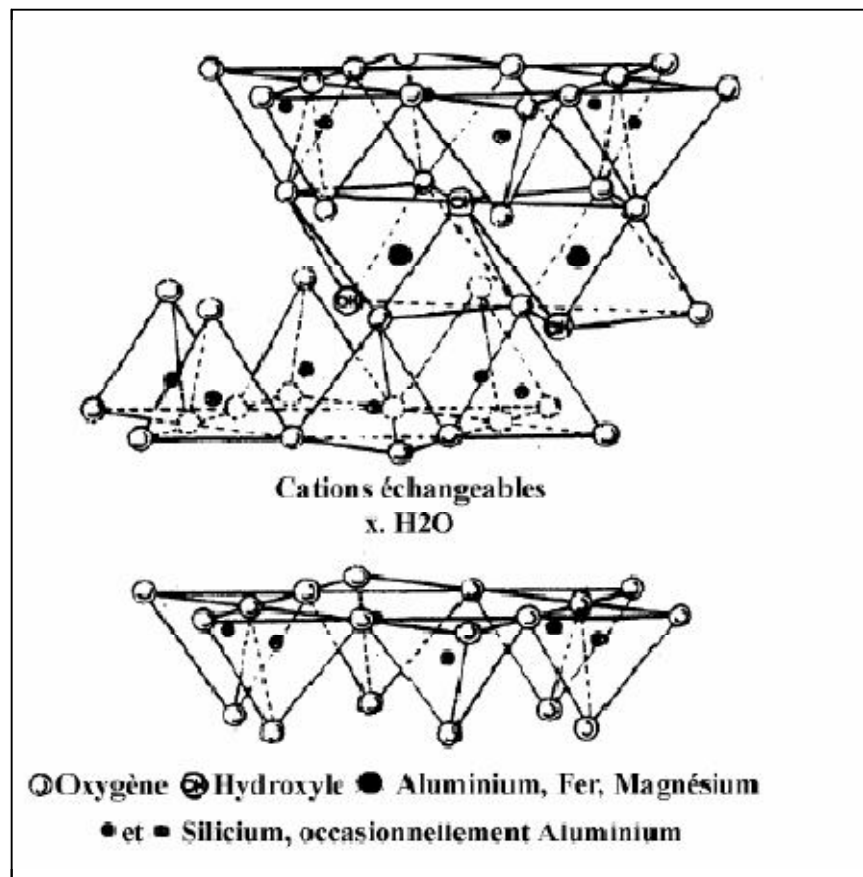


Figure I-3 : Schéma montrant la structure de la montmorillonite ⁽¹¹⁾

I.1.3.3. Propriétés caractéristiques des smectites:

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés :

i) la capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes.⁽¹²⁾

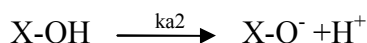
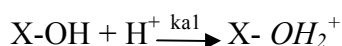
Il y a, dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

- La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al par Mg dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.⁽¹³⁾

Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanolSi-OH et aluminolAl-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées selon deux cas :

1) l'acido-basicité au sens de Bronsted :

Lorsque les sites superficiels X-OH (avec X=Al ou Si) possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



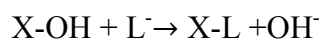
Où :

K_{a1} et K_{a2} sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce $X-OH^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X-O^-$. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X-OH^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé selon l'équation suivante :

$$pH (P.C.N) = 0.5 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

2) l'acido-basicité au sens de Lewis :

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement $X-OH$ agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant : ⁽¹³⁾



ii) La surface spécifique:

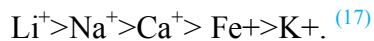
Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. ⁽¹⁴⁾ L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 K (-196°C) ⁽¹⁵⁾, mais cette méthode ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 70 m²/g. ⁽¹⁶⁾

iii) Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car

ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :



Dans la littérature, on trouve deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit :

-D'un gonflement cristallin lié au nombre de couche de molécules d'eau adsorbée entre les feuillets.

-D'un gonflement osmotique se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. (18)

I.1.4. L'activation des argiles :

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques.

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. (19) En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H^+ .
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique. (20)

I.1.5. Pontage des argiles :

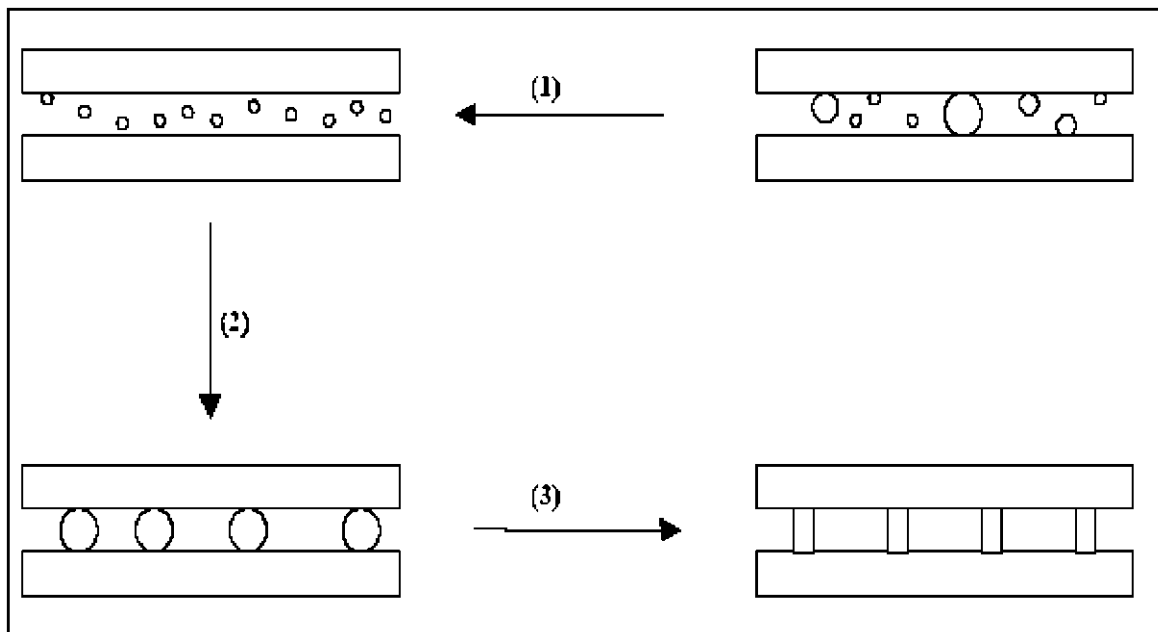
A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.⁽²¹⁾

Après la calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent à ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité⁽²²⁾, aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue.⁽²³⁾

Le pontage se fait selon le protocole générale présenté dans la figure (I.4):



- 1) purification de l'argile, homoionisation sodique.
- 2) pontage de l'argile purifiée.
- 3) solidification du pontage.

Figure I-4 : Schéma du pontage des argiles⁽²⁴⁾

I.1.6. Modification organophile des argiles :

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire selon la figure (I.5).⁽²⁵⁾

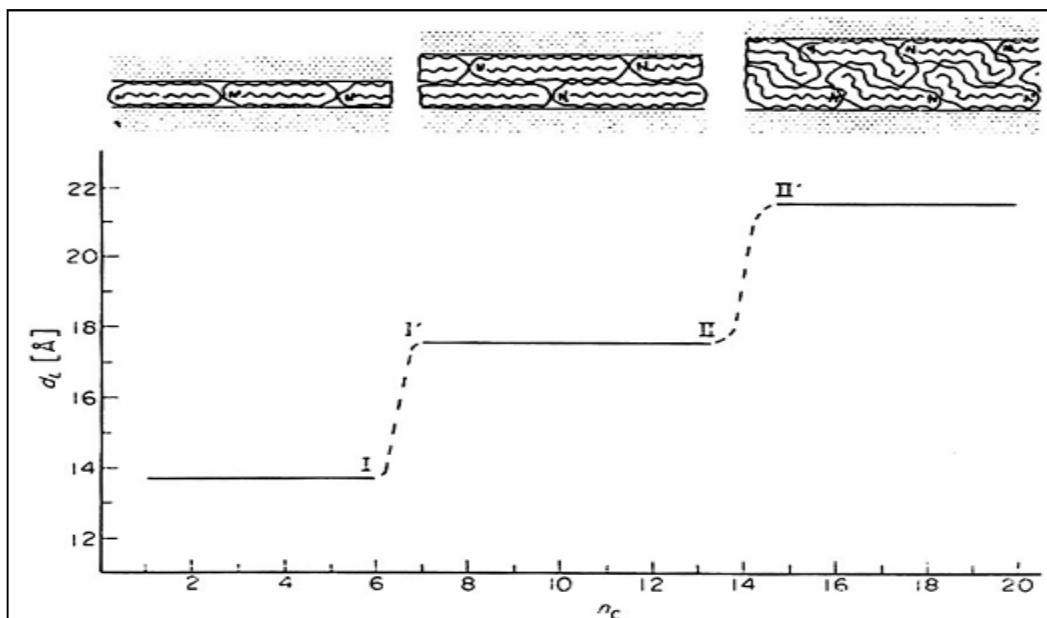


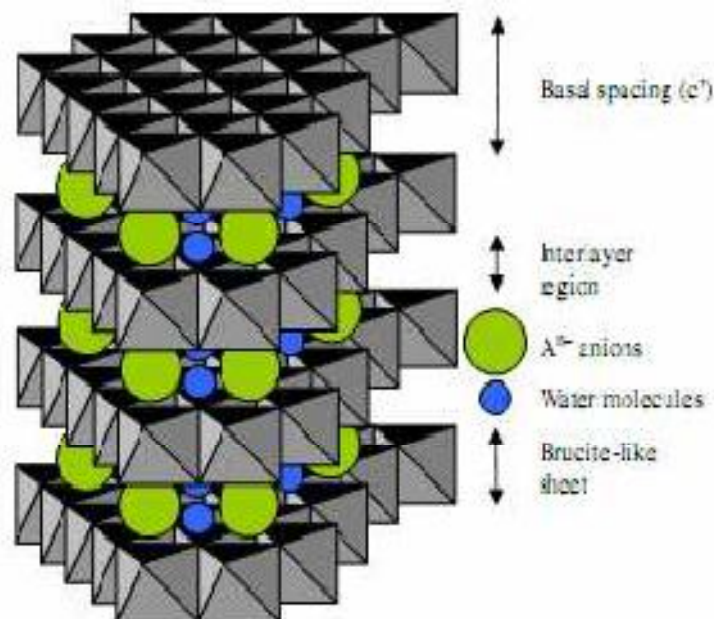
Figure I-5 : Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (n_c) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets.⁽²⁶⁾

I.2. Les argiles anioniques :

Dans les dernières années, les LDHs ont l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines. C'est pourquoi les efforts de recherche ont élargi notre compréhension de la préparation et de la caractérisation des LDHs. ⁽²⁷⁾

I.2.1. Description structurale :

Les LDHs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalent. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électronéutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille. La structure et l'unité octaédrique sont montrées sur la figure (I.6). ⁽²⁸⁾



Unité octaédrique

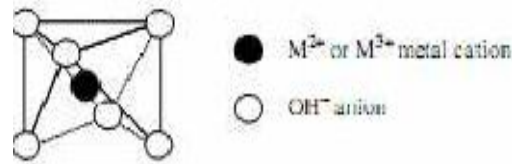
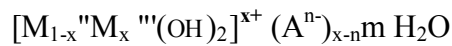


Figure I-6 : Représentation schématique d'une structure des LDHs.

La formule générale est représentée par : ⁽²⁹⁾



Ou :

M^{II} : est le cation divalent (Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺,.....)

M^{III} : est le cation trivalent (Al, Fe,)

Aⁿ⁻ : est l'anion intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire (Cl⁻, CO₃²⁻, MO²⁻ et les anions organiques), l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant :



Donc les anions carbonate sont les plus difficiles à échanger. ⁽³¹⁾n

: la charge de l'anion intercalé.

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$

La valeur comprise entre $(0.2 < x < 0.33)$. ⁽³²⁾

m : nombre des molécules d'eau avec $m = 1 - 3/x$

La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport

$R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$ varie également entre 1 à 5. Pour Mg-Al-LDH ce rapport varie de (1.7 à 4) c'est à

dire du taux de distribution x ($x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ soit $x = 1 / (1 + R)$). ⁽³³⁾

I.2.2. Méthodes de synthèse :

Les argiles anioniques peuvent être synthétisées par diverses techniques. Parmi lesquelles trois sont essentielles et sont résumées sur la figure (I.7). ⁽³⁴⁾

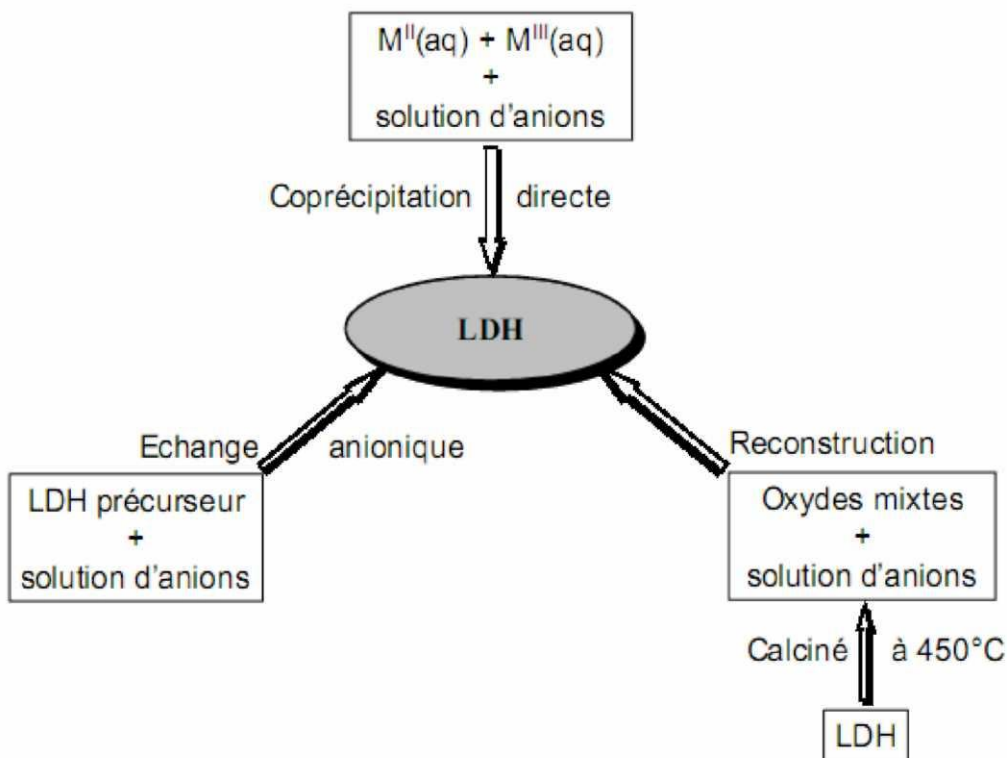


Figure I-7 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des LDHs.⁽³⁵⁾

La plus simple est la méthode de coprécipitation (Précipitation à pH constant): c'est la méthode la plus utilisée, indique que tous les cations de la solution de sels précipite simultanément sous pH, agitation et rapport M^{II}/M^{III} contrôlé par l'ajout d'une espèce basique.⁽³⁶⁾ Il y a aussi la précipitation à pH variable.⁽³⁷⁾

Les LDHs peuvent être aussi préparés par la méthode d'échange anionique. Cette méthode est utile quand la méthode de coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercalés sont instables. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés.⁽³⁸⁾

Une autre méthode de produire les LDH_s est la méthode de reconstruction/réhydratation : les LDHs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire des LDHs », cette propriété est bien connue dans le cas des LDHs_{Mg-Al} et Zn-Al^(39,40). De plus, les anions inclus n'ont pas besoin d'être les mêmes espèces qui sont présentes dans les LDH_s non calcinés.⁽⁴¹⁾

I.2.3. Propriétés des LDHs :

Plusieurs propriétés caractérisent les LDHs parmi lesquelles :

I.2.3-a) La capacité d'échange anionique (CEA) :

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CE^(42,43). Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g.

I.2.3-b) la surface spécifique :

La surface spécifique des LDHs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g.^(44,45)

I.3. L'application des argiles :

Les deux types d'argiles trouvent une variété d'application :^(46, 47)

Les argiles cationiques sont utilisées comme support pour les catalyseurs photoactifs, d'un autre côté les argiles modifiées sont utilisées comme adsorbants ou comme tamis moléculaires.

Les argiles anioniques synthétisées après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés (Figure I.8) :

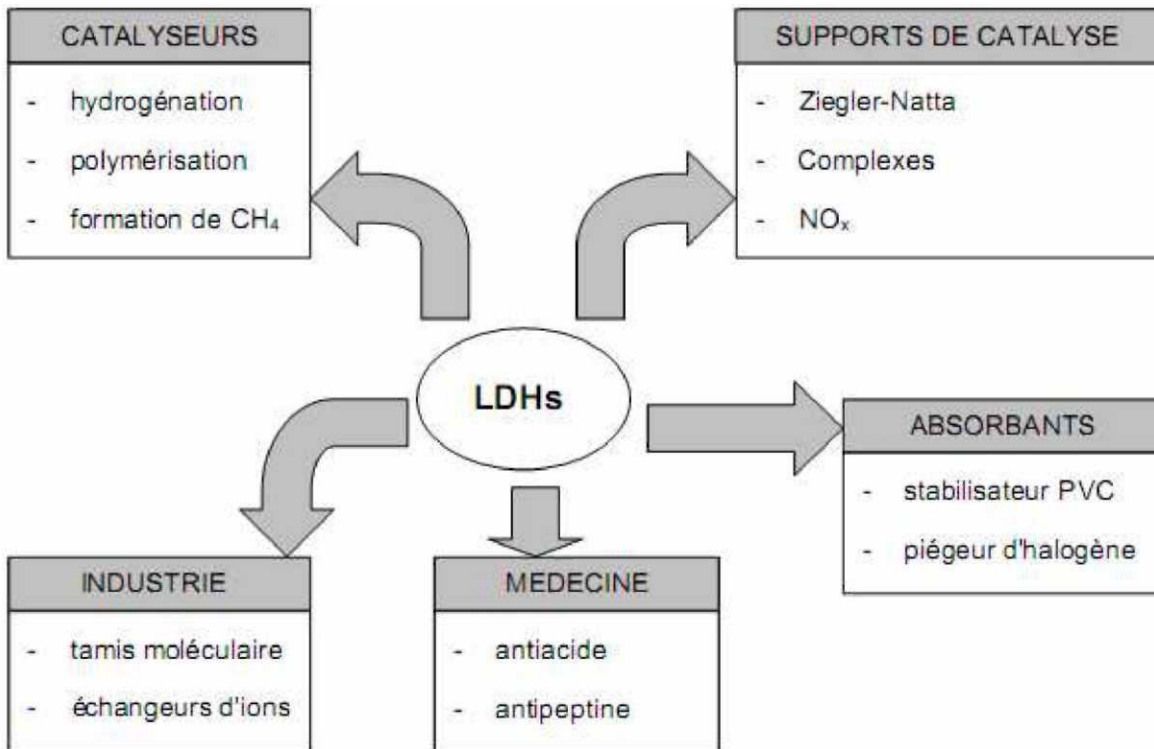


Figure I-8 : Schéma montrant les différents domaines d'applications des LDHs. ^(48,49,50)

Les LDHs calcinés présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques comme la déshydratation, la dismutation et l'alkylation. Les LDHs possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Des réactions d'oxydoréduction ont été réalisées en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires en modifiant l'espace interlamellaire par introduction d'anion contenant des métaux susceptibles de subir des réactions d'oxydoréduction. Le domaine de la médecine s'intéresse aussi aux LDHs pour l'application comme antiseptique. Plus récemment, les LDHs ont été utilisés pour des fins environnementales comme adsorbants.

Références bibliographiques du chapitre I

- [I] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [2] Pascal Gossart, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles, thèse doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille (2001).
- [3] Y. You, H. Zhao, George F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [4] A. Khenifi, B. Zohra, B. Kahina, H. Houari, D. Zoubir, Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chem. Eng. J.* (2008).
- [5] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology* 33 (2003) 1-10.
- [6] A. Safa Özcan and Adnan Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [7] J. Inacio, Etude des interactions pesticides/argiles Anioniques' thèse doctorat, université Blaise Pascal (2001).
- [8] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [9] S. Cailler, S. Henin, M. Pautureau, *Minéralogie des argiles, 1. structure et propriétés physico-chimique, 2^{ème} édition, (1982). P11*
- [10] Daniel Tessier, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, (1984). P33-34
- [II] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1-10.
- [12] Hélène Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse doctorat, université de Bourgogne (2000).

- [13] NevilaJozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).
- [14] S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2^{ème} édition, (1982). P 11,29.
- [15] AdelBenchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).
- [16] Mokhtar Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).
- [17] Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost , Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed /p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, SpectrochimicaActa Part A (2007).
- [18] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedralsmectites and hectorite, SpectrochimicaActa Part A 54 (1998) 1397-1406.
- [19] J. Madejova, B. Arvaiova, P. Komadel, FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu₂, Cd₂, and Li- montmorillonites. SpectrochimicaActa Part A 55 (1999) 2467-2476.
- [20] T. Grzybek, Layered clays as SCR deNO_x catalysts, Catalysis Today 119 (2007) 125-13.
- [21] Véronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [22] Koffi.Léon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges (2006).
- [23] NadjetLahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [24] G. Akçay, M. Akçay, K. Yurdakoç, The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296 (2006) 428-433.

- [25] Q. Hu, Z. Xu, Sh. Qiao, F. Haghseresht, Michael Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll and Interface Sci.* 308 (2007) 191-199.
- [26] Loic Le Pluart; Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, thèse de doctorat, université de Lyon (2002).
- [27] Jérôme Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE, thèse doctorat, Ecole Polytechnique (2004).
- [28] Z. Dali, Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295-1300.
- [29] B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R. V. Jasra, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273-278.
- [30] J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176-181.
- [31] Sarah Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).
- [32] Y. X. Z. Ding, H. He, R. Frost, Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *J. Coll and Interface Sci* 277 (2004) 116-120.
- [33] M. WiboonLertwimolnun, Réalisation de nanocomposites de polypropylène/argile par extrusion bivis, thèse doctorat, école des mines de Paris, (2006).
- [34] Boucard.Sylvain, développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, thèse doctorat, université de Lyon, (2004).
- [35] Christophe Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, thèse de doctorat, université de BORDEAUX I, (2001).

- [36] M. J. Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, *J. Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 487-492.
- [37] Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Coll and Interface Sci.* 301 (2006) 19-26.
- [38] K. Goha, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water res.* (2007).
- [39] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [40] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhub, Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 913-918.
- [41] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, C. Shivakumara, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1028-1039.
- [42] Sh-L Wang, P-Ch Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* (2006).
- [43] Loubna Arab, Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [44] Samra Amamra, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules, thèse magister, université FA Sétif (2009).
- [45] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuanb, H. He, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *J. Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.

- [46] A. Seron, F. Delorme, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007).
- [47] Houcine Barhoumi, Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse, thèse doctorat, université Lyon (France) (2006).
- [48] L. P. Cardoso, J. B. Valim, Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH, *J. Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 987-993.
- [49] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution, *J. of Hazardous Materials B125* (2005) 89-95.
- [50] Marie-José Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates lamellaires, thèse doctorat, université d'Ottawa (Canada) (1999).

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des argiles

II.1.Méthodes de caractérisation :

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été combinées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace inter lamellaire.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractérisées nos échantillons sont : la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET), l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie $Cu K_{\alpha}$) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).

Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de *Bragg*:

$$\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (II-1)$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance interreticulaire entre les plans diffractants.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X.^(1,2)

II.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de *marque PERKINELMER PYE UNICAM.SP3-300* piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} .

L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille. ⁽³⁾

II.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermo pondérale des argiles étudiées, c'est à dire la courbe donnant la perte du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis. Une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. ^(4, 5)

II.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains. ⁽⁶⁾

II.1.6. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

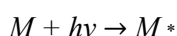
Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

a. L'absorption d'un rayonnement :

En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétique. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule.

Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité.

L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court (10^{-6} - 10^{-9} s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation :



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation du faisceaux : la transmittance et l'absorbance.

b. La transmittance (T) :

Est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon

$$T = I / I_0 \text{ (loi de Lambert) } \dots\dots\dots \text{(II-2)}$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I_0).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

c. L'absorption (A) :

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$A = \log(I / I_0) = -\log(T) \text{ (loi de Beer) } \dots\dots\dots (II-3)$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative.

Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration

d. Loi de Beer Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda_i} \cdot l \cdot C_i \dots\dots\dots (II-4)$$

Où

A : désigne l'absorbance (sans unité) ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

ϵ_{λ} : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ;

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ_{λ} est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

e. La mesure d'absorbance :

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ; ^(7, 8)

II.2. Mesures texturales :

La connaissance de la surface spécifique, présente une grande importance en physicochimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux.

II.2.1. Méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) :

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondant aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P_0 < 0.35$ ^(9, 10)

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(\text{II-5})$$

Avec :

V (cm^3/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative P/P_0 .

V_m (cm^3/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : La constante *BET* qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \times T}\right) \dots\dots\dots (II-6)$$

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right).$$

A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « o » de la droite *BET* on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$C = \frac{o+p}{o}, V_m = \frac{1}{o+p} \dots\dots\dots (II-7)$$

La surface *BET* est calculée à partir de V_m par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M} \dots\dots\dots (II-8)$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g),

N_A : Constante (nombre d'Avogadro)

a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 (0.1627 nm /molécule d'azote),

m : La masse de l'échantillon (**g**) et V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN (22414cm /mole).

II.3. Synthèses et caractérisations physico-chimiques des hydroxydes Doubles lamellaires

II.3.1 *Protocole de synthèse des LDHs*

La synthèse des hydrotalcites dont les rapports molaires sont ($Mg/Al=2$ et $Mg/Al=3$) a été réalisée par la méthode de co-précipitation d'une solution de sel de Mg^{2+} et d' Al^{3+} et une solution basique de $NaOH$ et Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen You, Hongting Zhao, George F.Vance, (2002)[1]. A 500ml d'une solution de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (99%, SIGMA ALDRICH) et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (99%, ALDRICH), on ajoute une solution de $NaOH$ (2M, 99%, RECTAPUR) et de Na_2CO_3 (1M, 99.8%, BIOCHEM) dissous dans l'eau distillée, l'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à ($T = 25^\circ C$, $pH=10 \pm 0.05$). Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu de flacon (produit blanc amorphe) a été chauffé à $65^\circ C$ sous agitation dans le bain durant 18 heures. Par la suite le précipité a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorures et le contenu en sodium. Après purification le produit a été séché à $65^\circ C$ /3 jours et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène [1]. Les produits finaux (avant et après calcination à $450^\circ C$ pendant 4 heures ont été caractérisé par différentes techniques (MEB, DRX, IRTF, ATG et BET).

II.3.2 Les techniques de caractérisation

Dans notre travail, les propriétés texturales et structurales de nos échantillons ont été déterminées par les techniques physico-chimiques suivantes :

- L'analyse chimique (MEB).
- La diffraction par rayons X (DRX).
- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).
- L'analyse thermogravimétrie (ATG).
- La technique de mesure de la surface spécifique (BET).

II.4 Application sur les Méthodes de caractérisations:

II.4.1 Résultats et discussions:

.Exemple sur la Méthode BET

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K des échantillons ⁽¹¹⁾ sont présentés sur les figures (II-1, II-2, II-3).

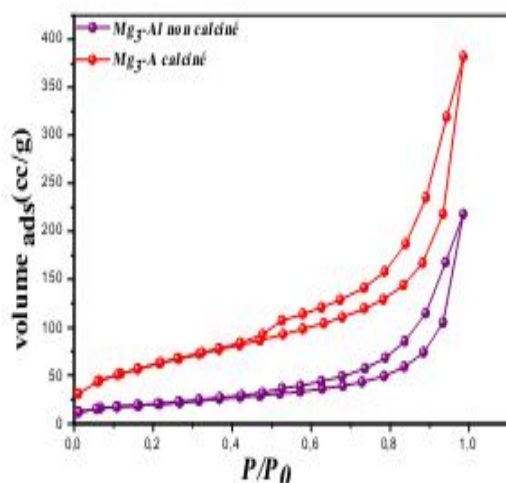


Figure (II-1): Isotherme d'adsorption et désorption de N₂ sur la phase Mg/Al=3 calcinée et non calcinée.

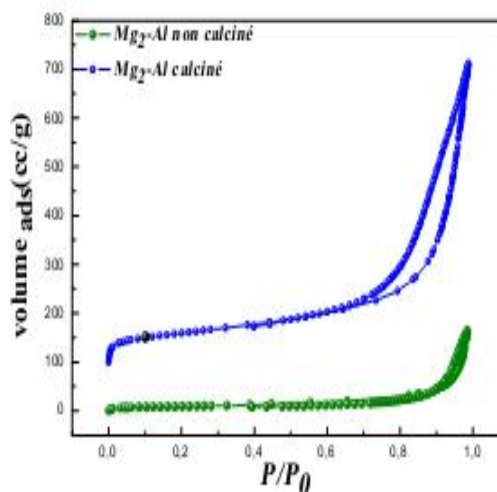


Figure (II-2): Isotherme d'adsorption et désorption de N₂ sur la phase Mg/Al=2 calcinée et non

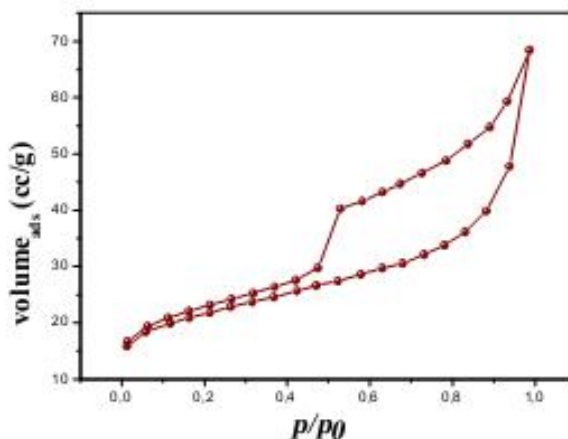
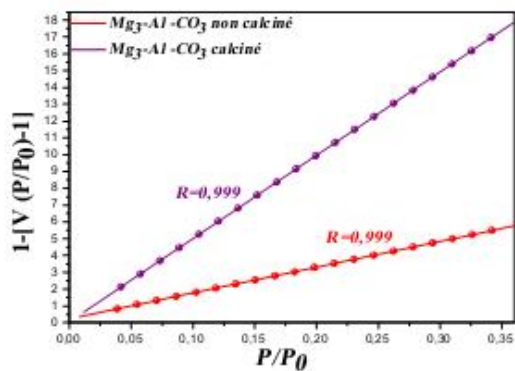
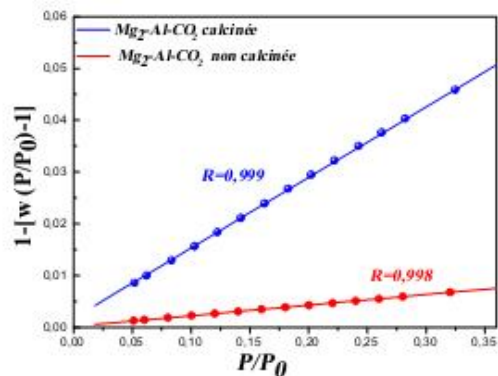


Figure (II-3): Isotherme d'adsorption et désorption de N₂ sur la montmorillonite sodique.

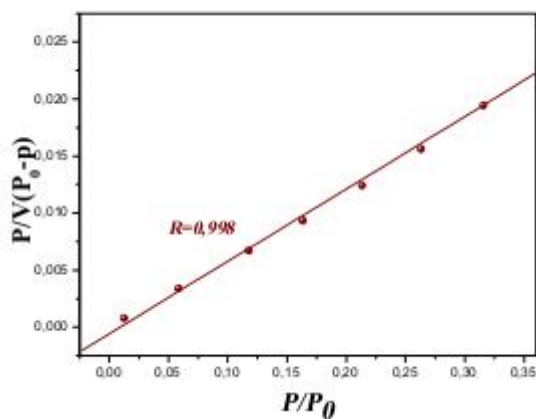
Les surfaces BET de nos échantillons ont été calculées à partir de l'équation qui donne l'évolution de la fonction $P/V(p_0-p)$ en fonction de la pression relative P/P_0 les résultats obtenus sont présentés sur les figures (II-4, II-5, II-6).



Figure(II-4): Méthode BET pour la phase Mg_3Al-CO_3 calcinée et non calcinée.



Figure(II-5): Méthode BET pour la phase Mg_2Al-CO_3 calcinée et non calcinée.



Figure(II-6): Méthode BET pour la phase montmorillonite -Na.

Références du chapitre II

- [1] Hélène Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse doctorat, université de Bourgogne (2000).
- [2] Nevila Jozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).
- [3] S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2^{ème} édition, (1982). P 11,29.
- [4] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur - Strasbourg (2006).
- [5] Mokhtar Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).
- [6] Q. Zhou, Y. Xi, H. He, R. L. Frost , Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed /p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water, Spectrochimica Acta Part A (2007).
- [7] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 1397-1406.
- [8] J. Madejova, B. Arvaiova, P. Komadel, FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu₂, Cd₂, and Li- montmorillonites. Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 2467-2476.
- [9]: B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan; Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system-intercalation and in vitro release of fenbufen; Applied Clay Science 27(2004) 199-207.
- [10]: V. Ambrogi, G. Fadrella, G. Grandolini, M. Nocchetti, L. Periol; effect of hydrotalcitelike compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs; pharmaceutical science 92 (2003) 1407-1418.
- [11]: Z. Radojevi, A. Mitrovi; Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism; the European Ceramic Society 27 (2007) 1691-1695.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce présent travail nous présentant une étude bibliographique sur les différents types des argiles (cationiques et anioniques) en spécification les hydroxydes doubles lamellaires de type Mg/Al. Cette étude montre que ce type d'argile a des propriétés excellent pour l'élimination des polluants de différentes natures (minérales et organiques) qui contaminent des eaux.

Pour mieux comprendre les propriétés structurales et texturales l'étude est complété par présentation des différents techniques de caractérisation (IR, RX, BET et UV-visible).

Résumé:

L'usage des composés organiques synthétisés pour, l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la contamination du sol, de l'air et de l'eau. Pour éliminer la toxicité des composés, nous avons utilisé l'adsorption de ces derniers sur les argiles cationiques et anioniques échangées modifiées et traitées. Ces argiles ont été synthétisées, puis caractérisées par différentes techniques : DRX, IRTF, BET, ATG et MEB. Analyse par des méthodes différentes nous permet de confirmer leur capacité à adsorption

Mots clés: polluants organiques, argile organophile, HDLs, adsorption.

الملخص:

استعمال المركبات العضوية في الصناعة والزراعة والصناعة الدوائية يعتبر المصدر الرئيسي لتلوث التربة و الهواء والملوثات السامة تعتبر اكبر المشكلات بالبيئة للقضاء على هذه المركبات السامة قمنا باد مصاص هذه الاخيرة على الغضار الكاتيوني و الانبوني .هذه الطين حضرت وحددت خصائصها بواسطة عدة طرق (الاشعة السينية , الاشعة تحت الحمراء الخ) حيث بينت قدرتها على الادمصاص

تحليل نتائج الادمصاص وضع النموذج النظام الزائف الثاني يعتبر الافضل لتحليل النتائج

الكلمات المفتاحية: الملوثات العضوية , , الغضار المتبادل, الغضار الأيوني , الادمصاص