



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



UNIVERSITE D'EL-OUED

N° d'ordre :

Série :

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

OPTION : Raffinage

Présenté par :

GUERAIFA SOUMEIA & ZAGDI HALIMA

THÈME

**Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires
de type $Mg_3-Al-CO_3$ modifiée par D2EHPA**

Soutenu le : / /2013

Devant le jury :

Président : M^r A.S BOUGHEZAL

chargé de cours U .EL-OUED

Examineur : M^r I. BOUDOUH

chargé de cours U .EL-OUED

Examineur : M^{lle} N. LAMI

chargé de cours U .EL-OUED

Encadreur : M^r N.D ROUAHNA

chargé de cours U .EL-OUED

Promotion 2013

Sommaire

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Introduction générale.....	1

Chapitre 1

Etude Bibliographique

I.1 Introduction	3
I.2 Classification d'argiles	3
I.2.1 Les argiles cationiques.....	3
I.2.2. Caractéristiques physiques d'argiles cationique.....	4
I.2.2.1 La capacité d'échange cationique.....	4
I.2.2.2 La surface spécifique.....	4
I.2 .3 Les argiles anioniques	5
I.2.3.1 Description structurale	5
I. 2.3.2 Le feuillet : (nature de M^{II} et M^{III})	8
I. 2.3.3 L'espace inter feuillet	8

I.2.3.4 Propriétés caractéristiques des HDLs	10
A)- la capacité d'échange anionique (CEA)	10
B)- La surface spécifique.....	11
I.3 Méthodes de Synthèses	12
I.3.1 Co précipitation	12
I.3.2 Méthode reconstruction.....	13
.....	14
I.4 Applications des Hydroxydes doubles	14
I.5 Caractéristiques de l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique	15
Aperçu sur L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2HPA)	15
I.5 .1 Propriétés physico-chimiques du D2EHPA	16
I.5.2 Modification organophile des argiles	17
Références bibliographiques du chapitre I.....	18

Chapitre II

Partie Expérimental

II.1 Préparation des argiles anioniques :	20
II.1.1 $Mg_3-Al-CO_3^{-2}$:	20

II.1.2Traitement des échantillons préparés (organophilisation) :.....21

1-Préparation de l’hydrotalciteorganophile :.....21

2-Préparation de l’hydrotalciteorganophile et Éthanol :.....22

II-2 Technique de caractérisation des HDLs :24

I-2- 1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....24

II-2-2- Diffraction des rayons X24

II-2-3 Mesures texturales (méthode Brunaue , Emmet et Teller) :.....25

References bibliographiques27

Chapitre III

Résultats et discussion

Résultats et discussion.....28

I-2- 1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....28

II-2-2- Diffraction des rayons X31

III-3 Analyses texturalMéthode BET..... .36

II-4 L’effet d’éthanol.....39

Références bibliographiques du chapitre III.....40

Conclusion générale.....43

Liste des figures

Chapitre I

- Fig. I -1** Types de structure de feuillets des argiles3
- Fig. I-2** : Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.....6
- Fig. I-3** : Schématisation de la structure d'une phase LDH.....8
- Fig. I-4** : Méthodes usuelles de synthèse des LDH.....10
- Fig. I-5** : Domaines d'application des HDL14
- Fig. I-6:** Structure dimérique du D2EHPA17

Chapitre II

- Fig. II-1** : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase Mg_3/Al23
- Fig. II-2:** Principe de la diffraction des rayons X.....25

Chapitre III

- Fig. III-1** : spectres infrarouges de la phase Mg_3/Al (A) non calcinée, (B) calcinée.28
- Fig. III- 2:** Spectre infrarouge de D2EHPA.....30
- Fig. III-3:** Spectre infrarouge de la phase Mg_3/Al calciné après l'adsorption de D2EHPA.....31
- Fig. III-4:** Diagrammes de diffraction des rayons X de $Mg/Al=3$ non calciné.....32

Fig. III-5: Diagramme de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 calciné.....	33
Fig. III-6: Isotherme d'adsorption et désorption de N ₂ sur la phase Mg/Al=3 calcinée et non calcinée.	38
Fig. III-7: Méthode BET pour la phase Mg ₃ /Al calcinée et non calcinée.....	40
Fig. III-8: Spectre infrarouge de la phase Mg ₃ /Al calciné et non calcinée après l'adsorption de D2EHPA et l'éthanol.....	41

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: principaux groupes de minéraux argileux ;composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques.....10

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.....16

Chapitre III

Tableau III-1: Distances inter lamellaires de la phase Mg₃/Al non calcinée et calcinée.....35

Tableau III-2: Distances inter lamellaires et le nombre des feuillets des phases Mg₃/Al non calcinées.....;.....37

Tableau III-3:données expérimentales de surface des échantillons étudiés40

Tableau III-4:Résultats d'effet d'éthanol des échantillons étudiés.41

INTRODUCTION GENERALE

les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des tensioactifs cationiques, désignées par complexes organo-argileux, qui ont été étudiées. Ces complexes sont constitués d'un minéral argileux et d'un tensioactif organique. Bien qu'ils ont manifesté des affinités vis-à-vis de certains contaminants organiques, ils se sont avérés néanmoins thermiquement instables. [1]

L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de l'hydrotalcite en intercalant de D2EHPA dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile au matériau.

L'objectif de cette étude est de synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg/Al dont le rapport est 3 et de le tester pour adsorption de D2EHPA largement utilisé pour élimination polluants par extraction.

Après l'introduction générale, dans le premier chapitre, nous présenterons la partie bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires, de leur méthodes de synthèses et sur le polluant D2EHPA. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le protocole de synthèse et les différentes techniques de caractérisations (IFTR, DRX et

BET). Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats et leurs discussions.

Puis, nous terminerons ce travail par une conclusion générale

Chapitre I. Etude bibliographique

Introduction

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'application.

I.2 Classification d'argiles

I.2 .1 Les argiles cationiques

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 inter foliaires ; [2,3].

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. [4].

- La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllo silicates 2 :1. Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). [2]. Les phyllo silicates se divisent en trois grandes familles : [5] selon la structure des feuillets trois types ont été présentés **Figure I-1** :

- **Feuillets à deux couches** : c'est la structure de feuillets la plus simple, formée par la superposition de deux couches, une tétraédrique (notée T) et l'autre octaédrique (notée O) à

base de Al-OH. Ce type correspond aux kaolinites. Cette structure de feuillets est aussi dite 1/1 ou T-O.

- **Feuillets à trois couches (2/1 ou T-O-T) :** cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une octaédrique. La couche octaédrique aura une composition différente selon les argiles. Elle sera à base de Al-OH dans le cas des illites et smectites-montmorillonites, et à base de Mg-OH dans le cas des vermiculites.

- **Feuillets à quatre couches (2/1/1 ou T-O-T-O) :** un quatrième feuillet à base de Al-OH ou Mg-OH s'ajoute aux trois feuillets du type précédent. Ce type correspond aux chlorites. [6].

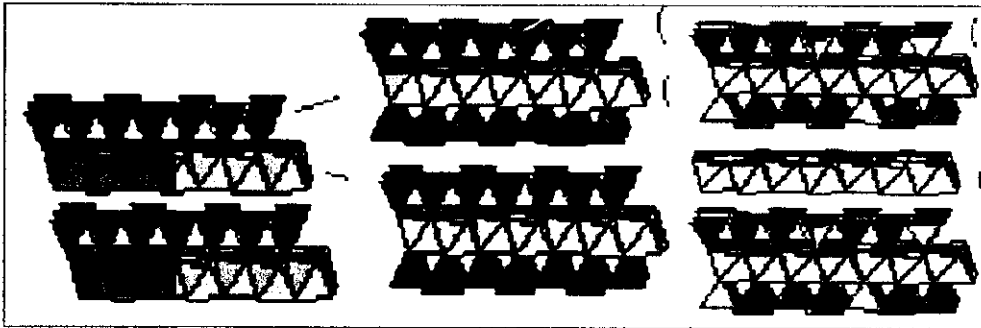


Fig. I -1: structure de feuillets des argiles[6].

I.2.2. propriétés physiques des argiles cationiques

I.2.2.1 La capacité d'échange cationique(CEC)

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est

considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace inter foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations inter foliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations inter foliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium inter foliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange .

1.2.2.2 La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [7].

1.2 .3 Les argiles anioniques

1.2.3.1 Description structurale

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau [8]. sont également présentes dans les inter feuillets La figure I-2 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire [9].

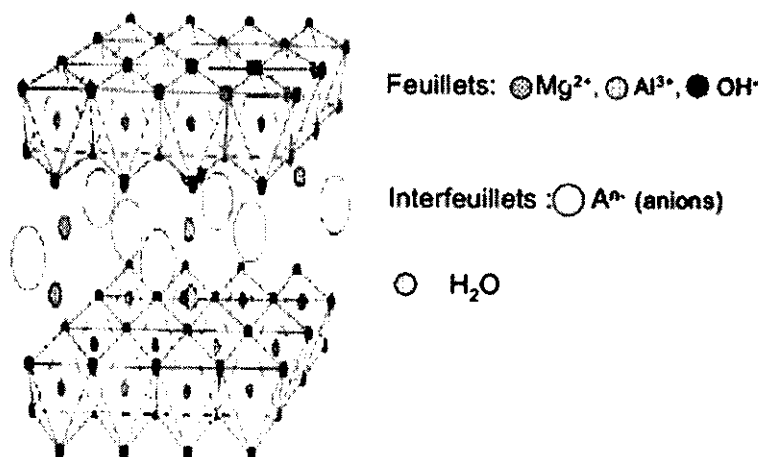


Fig. I-2 : Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire [9].

La cohésion entre les feuillets et les inter-feuillets met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau. Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux inter-feuillets une structure désordonnée [10]. Les groupes hydroxyles adjacents aux cations trivalents sont très polarisés et interagissent de manière forte avec les anions dans les inter-feuillets ; cette forte interaction est vraisemblablement à l'origine des capacités de gonflement limitées des hydroxydes doubles lamellaires.

La nature et les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets mais aussi la nature des anions intercalés dans les inter-feuillets sont modifiables ce qui conduit à une grande diversité d'hydroxydes doubles lamellaires ayant la formule générale : $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [x/n A^{n-}, yH_2O]^{x-}$ dans laquelle $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ donne la composition du feuillet et $[x/n A^{n-}, yH_2O]^{x-}$ celle de l'inter-feuillet.

M-N-A : est un hydroxyde double lamellaire .

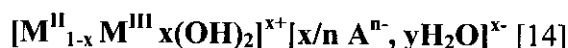
M^{II} et M^{III} comme : cations métalliques .

A comme : anion intercalé . [11]

Il a été montré que les cations :

- métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

dont le rayon ionique est proche de celui de Mg^{2+} peuvent facilement se substituer à ceux-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plans [12] ; ces cations sont de ce fait trouvés couramment dans les hydroxydes doubles lamellaires. Les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 [13] dans la formule générale :



Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate , nitrate , chlorure , anions organiques , complexes anioniques , oxo-anions , biomolécules [11]. . La substitution partielle des cations trivalents M aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $Y = \frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}}$. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace inter feuillet, conjointement à des molécules d'eau. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

I. 2.3.2 Le feuillet : (nature de M^{II} et M^{III}) :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés.

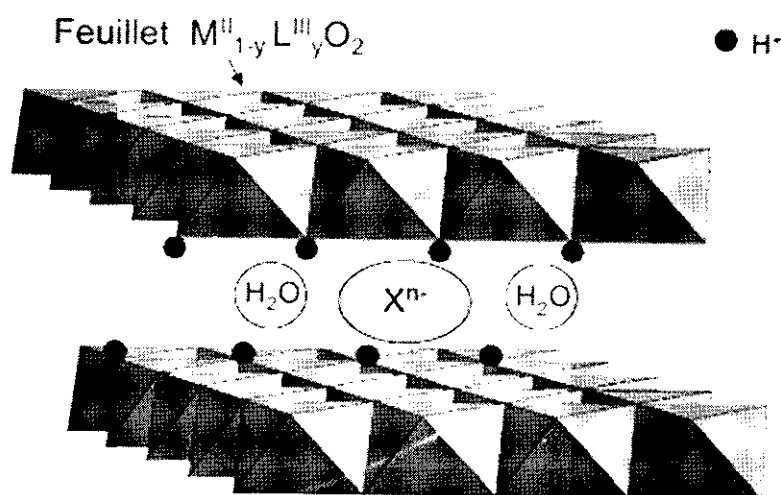


Fig. I-3 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL[15]

I. 2.3.3 L'espace inter feuillet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis. [16,17]

L'espace inter feuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter feuillet .[18]

- anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)_2^-$...
- cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

Tableau I-1: principaux groupes de minéraux argileux ;composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques[19] :

Minéral	Composition chimique	a(nm)	c(nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3054	2.281	3R
Manasseite	$Mn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjogrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3113	1.561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	2.34	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3081	2.305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0.312	3.75	3R

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H ; répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R ; répétition de trois couches) [19]

I.2.3.4 Propriétés caractéristiques des HDLs :

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

A)- la capacité d'échange anionique (CEA) :

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CE . 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 2-5mmole/g.

B)- La surface spécifique:

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. 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), mais cette méthode ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. La surface spécifique des HDLs est un paramètre très important, elle est égale 50-80 m²/g pour les hydrotalcites non calcinées. Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées. [5]

I.3 Méthodes de Synthèse :

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires : la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le pré-tendu, la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [20]. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

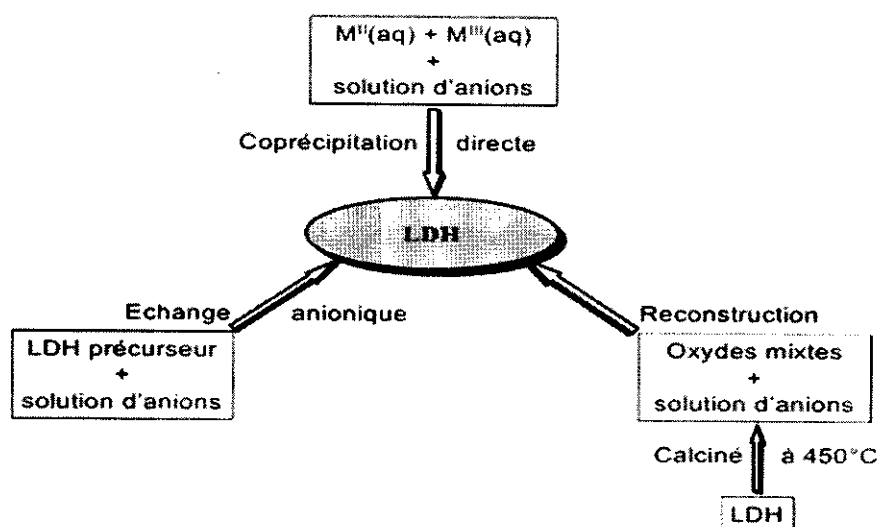


Fig. I-4 : Méthodes usuelles de synthèse des HDLs (d'après Carlino) [23]

I.3.1 Co précipitation :

la coprécipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce. Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé.

Une solution basique (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la coprécipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDL tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation. [19]

I.3.2 Méthode reconstruction:

Les HDLs 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 façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDLs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination [21].

1.3.3 Echange anionique :

On utilise ici une des principales propriétés des HDLs. La réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement [21].

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, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [22].

1.4 Applications des Hydroxydes doubles lamellaires :

Les HDL, ou bien leur produit de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles (Fig.5) :

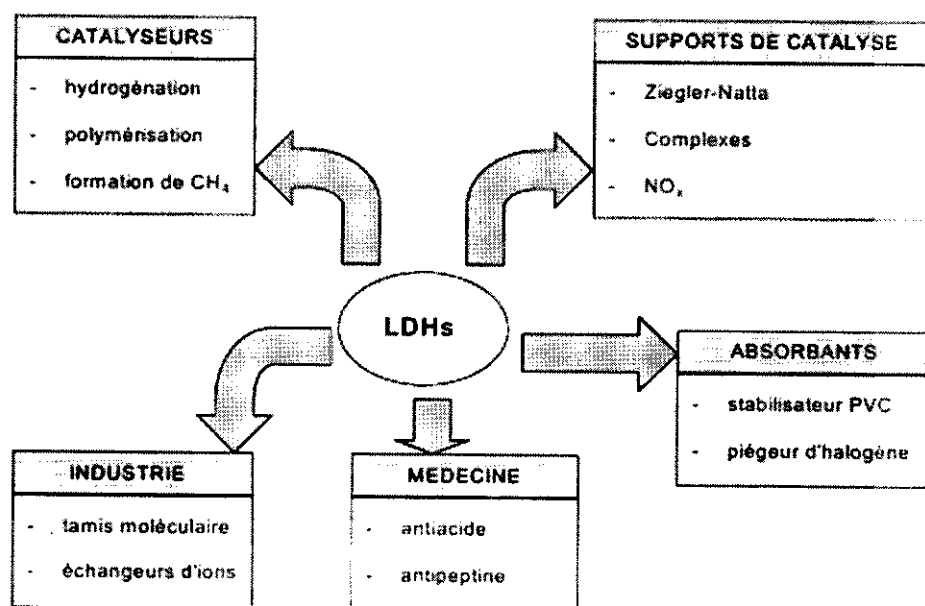


Fig. I-5 : Domaines d'application des HDL [21].

Les composés utilisés en catalyse sont issus des HDL calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes:

- basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- non stœchiométrie de phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ. Cet écart à la stœchiométrie est dû à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}M^{III}_2O_4$.

- formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifiques généralement plus élevée que ceux préparés par voie céramique directe.
- la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler. [21].

Aperçu sur L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2HPA) :

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme : huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extraquant...etc.

Les composés organophosphorés attractants présentent une grande stabilité thermique [6]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexations.

I.5 Caractéristiques de l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique

I.5.1 Propriétés physico-chimiques du D2EHPA

L'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) est un produit commercial pur. C'est un liquide visqueux transparent et incolore. D'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.43
masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	$34.88 \pm 0.5 \cdot 10^{-24}$
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ($\cong 60^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ($70\text{-}80^\circ\text{C}$), la décomposition devient plus rapide.

Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

Il est pur à 95% et contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique mono éthylhexyl (D2EHPA) (figure I-6), l'alcool 2-éthylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

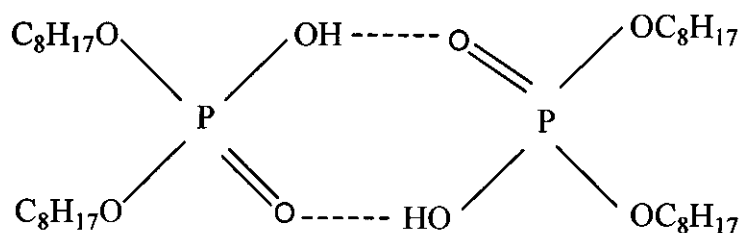


Fig. I-6: Structure dimérique du D2EHPA [6]

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application seule d'organophosphoré commercialisé, l'acide di-2-éthyl hexylphosphorique (D2EHPA)[6] .

1.5.2 Modification organophile des argiles :

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend l'hydrotalcite 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 anionique [5].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] O. BOURAS; propriétés adsorbants d'argiles potées organophile :synthèse et caractérisation docteur de l'universitaire de LIMOGES p15,16(2003)
- [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, 2ème édition, P 11,29. (1982).
- [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]F. Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols.p11,15,19 (2010)
- [6]F. GHEBGHOUB, Effet de diluants sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique p47,48(2008)
- [7] F. Melle ASSASSI; Synthèses et caractérisations des nano composites poly pyrrole /montmorillonites organomodifier a stabilité thermique améliorée ; P12(2010).
- [8] J. Raba, S. Li, H. A. Mottola, Anal. Chim. Acta, 300, 299-305.(1995)
- [9] H. Ohnuki, T. Saiki, A. Kusakari, M. Ichihara, M. Izumi, Thin Solid Films, 516,8860-8864. (2008)
- [10] Richard Nyquist, Ronald O. Kagel,“ Infrared Spectra of Inorganic Compounds”, Academic Press, New York and London(1971)

- [11] D. Shan, M. Zhu, H. Xue, S. Cosnier, *Biosensors and Bioelectronics* 22 ,1612-1617.(2007)
- [12] H. Barhoumi, A. Maaref, M. Rammah, C. Martelet, N. Jaffrezic, C. Mousty, S. Vial, C. Forano, *Materials Science and Engineering: C*, 26, 328-333. (2006)
- [13] E.H. Yu, K. Sundmacher, trans *Ichem E*, Part B, *Process Safety and Environmental Protection*, 85, 489-493. , (2007)
- [14] S. Cosnier, C. Mousty, C. Gondran, A. Lepellec, *Materials Science and Engineering C*, 26,442-447. (2006)
- [15] I. BEN ASSAKER; synthèse électrochimique de films d'hydroxyde doubles lamellaires - application aux biocapteur(docteur en chimie) (2009)
- [16] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys. Chem. Solids*, 57,1043. (1996)
- [17] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 ,1835. (1998)
- [18] V. Rives and M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*, 18,1 61. (1999)
- [19] R. Noureddine Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃. Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium magister génie de procédés Setif P10,(2008)
- [20] C. M. Halliwell, E. Simon, C. S. Toh, P. N. Bartlett, A. E.G. Cass, *Analytica Chimica Acta* 453, 191-200. (2002)
- [21] C. VAYSSE. Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés(2001)
- [22] C. L. Lin, C. L. Shih, L. K. Chau, *Analytical Chemistry*, 79, 3757-3763.(2007)
- [23] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98 ,73. (1997)

Chapitre II :Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dont le rapport molaire des métaux trivalent et divalent égal a 3 et les méthodes physicochimiques de caractérisation.[1]

II.1 Préparation des argiles anioniques :

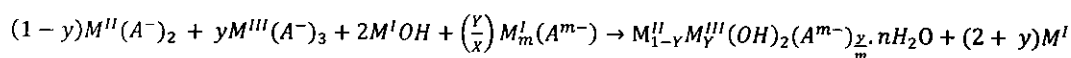
II.1.1 $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3^{-2}$:

Les LDHs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la coprécipitation de deux sels de Mg^{2+} et Al^{3+} et d'une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode décrite dans la littérature. [2]

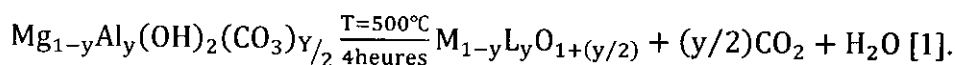
Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés est réalisée à pH constant égale à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés.[2]

400 ml d'une solution de $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, ALDRICH) et de $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97.0%, BIOCHEM) Le total des métaux (1M) est ajoutée une solution basique contenant de NaOH (2M, 99.0%, RECTAPUR) et de Na_2CO_3 (1M, 99.5%, ALDRICH) [1]. L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6h à température ambiante et à (pH=10). Le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) est mis dans un bain marie à 65°C sous agitation pendant 18 h pour avoir une meilleure cristallisation [2].

Enfin, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification, l'échantillon a été séché à 65°C/24 heure, et finalement broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 4h pour améliorer les propriétés structurales et les propriétés d'échanges anioniques, de l'aire spécifique et de volume poreux selon l'équation suivante :



II.1.2 Traitement des échantillons préparés (organophilisation) :

Les argiles sont des charges minérales qui se présentent naturellement sous forme de feuillets hydrophiles. Afin de les rendre compatibles avec les milieux organiques, il est vivement recommandé de les faire réagir avec D2EHPA en milieu acide pour que ces argiles deviennent organophiles. Pour une meilleure fixation du polluant organique, la modification d'échantillon préparé précédemment se fait selon les étapes suivantes :

1-Préparation de l'hydrotalcite organophile :

On introduit dans un erlen d'un 50 ml, 1,6 ml de D2EHPA 3,123M) Le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'à 50 ml, cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange anionique(65°C), sous une agitation durent 3h.

L'hydrotalcite Mg_3/Al calciné est ajoutée à une solution du polluant D2EHPA (0,1M) pour un Rapport(solide = 0,5g/ solution 50ml) . Le mélange a $pH = 6$, est chauffé à $65^{\circ}C$, sous une agitation très lente pour éviter la formation de la mousse et un reflux de N_2 pour minimiser le contenu en CO_3^{-2} dans la solution durant 6h. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec l'eau distillée- élimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation, et séché à $65^{\circ}C$ et en fin, broyé.

2-Préparation de l'hydrotalcite organophile dans la solution(eau+ Éthanol) :

L'hydrotalcite Mg_3/Al calciné est ajoutée à une solution du polluant D2EHPA (0,1M) pour un Rapport(solide = 0,5g/ solution 50ml mélange entre 20%éthanol et 80% solution D2EHPA). Le mélange est chauffé à ($65^{\circ}C$), sous une agitation très lente pour éviter la formation de la mousse on augmente la temperature jusqu'à($80^{\circ}C$) et un reflux de N_2 pour minimiser le contenu en CO_3^{-2} dans la solution durant 6h . Le solide obtenu est lavé 3 fois avec éthanol et 3 fois avec l'eau distillée pour éliminer des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation, le produit est séché à $65^{\circ}C$ puis est broyé.

-cette procédure est répète pour rapport d'éthanol – solution D2EHPA (40% - 60%).

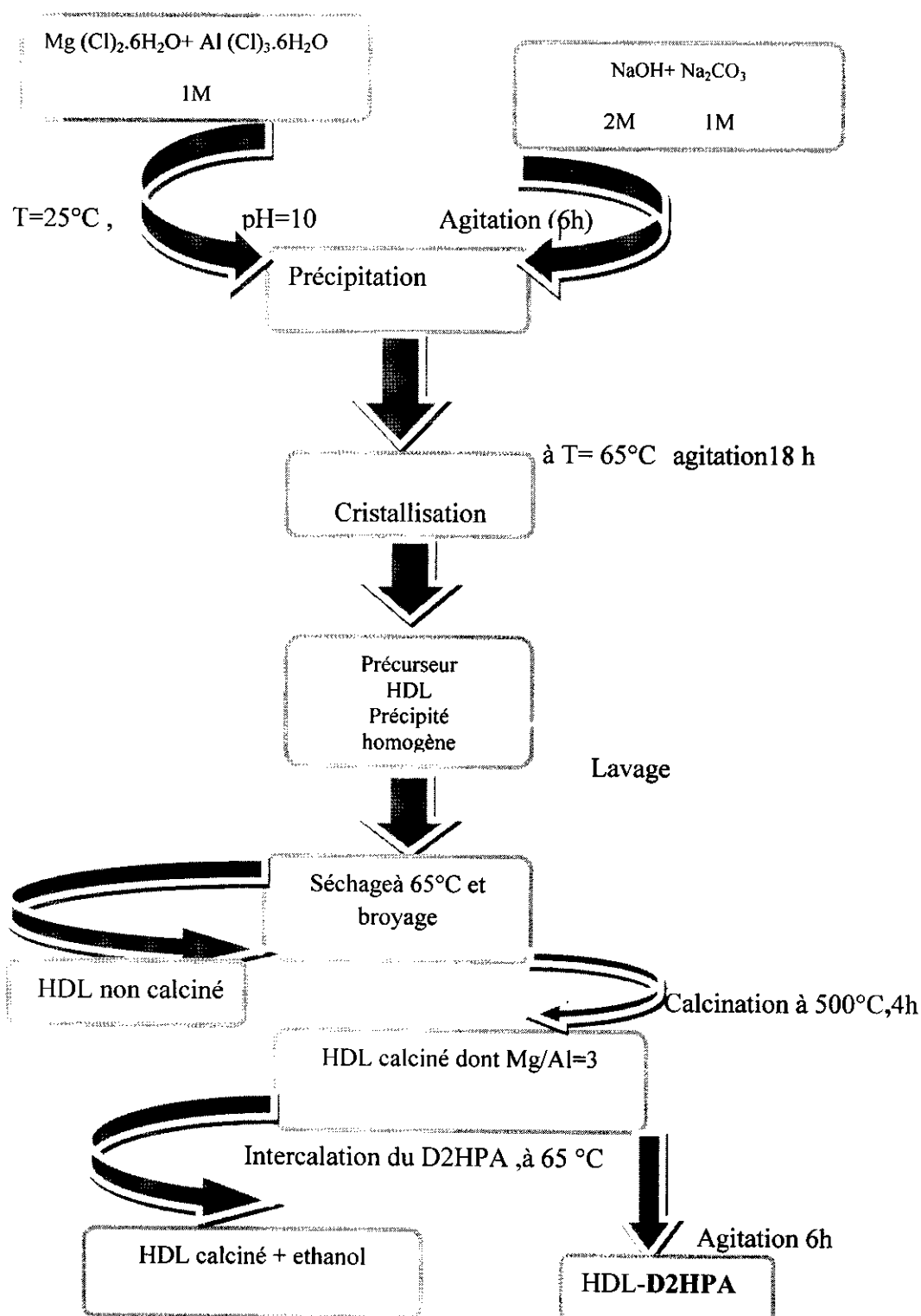


Fig. II-1 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase Mg_3/Al

II-2 Technique de caractérisation des HDLs :

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

- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).
- La diffraction par rayons X (DRX).
- La technique de mesure de la surface spécifique (BET).

II.2.1 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, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ions compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1 /100.[3]

II.2.2 Diffraction des rayons X

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cette méthode est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux, elle permet d'avoir la structure cristalline, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg.[3].

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

Où

Où

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

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

On parle de pic diffraction, correspondent à un angle de diffraction θ .équivalent à une distance réticulaire (d) d'après la loi de bragg.

L ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X.

Tous les solides sous forme cristalline donnent des spectres de diffraction X qui leur sont propres.

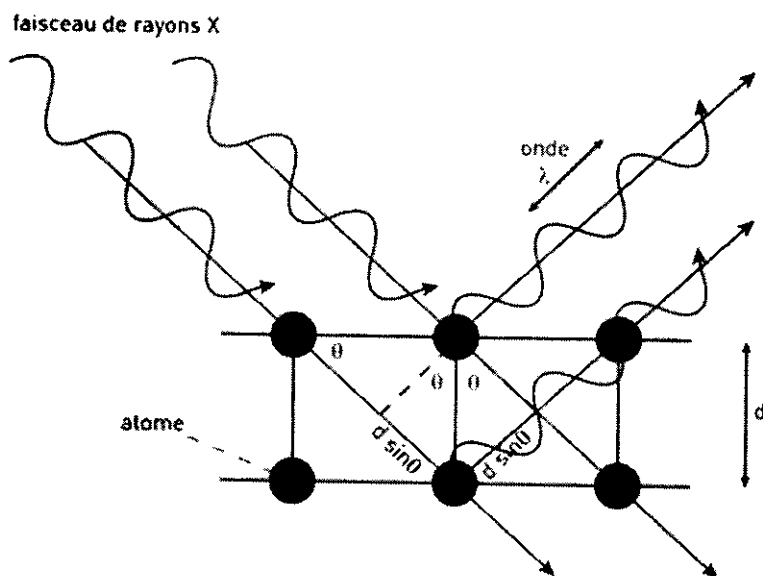


Fig. II-2:Principe de la diffraction des rayons X

II.2.3 Mesures texturales (méthode Brunauer, Emmet et Teller) :

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation texturales des matériaux. La surface spécifique des HDL a été déterminée selon la méthode BET. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77K).

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. L'aire spécifique donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux. Elle est exprimée en aire par unité de poids (m^2/g).

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est:

$$0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots \text{II-2}$$

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 mono moléculaire.

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'adsorbant, donnée

(approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T}$$

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

traçant $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$(II-3)

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

$$C = \frac{o+p}{o} V_m = \frac{1}{o+p} \text{.....(II-4)}$$

La surface $S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m}$

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

N_A : Constante(nombre d'Avogadro).

a : la surface occupée par la molécule de N_2 ($0.1627nm^2$ /molécule d'azote).

m : la masse de l'échantillon (g).

V_m : le volume molaire de N_2 a TPN ($22414cm^3$ /mole).[1]

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] R. Noureddine; Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃. Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium P34 ,(2008)
- [2]F. Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols.P11,15,19(2010)
- [3]S . 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 P35 (2009).
- [4]F. GHEBGHOUB, Effet de diluants sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique P47,48(2008)
- [5] M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocana, J. M. Gomez; Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization; Microporous and Mesoporous Materials 111 - 243-253. (2008)

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1 Résultats et discussion de IRTF

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, les résultats de IRTF de $Mg/Al = 3$ avant et après calcination obtenus sont montrés dans la figure (II-1).

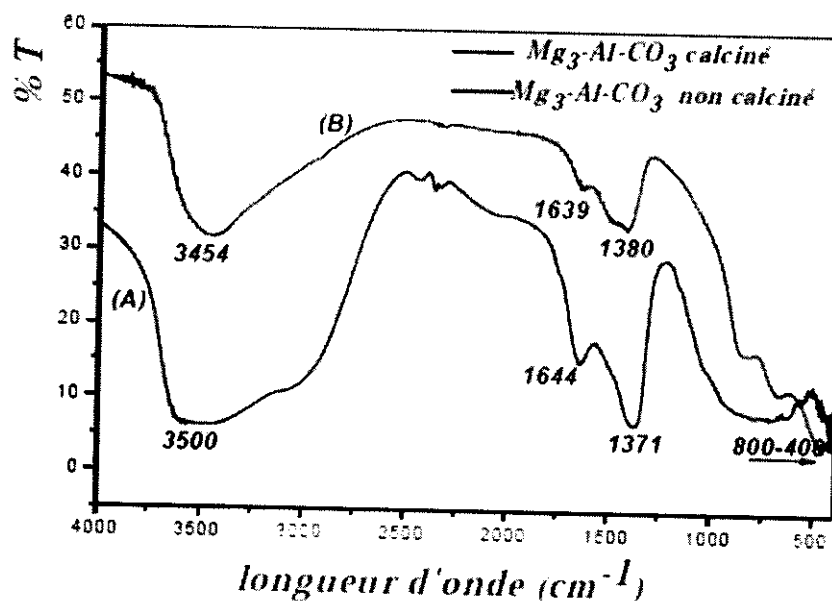


Fig. III-1 : spectres infrarouges de la phase Mg_3Al (A) non calcinée, (B) calcinée. [1,2]

L'allure générale du spectre infrarouge de la phase Mg_3Al avant le traitement thermique montre des bandes caractéristiques de HDLs avec des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire, similaire à celles décrites dans la littérature [2].

L'interprétation des spectres se fait comme suit :

i) Avant calcination :

-la bande d'absorption autour de 3500cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence (stretching) des groupements OH existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter feuillet liée aux carbonate par des liaisons hydrogènes.

-un pic environ de $1520\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation des molécules d'eau intercalées dans l'espace inter feuillet .

-la bande d'absorption caractérisant l'anion CO_3^{2-} se situe aux $1375\text{-}1645\text{cm}^{-1}$

-les bandes dans la région de basse fréquence ($800\text{-}400\text{cm}^{-1}$) sont attribuées les vibrations des oxydes métalliques M-O et O-M-O (M = Mg ou Al).

ii) Après calcination :

la phase Mg_3/Al , on remarque toujours l'existence de la bande de vibration des groupements OH à 3500cm^{-1} , mais elle est un peu réduite (devient faible), et une réduction bien nette pour les pics caractérisant l'existence des anions carbonates, montrant la perte des ces anions durant la calcination.

iii) L'organophile de D2EHPA

La spectrophotométrie infrarouge de D2EHPA montre les bandes de vibration les plus caractéristiques qui correspondent aux allongements $\text{P}=\text{O}$ ($\approx 1225\text{ cm}^{-1}$) et $\text{P}-\text{OC}$ ($\approx 1040\text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison $\text{PO}-\text{H}$ ($\approx 1680\text{ cm}^{-1}$) [3].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure. III- 2.

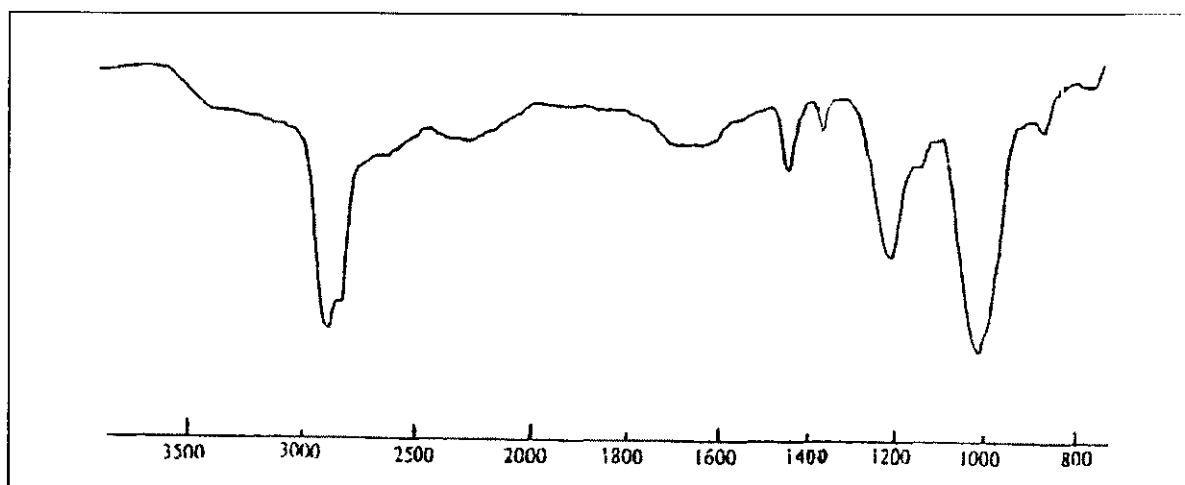


Fig. III- 2: Spectre infrarouge de D2EHPA[4].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [4].

iv) Mg₃-Al- D2EHPA

Sur la figure (III-3) nous avons donné le spectre IRTF de la Mg₃/Al D2EHPA l'examen de ce spectre montre les bandes d'absorptions suivantes:

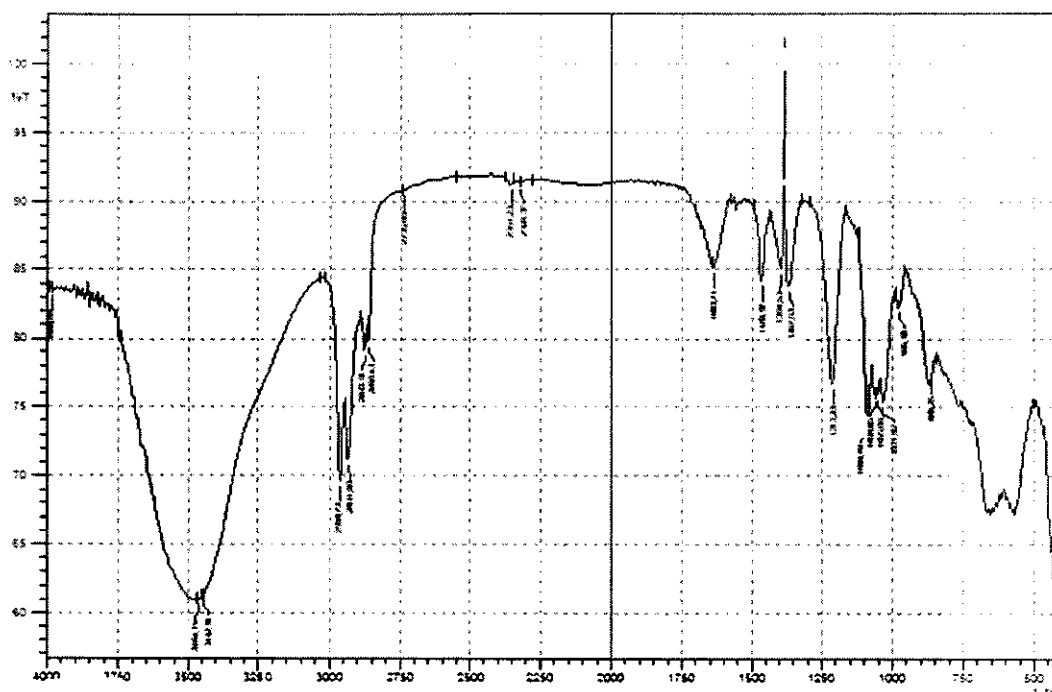


Fig.III-3: Spectre infrarouge de la phase Mg_3/Al calciné après l'adsorption de D2EHPA

- une bande intense située à 3627cm^{-1} caractérise l'hydrocalcité, correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique coordonnés à deux atomes d' Aluminium .
- la bande d'absorption autour de 3479cm^{-1} liée aux molécules d'eau interfoliaires .
- les bandes aux environ $2958, 2860\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux modes d'élongation de la liaison C-H aromatique et aliphatique respectivement.
- les bandes aux environ $1633, 1616\text{ cm}^{-1}$ est correspondant aux modes d'élongation de la liaison PO=H.
- la bande située à 1213cm^{-1} est attribuée au élongation de la liaison P=O.
- une bande intense située à $1031\text{-}1091\text{cm}^{-1}$ correspondant aux modes d'élongation de la liaison P-OC .

Les autres bandes (975cm^{-1} , 867cm^{-1}), sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Al-Al-OH, Al-Mg-OH et respectivement.

L'apparition de ces nouvelles bandes P=O ($\approx 1225\text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040\text{ cm}^{-1}$) et PO-H ($\approx 1680\text{ cm}^{-1}$) dans le spectre d'organophile, confirme que l'anions D2EHPA est intercalé dans l'espace inter foliaires des phase étudiées. [1,2]

III.2 Résultats et discussion de DRX

Les figures (III-4,III-5) montrent les diffractogrammes RX obtenus pour les phases (HDL) dont le rapport molaire est fixé à 3 avant et après le traitement thermique.

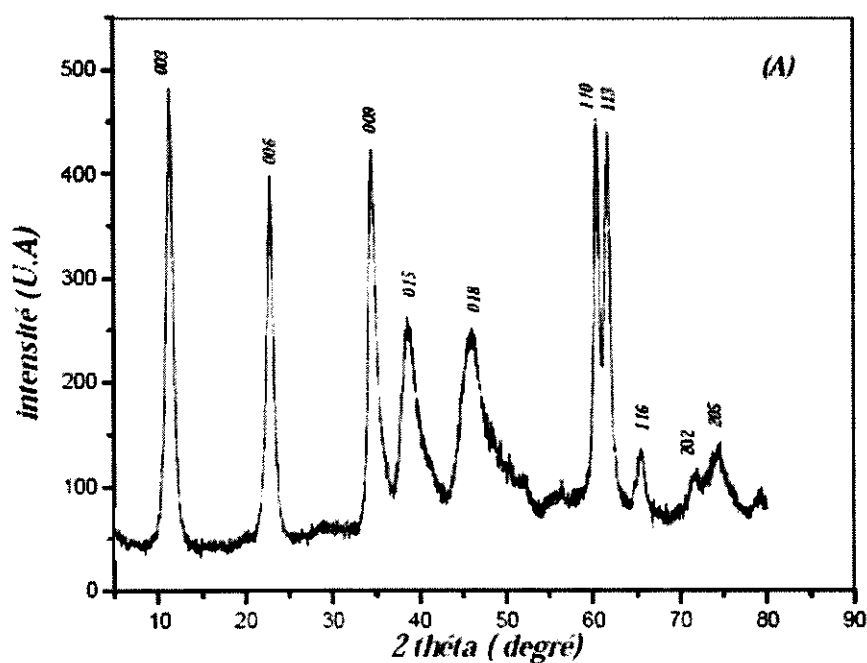


Fig. III-4: Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 non calciné.

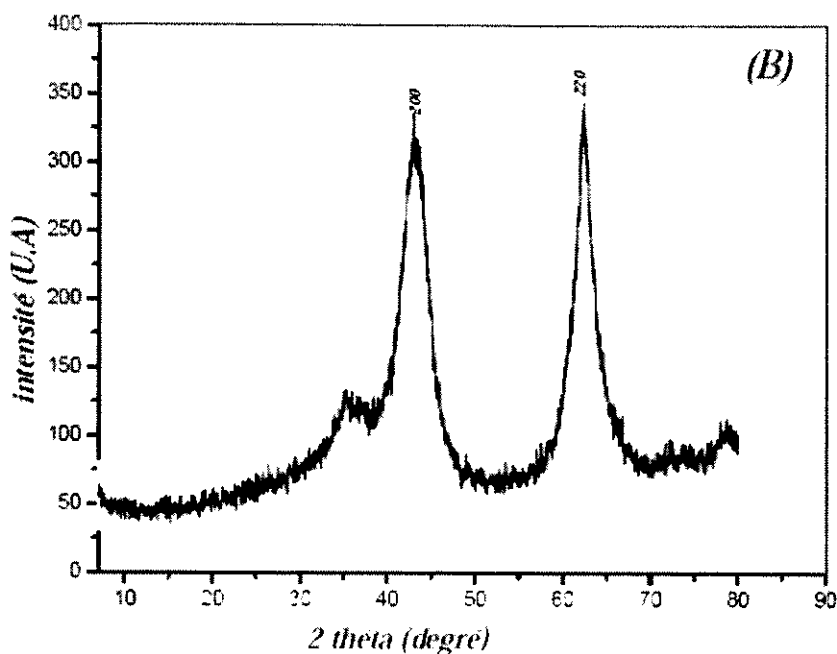
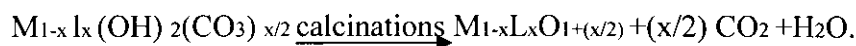


Fig. III-5: Diagramme de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 calciné.

Le spectre RX de phase non calcinée présente des structures lamellaires bien ordonnées avec un degré de cristallinité élevé. elles montrent des raies symétriques selon les plans (hkl) suivants : (003, 006, 110, 113) et des raies non symétriques selon les plans réticulaires (009, 015 et 018), ces raies sont similaires à celles données en littérature. La distance interfollaie d_{003} obtenues pour la phase de rapport=3 est $7.7\text{\AA}$. Cette distance est déterminée généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite ($4.78\text{\AA}$) et de la taille de l'anion carbonate environne ($2.92\text{\AA}$) [1,2].

Le spectre de la phase calcinée montre que le traitement thermique modifié la structure cristalline de l' HDL(par déshydratation et décarbonisation) et forme des nouveaux produits amorphes (oxydes de MgO et la forme spinelle MgAlO) selon la réaction suivante[1,2]



Avec L = Al^{3+} et M = Mg^{2+}

Ces oxydes sont formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature[1]. Comme nous l'avons évoqué ,les HDL calcinés possèdent des surfaces spécifiques très important couplées à des grandes capacités d'échange anionique. Ces sont ces deux propriétés qui rendent leurs utilisations très intéressantes comme adsorbants. En outre , grâce à leurs propriétés d'intercalation et de reconstruction , les HDL ,et tout particulièrement les hydrotalcite (HTs) ,jouent aussi un rôle très important pour ré-adsorber l'eau et les anions (CO_3^{2-} , OH^-) et revenir à l'état de départ par l'effet de mémoire[1].

L'analyse des diffractogrammes nous permet même en utilisant la formule de Sherrer; de compléter notre connaissance de la structure de ces HDLs. En effet à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, d'évaluer la taille de l'objet diffractant et de remonter au nombre de feuillet par particule en utilisant la distance interfolaire. Loi de Sherrerest donnée par la relation suivante[1]

$$L = \frac{0.92 * \lambda}{\cos \theta_{\max} h}.$$

Avec

L : Dimension de l'objet en Å°.

h : Longueur d'onde utilisée en Å°.

max q : Angle du pic principal de diffraction.

h : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

Dans les tableaux (III-1, III-2) nous avons regroupé, les différentes valeurs des distances basales (d), les dimensions des particules (L), le nombre des feuillets (d/L), les intensités des pics I et les réflexions (hkl) de Miller de l'échantillon préparée.

$$a = 2d_{(110)}, \quad c = 3d_{(003)} \quad [4]$$

Tableau (III-1): Distances interlamellaires de la phase Mg/Al=3 non calcinée et calcinée.

loi de Bragg

$$\lambda = 2.d.\sin \theta$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{c^2}{a^2} \right]^{1/2}}$$

Bibliographie

	2θ	hkl	I%	d _{hkl} (Å ⁰)	a=3.064 Å	c=23.4 Å	d _{hkl} (Å ⁰)
	Hydrotalcite non calciné R=3	7.13	003	100	7.82	7.8	
22.90		006	76.3	3.88	3.9		3.9-3.97
34.57		009	86.32	2.60	2.6		2.56-2.6
38.31		015	54.527	2.35	2.31		2.29-2.3
46.33		018	54.335	1.96	1.96		1.9-1.95
60.40		110	93.256	1.53	1.53		1.53-1.54
61.76		113	86.512	1.50	1.5		1.50-1.51
65.51		116	27.552	1.42	1.5		-
71.93		202	23.9	1.31	1.32		-
74.26		205	28.709	1.27	1.27		-
Hydrotalcite Calciné R=3	43.2	200	98.58	2.09	-		-
	62.26	220	100	1.49	-		-

Tableau (III-2): Distances interlamellaires et le nombre des feuillets des phases Mg₃/Al non calcinées

HTL R=3	Loi de Shreer $L = \frac{0.92 * \lambda}{\cos \theta_{\max} * h}$							
	R ²	Y ₀	X _c	W	A	d(A°)	L (A°)	n
	0.986	51.603	11.328	0.845	419.124	7.82	96.57	12

III.3 Analyses textural

Méthode BET

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K des échantillons sont présentés sur la figure (II-6).

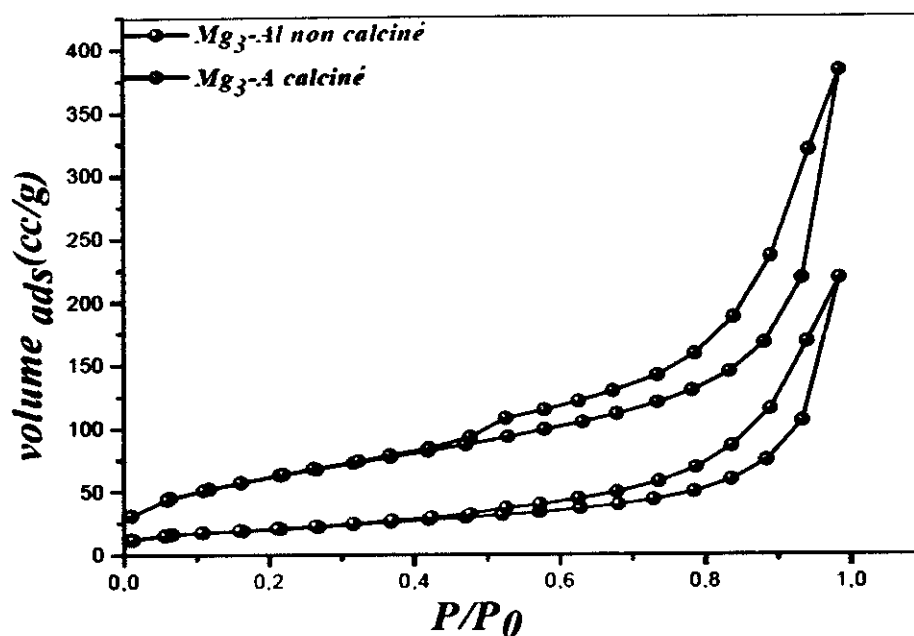


Fig.III-6 : Isotherme d'adsorption et désorption de N_2 sur la phase $Mg/Al=3$ calcinée et non calcinée.[1,3]

L' isotherme d'adsorption est de $Mg/Al=3$ selon la classification de BET. Dans le tableau (III-3) nous avons consigné tous les résultats, indique :

- La nature de l'échantillon .
- Le rapport molaire.
- Le temps de traitement.
- La surface BET (S_{BET}) en (m^2/g).
- Le volume des pores en (cm^3/g).
- La distance interlamellaire (d_{003}) en ($\text{\AA}$).

Tableau III-3:données expérimentales de surface des échantillons étudiés.

M ^{II} -M ^{III} -HDLs	Mg ₃ -Al Non cal.	Mg ₃ -Al cal.
t cal.(H)	-	4
M ^{II} -M ^{III}	3	3
V _m (cm ³ /g)	13,8	29,8
S _{BET} (m ² /g)	60,1	129,6
d ₀₀₃	7,72	-

Les isothermes montrent que tous les échantillons possèdent méso pores et micropores la plupart de la surface des phases résulte de la contribution des méso pores.

Les surfaces BET de nos échantillons ont été calculées à partir de l'équation qui donne l'évolution de la fonction $\frac{P}{v(P_0-P)}$ en fonction de la pression relative $\frac{P}{P_0}$, les résultats obtenus sont présentés sur le figure (III-7).[1,3]

D'après cette figure nous observons de droites linéaire dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3 domaine de validité de l'équation de BET ,nous avons calculé les valeurs Vm (volume de la monocouche) et les constantes C de l'équation de BET des échantillons calcinée et non calcinée.

D'après les résultats du tableau (III-3) ,nous observations que le surface BET d'échantillon calcinée est plus grande que le surface BET d'échantillon non calcinée. Ceci est en accord avec les étudiés bibliographiques.).[5,6]

En effet, nous passons de 60,1 m² /g pour l'échantillon non calcinée à 129,6 m² /g pour l'échantillon calcinée. D'après ces résultats, nous remarquons que le traitement

thermique à 400 favorise augmentation d'aire spécifique à cause probablement de la dés-hydroxylation et de la décarbonisation des HDLs calcinée.[5,6]

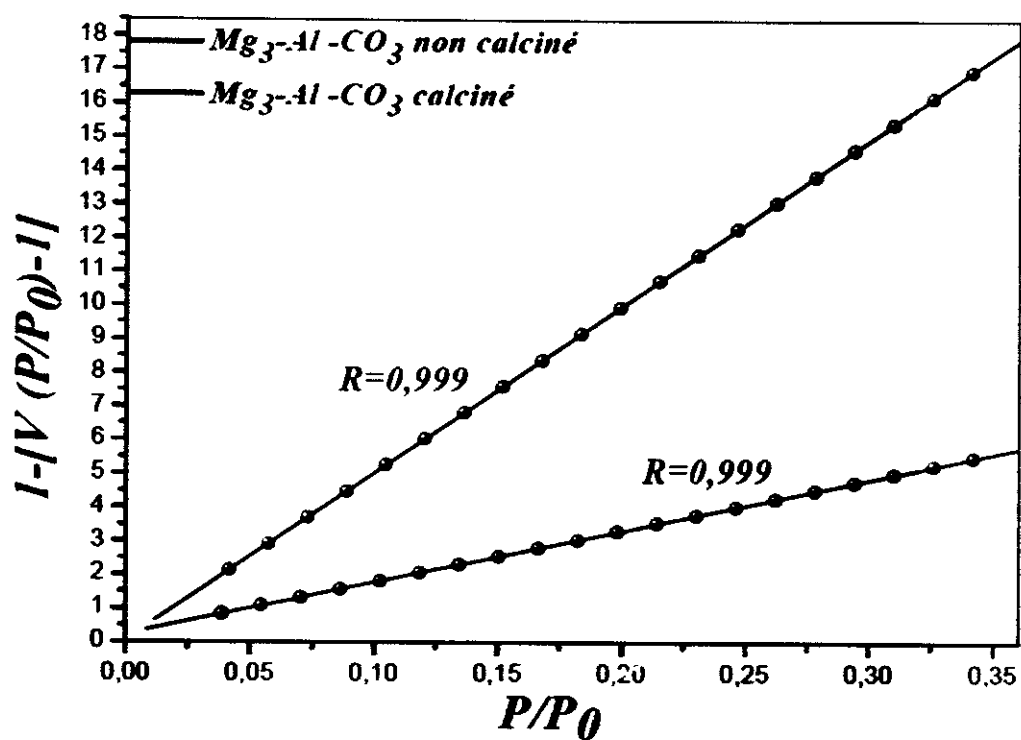


Fig. III-7: Méthode BET pour la phase $Mg_3-Al-CO_3$ calcinée et non calcinée.

III.4 L'effet d'éthanol

Nous avons synthétisées différents organophiles dont le pourcentage de l'éthanol varie de 0 jusqu'à 40%. On constate que la présence de l'éthanol rendre les pics de s'orienter vers les nombres d'ondes inférieur, comme le montre le tableau ci-dessous:

Tableau III-4:Résultats d'effet d'éthanol des échantillons étudiés.

Éthanol	0	20%	40%
P=O	1225	1213	1213
P—OC	1040	1031-1091	1031-1089
PH—O	2550-2750	1633-1616	1633

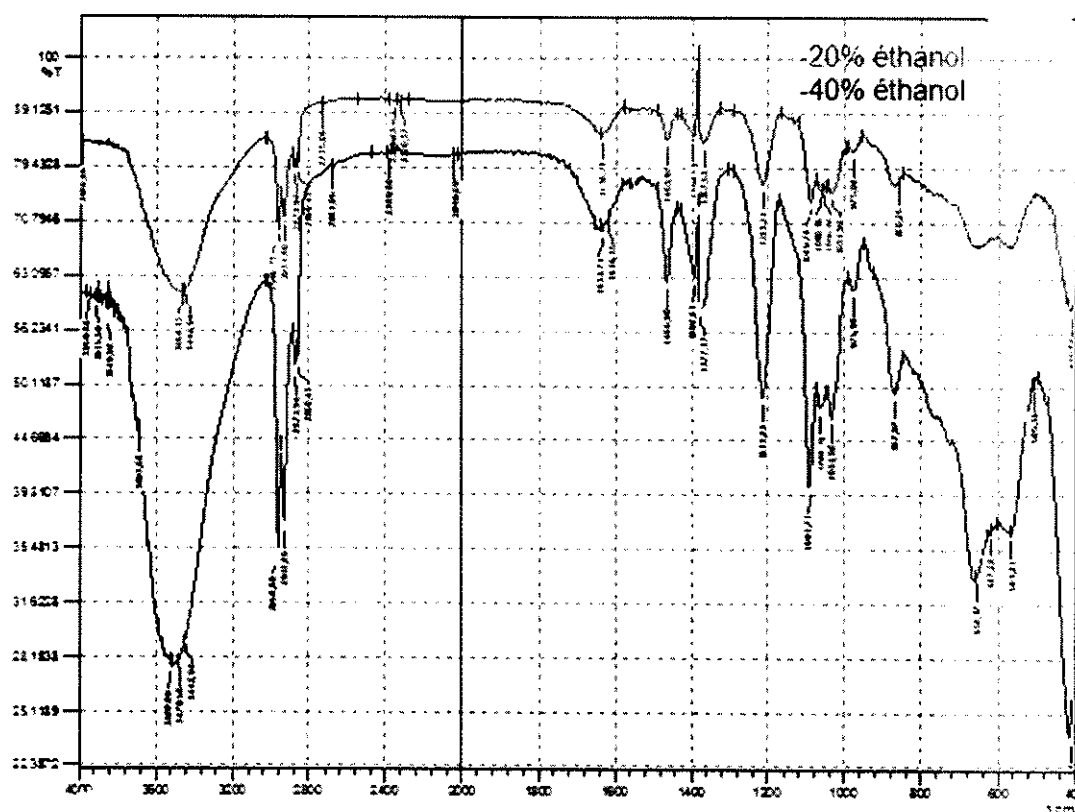


Fig.III-8:Spectre infrarouge de la phaseMg₃/Al calciné et non calcinée après l'adsorption deD₂EHPA et éthanol.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] R. Noureddine Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃. Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodiumP 36,37 (2008)
- [2]S .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 P35 (2009).
- [3]F. GHEBGHOUB, Effet de diluants sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique P 47,48(2008)
- [4]M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocana, J. M. Gomez; Epoxidation of cyclohexeneover basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent andcatalyst reutilization; Microporous and Mesoporous Materials 111-243-253. (2008)
- [4]You,Y.W,Zhao. H T .,& Vance ,G,F Removale of arsenic from aqueous solutions by anionic clays . Env . Tech 22,P 1447,1457 (2001).
- [5] Lozardis .N.K,& Asouhidou ,D,D Kinetics of sorption removal of chromium (VI) from aqueous solutions calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. Water research ,37,P 2875-2882(2003).

Conclusion générale

Ce présent travail a pour objectif principale le mode de synthèse et l'application des argiles anioniques de type HDL à l'adsorption du tensioactif anionique D2EHPA.

Cette étude a été réalisée au laboratoire des recherche de l'université d'El-oud.

En premier lieu, nous avons synthétisé les argiles de type $Mg_3-Al-CO_3^{2-}$ par méthode de Co précipitation des sel minéraux. La caractérisation par DRX montre des espacement inter lamellaire de l'ordre de $7,7\text{\AA}$. Le traitement thermique détruit la structure cristalline, ceci a été confirmé par l'apparition des raies de diffraction caractérisant les oxydes des métaux.

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis d'obtenir des surfaces spécifiques de l'ordre de $60,1\text{ m}^2/\text{g}$ pour la phase non calcinée, cette surface spécifique augmente considérablement après traitement thermique allant jusqu'à $129,6\text{ m}^2/\text{g}$. Nous remarquons également que le traitement thermique favorise l'augmentation des aires spécifiques et réduction des diamètres des pores. Une forte contribution des mésopores a été obtenue.

Par l'étude spectroscopiques IR, nous avons mis en évidence les bandes de vibration caractérisant l'espace inter lamellaire, les anions compensateurs et les feuillets de la brucite.

Le traitement thermique, favorise la disparition de certaines bandes de la phase non calcinée et l'apparition d'autres bandes caractérisant la présence des oxydes des métaux.

L'intercalation des anions D2EHPA sur les HDLs, est confirmée par l'apparition des nouvelles bandes à 1225 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} , également on a étudié l'effet du solvant (éthanol) sur l'intercalation, on remarque que la quantité intercalée augmente ceci expliqué par l'augmentation de la solubilité de D2EHPA dans l'eau par libération de l'anion D2EHP^- .

Résumé:

Les surfactants anioniques, tel que acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA), sont fréquemment trouvés dans les rejets industriels et domestiques, ceci conduit à la contamination des eaux de surfaces et causant des problèmes de santé et d'environnement. Récemment déférents adsorbants sont développés, permis ces adsorbants les HDLs.

Dans cette étude, nous avons synthétisé l'argile ionique (Mg/Al=3) par la, méthode de coprécipitation et qui a été caractérisée par diffraction des rayons X(DRX) et IR et BET.

Des mesures d'adsorption ont été réalisés pour estimer la capacité de la rétention des anions D2EHPA. Les expériences d'adsorption démontrent que l'argile ionique est de bon adsorbant avec de capacité maximale d'adsorption allant jusqu'à $129,6\text{m}^2/\text{g}$.

Mots Clés: hydrotalcite, l'adsorption, surfactants anioniques, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA).

Abstract:

Anionic surfactants, such as acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA) are used in several industrial processes. These compounds are frequently found in surface and ground-water, becoming a major environmental and human health problem. For this reason, varieties of adsorbents have been investigated; including layered double hydroxide (LDH).

In the present work, LDH of type Mg/Al=3 is synthesized by co precipitation method.

The common technique to study the structure and functional groups in these materials are X-ray diffraction, IR spectroscopy and BET. Measurements of adsorption were carried out to estimate the holding capacity of anion D2EHPA. The experiments of adsorption show that LDH is good adsorbent with maximum capacity of adsorption going up to $129,6\text{m}^2/\text{g}$.

Key word: layered double hydroxide (LDH), adsorption, Anionic surfactants, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA)

ملخص:

تسبب المواد النشطة سطحيا في المياه المستعملة صناعيا و المستعملة منزليا إلى مشاكل بيئية كبيرة، وهذا هو سبب ظهور العديد من المشاريع البحثية في تطوير المواد التي لديها قدرة عالية على ادمصاص هذه الملوثات في هذه الدراسة، قمنا بتحضير الغضار الأيونية (Mg/Al) بنسبة 3 والتي تتميز بسعة ادمصاص عالية و مساحة نوعية جد معتبرة، إن تفحيم هذه المادة يزيد من هاتين الخاصيتين، ومن خلال هذا العمل، أيضا قمنا بتشخيص المادة المنجزة باستخدام العديد من الطرق، أهمها الأشعة السينية X ، الأشعة تحت الحمراء طريقة قياس المساحة النوعية . وقد أظهرت النتائج فعالية هذه المادة في العينة المدروسة من خلال زيادة المساحة النوعية إلى $129,6\text{m}^2/\text{g}$.

الكلمات المفتاحية: الغضار الأيوني، ادمصاص، المواد النشطة سطحيا، حمض ثنائي-2ميثيل هيكسيل فوسفوريك.

Résumé:

Les surfactants anioniques, tel que acide di (2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA), sont fréquemment trouvés dans les rejets industriels et domestiques, ceci conduit à la contamination des eaux de surfaces et causant des problèmes de santé et d'environnement. Récemment déferents adsorbants sont développés, permis ces adsorbants les HDLs.

Dans cette étude, nous avons synthétisé l'argile ionique (Mg/Al =3) par la, méthode de coprécipitation et qui a été caractérisée par diffraction des rayons X(DRX) et IR et BET.

Des mesures d'adsorption ont été réalisés pour estimer la capacité de la rétention des anions D2EHPA. Les expériences d'adsorption démontrent que l'argile ionique est de bon adsorbant avec de capacité maximale d'adsorption allant jusqu'à $129,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mots Clés: hydrotalcite, l'adsorption, surfactants anioniques, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA).

Abstract:

Anionic surfactants, such as acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA) are used in several industrial processes. These compounds are frequently found in surface and ground-water, becoming a major environmental and human health problem. For this reason, varieties of adsorbents have been investigated; including layered double hydroxide (LDH).

In the present work, LDH of type Mg/Al=3 is synthesized by co precipitation method.

The common technique to study the structure and functional groups in these materials are X-ray diffraction, IR spectroscopy and BET. Measurements of adsorption were carried out to estimate the holding capacity of anion D2EHPA. The experiments of adsorption show that LDH is good adsorbent with maximum capacity of adsorption going up to $129,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Key word: layered double hydroxide (LDH), adsorption, Anionic surfactants, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA)

مخلص:

تسبب المواد النشطة سطحيا زيارة في المياه المستعملة صناعيا و المستعملة منزليا إلى مشاكل بيئية كبيرة. وهذا هو سبب ظهور العديد من المشاريع البحثية في تطوير المواد التي لديها قدرة عالية على امتصاص هذه الملوثات في هذه الدراسة، قمنا بتحضير الغضار الأيونية (Mg/Al) بنسبة 3 والتي تتميز بسعة امتصاص عالية و مساحة نوعية جد معتبرة، إن تفحيم هذه المادة يزيد من هاتين الخاصيتين، ومن خلال هذا العمل، أيضا قمنا بتشخيص المادة المنجزة باستخدام العديد من الطرق، أهمها الأشعة السينية X ، الأشعة تحت الحمراء طريقة قياس المساحة النوعية . وقد أظهرت النتائج فعالية هذه المادة في العينة المدروسة من خلال زيادة المساحة النوعية إلى $129,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

الكلمات المفتاحية: الغضار الأيوني، الامتصاص، المواد النشطة سطحيا، حمض ثنائي-2ميثيل هيكسيل فوسفوريك.