



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Hamma Lakhder El Oued

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master en génie Chimique

Spécialité : génie Chimique

Sujet de la Mémoire :

**Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires
et de tester leurs activité photocatalytique :
Etude bibliographique**

Présentée Par :

Kaddouri Mabrouka

Betaina Sabrina

Chine Hayat

Soutenu le:17/06/2021

Devant le jury composé de:

Dr. Boudhiaf Moussa	MCA	Président	Univ. Eloued
Dr. Belghith M. Yazid	MCB	Examineur	Univ. Eloued
Dr. Rouahna Noureddine	MCB	Rapporteur	Univ. Eloued

Année universitaire : 2020/2021

الاهداء

احمد الله عزوجل على منه وعونه لإتمام هذا البحث اما بعد:

اهدي عملي هذا الى التي رعيتي حق الرعاية وكانت دعواتها لي بالتوفيق تبعني خطوة بخطوة في عملي نبع الحناز **امي** اعز ملاك على القلب والعين جزاها عني خير الجزاء في الدارين .

الى الذي لم يتهاون يوماً في توفير الخير والسعادة لي **ابي** الموقر ادامه الله لي .

اهدي تخرجي هذا الى روح اخي **(سليم)** الزكية الطاهرة رحمه الله .

والى من تمنوا لي النجاح والتوفيق **اخوتي (عبد اللطيف صالح بشير العربي)** و **اخواتي (زهرة**

جميلة نجاة نصيرة) الأعزاء اهدي لهم ثمرة نجاحي والى كل زوجات اخوتي ...

والى من كانوا لي أوفياء اصدقائي جميعا الى رفيقات المشوار واخص بالذكر صديقتي الغالية **(مروة)** وفقها الله .

والى من ساعدنا في إتمام هذا العمل الدكتور **نور الدين رواحنة** وكل من ساهم من قريب او بعيد .

اخيراً فحسبي انني قد بذلت جهداً وما انا الا بشر اصيب وأخطأ والكمال لله احمده واليه يرجع الفضل كله وهو

نعم المولى ونعم النصير .

" حياة "

الإهداء

اهدي هذا البحث إلى كل طالب علم يسعى لكسب المعرفة وترويض مرصيده العلمي .

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها إلى من سهرت الليالي تنير دربي .

إلى من تشامر كني أفرحي وأساتي إلى نبع العطف والحنان .

إلى أجمل ابتسامة في حياتي إلى أمروع امرأة في الوجود .

أمي الغالية **مرقية** .

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة .

إلى الذي لم يخل علي بأي شيء إلى من سعي لأجل مراحتي ونجاحي .

إلى أعظم واعز رجل في الكون أبي العزير **شوشان** .

إلى من شاركوني الدمة والابتسامة إلى من كانوا متكئاً استند عليه وخير معين الجأ إليه .

إلى من لم يخلوا عني بالنصح والإرشاد **إخوتي الصادق سليم علي محمد** وإلى أبنائهم **تقي الدين رضياء الدين** .

إلى دفي البيت وسعادته أختي العزيرة **وحيدة** .

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى من جعلهم الله إخوتي في الله إلى من ساروا معي في هذا الدرب الطويل **صديقاتي** .

إلى مسندي وسندي واتكائي عمقي وقوتي وملكي وملكتي وضلعي الثابت الذي لا يميل .

نروحي العزير **نصر الدين** .

إلى أجمل شعور وأجمل هدية هذه السنة على الرغم من الصعوبات إلى النور الذي أضاء عتمة أيامي ابني القادم بإذن الله تعالى .

إلى من وقف علي المنابر وأعطني من حصيلة فكره لينير دربي **أساتذتي الكرام** .

مبروكة ...

الأهداء

اولا الفضل لله عز وجل لما وصلت اليه اما بعد

اهدي تخرجي هذا الى بسمه الحياة وسر الوجود الى من كان دعائها سر نجاحي الى جنة الله في

الارض **امي سعاد**

اهدي تخرجي هذا الى من كان عوناي الى من زرع في نفسي حب العلم والعمل فصار
عنوان لنجاحي وتاج يزين راسي ورافقي بالصعود الى القمة الى من تعلمت منه الصبر والكفاح الى
من ارفع راسي افتخارا واعتزازا به الى الجسر الصاعد بي الى الجنة الى مثلي الاعلى والدي

الغالي اطال الله في عمره **عبد الجبار**.

اهدي عملي هذا الى اجمل واروع نعمة اعطاها الله لي الى نور عيني ومصباح طريقي الى كل شيء

جميل في حياتي زوجي **الحبيب سليم**.

الى اخواني من كانوا سندي في الحياة عادل نبيل زهير رياض الياس عبد العظيم حفظهم الله عز وجل والى كل

عائلة بطينة. **قدور**. **بكاكرة**.

اهدي عملي هذا الى زملاء الدراسة في جميع المستويات والى اعز رفيقة دربي **شفاء** والى كل

صديقاتي وبالأخص **حنان كلثوم لويزة هاجرريم**. ستفرقنا الايام لكن حتما ستجمعنا الذكريات.

الى اجمل شعور واجمل هدية هذه السنة على الرغم من الصعوبات الى النور الذي اضاء عتمة ايامي **المولود** القادم
ياذن الله تعالى.

اهدي تخرجي الى الاستاذ الفاضل **رواحنة نور الدين** ولكل من اخذ بيدي الى بر الامان ولكل استاذ

علمني واوصلني الى هذه المرحلة وكان ختامها التخرج.

والى كل من نسيه القلم وحفظه القلب. **صبرنت**.

Résumé:

Ces dernières années, Le développement des activités industrielles provoque de nombreux problèmes et risques environnementaux et qui sont devenus une source majeure de divers types de pollution. Parmi les techniques d'épuration, les photocatalyseurs à base des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) qui sont largement utilisés dans le domaine de traitement des eaux, en raison de leur énorme capacité à éliminer les polluants organiques se trouvant dans l'eau.

Les résultats des études bibliographiques ont confirmé qu'il existe des composés de type HDLs prometteurs pour une utilisation future en tant que photocatalyseurs pour le traitement des eaux.

Mots clés : HDL, argile anionique, polluants, photocatalyseurs

Abstract:

In recent years, the development of industrial activities causes many environmental problems and risks, which have become a major source of various types of pollution. Among the purification techniques, photocatalysts based on double lamellar hydroxides (HDLs) which are widely used in the field of water treatment, due to their enormous capacity to eliminate organic pollutants present in water. The results of literature studies have confirmed that there are promising HDL-like compounds for future use as photocatalysts for water treatment.

Keywords: HDL, anionic Clay, pollutants, photocatalysis

ملخص

في السنوات الأخيرة، تسبب تطور الأنشطة الصناعية في العديد من المشاكل والمخاطر البيئية التي أصبحت مصدرًا رئيسيًا لأنواع مختلفة من التلوث. من بينها تقنيات التنقية، المحفزات الضوئية القائمة على هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة (HDLs) التي تستخدم على نطاق واسع في مجال معالجة المياه، نظرًا لقدرتها الهائلة على التخلص من الملوثات العضوية الموجودة في الماء. أكدت نتائج الدراسات الأدبية أن هناك مركبات واعدة شبيهة بـ HDL لاستخدامها في المستقبل كمحفزات ضوئية لمعالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة، الطين الانبوني، المحفزات الضوئية، الملوثات

Remerciements

Tout d'abord, louange à «Allah» qui nous a guidé sur le droit chemin tout au long du travail et nous a inspiré les bons pas et les justes réflexes.

Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pu aboutir.

*Nos remerciements vont à notre promoteur
Monsieur le Docteur ROUAFINA Nouredine*

Veillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines.

Ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.

On tient également à remercier Mr le président et les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire

*Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mes frères,
Ma meilleur amie, pour leur soutien*

et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis

Nous adressons aussi un grand merci pour toute personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce travail

SOMMAIRE

Résumé:	
Abstract:	
ملخص	
<i>Remerciements</i>	
SOMMAIRE	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction général	1

Chapitre I

Etude bibliographique sur les argiles

I.1. Définition:	4
I.2. Classification d'argiles :	6
I.2.1. Les argiles cationiques:	6
I.2.1.a. la famille des Kaolins de type T/O :	8
I.2.1.b. la famille des smectites de type T/O/T :	8
I.2.1.c. la famille de chlorite de type T/O/T/O :	9
I.2.2. Caractéristique physique d'argile cationique :	9
I.2.2.a. la capacité d'échange cationique (CEC) :	9
I.2.2.b. La surface spécifique:	10
I.2.3. Les argiles anioniques :	10
I.2.3.a. Description structurale:	10
I.2.3.b. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}) :	13
I.2.3.c. Nature des anions interlamellaires :	13
I.2.3.d. Propriétés caractéristiques des LDHs:	14
I.3. Méthodes de synthèse:	14
I.3.1. Co-précipitation	15
I.3.1.a. Co-précipitation à faible sursaturation	15
I.3.1.b. Co-précipitation à forte sursaturation:	15
I.3.2. Echange anionique	16
I.3.3. Reconstruction:	17
I.3.4. Traitement post-synthèse	18
I.4. différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires:	18

I.4.1. Applications dans le domaine environnemental	19
I.4.2. Applications dans le domaine médical	20
I.4.3. Application industries	20

Chapitre II

Phénomène de photocatalyse

II.1. Définition de la catalyse:.....	22
II.2. Catalyse hétérogène:	22
II.3. Photocatalyse.....	23
II.4. Principe de la photocatalyse hétérogène	23
II.5. Mécanisme de la photocatalyse :	24
III. Synthèse bibliographiques d'application des HDL En catalyse hétérogène:.....	26
Conclusion	31
Référence.....	33

Liste des figures

Figure I. 1: Elements structuraux de bases des argiles lamellaires	5
Figure I.2: Représentation des couches tétraédrique et octaèdre.....	6
Figure I.3: Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.....	6
Figure I.4: Représentation schématique de l'empilement des feuillets	7
Figure I. 5: Représentation schématique de la structure de la kaolinite	8
Figure I. 6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	8
Figure I.7: Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO	9
Figure I.8: Représentation schématique des HDLs	12
Figure I.9: Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs	14
Figure I.10:Principe de la méthode d'échange anionique	17
Figure I. 11: Principe de la reconstruction (effet de mémoire)	18
Figure I.12: Les différents domaines d'application des HDLs	19
Figure II.13: Reaction catalique (Visualisation des étapes en catalyse hétérogène).....	22
Figure II.14: Principe de la photo catalyse hétérogène sur TiO ₂	24

Liste des tableaux

Tableau I.1:Caractéristiques de minéraux.....	8
Tableau I.2: Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux.....	10
Tableau I.3: Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles	12

Introduction générale

Introduction générale :

La pollution est la destruction ou la dégradation de l'écosystème ou de la biosphère sous l'influence des facteurs humaines, d'entités physiques, chimiques ou biologiques, ou par des radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème.

Les sources de la pollution sont nombreuses qui peuvent être organiques ou inorganiques. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates, phosphates, les métaux lourds (tels que le cadmium, le zinc et le plomb), les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de la contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les pluies acides et les particules radioactives. Ces différents polluants et leurs sources sont essentiellement retrouvés dans les sols et les eaux du milieu naturel [1].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, ou pesticides agricoles, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [2]. De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer : les procédés d'oxydation classique par exemple : l'hypochlorite de sodium, l'ozone et les procédés d'oxydation avancée (POA), les techniques membranaires, électrocoagulation et techniques d'adsorption.

Les adsorbants en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles cationiques ou anioniques. Par l'insertion des tensioactifs cationiques, désignées par complexes organo-argileux (COA), qui ont été utilisées dans le traitement de la matière organique. Bien qu'ils ont manifesté des affinités vis-à-vis de certains composés organiques hydrosolubles, ils se sont avérés néanmoins thermiquement instables [3].

Les argiles anioniques sont connues sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions interfoliaires, solvates par des molécules d'eau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction,... etc. ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse environnementale [4,5], domaine pharmaceutique ou encore dans l'industrie des batteries.

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide. C'est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [6].

Un premier chapitre sera consacré à une brève étude bibliographique portant sur les HDLs, leurs types et leurs caractéristiques.

Le dernier chapitre sera consacré à la technologie photocatalytique utilisée et les différentes études bibliographiques sur le photocatalyseur par les HDLs. Enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre I:
Etude
bibliographique sur
les argiles

I.1. Définition :

Le nom d'argile vient du mot grec (Argos), il sert à désigner un matériau de couleur blanchâtre. En terme minéralogique, ce nom regroupe les silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux ayant un diamètre inférieure à $2\mu\text{m}$ et ils sont susceptibles de donner une pâte en présence d'eau [7]. En général, les argiles sont classées en deux catégories:

1. le kaolin.
2. les argiles gonflantes.

Ces dernières contiennent de l'eau structurale, qui varie en fonction de l'état d'hydratation de l'argile [8]. Selon la charge des feuilles on distingue deux familles d'argiles présentant des propriétés d'échange d'ions, ce qui détermine la rétention des composés portant une charge électrique; les argiles cationiques et les argiles anioniques. Les argiles cationiques telles que les phyllosilicates dioctaédriques sont très abondants dans la nature, elles ont été employées dans plusieurs applications [9]. Tandis que les argiles anioniques appelées aussi Hydroxyde doubles lamellaires (HDLs), qui font l'objet de cette étude, existent rarement dans la nature. Mais elles peuvent être facilement synthétisées au laboratoire. Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitknecht dans les années 30-40 par la précipitation contrôlée en milieu basique en utilisant des solutions de sels métalliques à base de magnésium et d'aluminium [10].

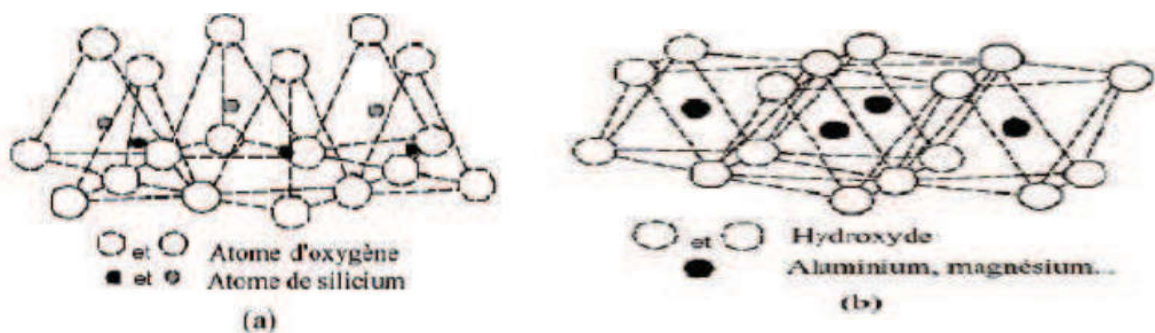


Figure I.1: Elements structuraux de bases des argiles lamellaires [11].

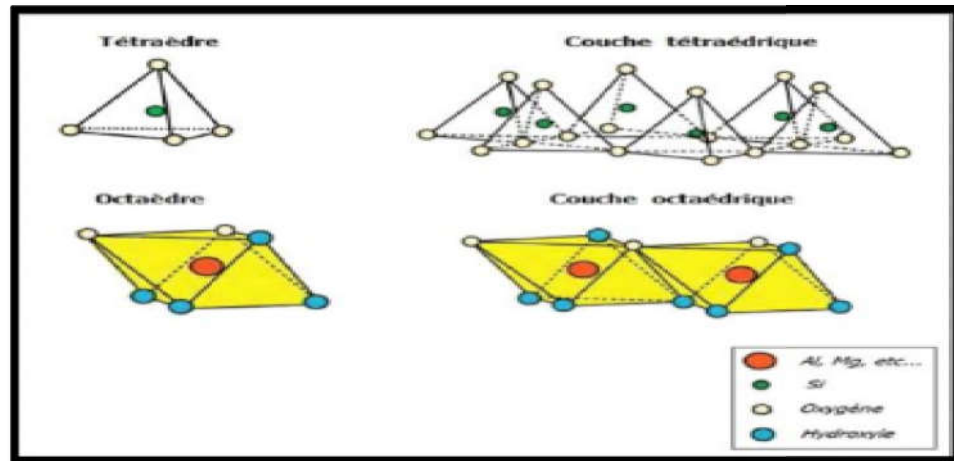


Figure I .2: Représentation des couches tétraédrique et octaèdre

I.2. Clacification d'argiles :

I.2.1. Les argiles cationiques :

L'argile est une matière première [12], composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [13]. 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 [14]. 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.3) L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire.

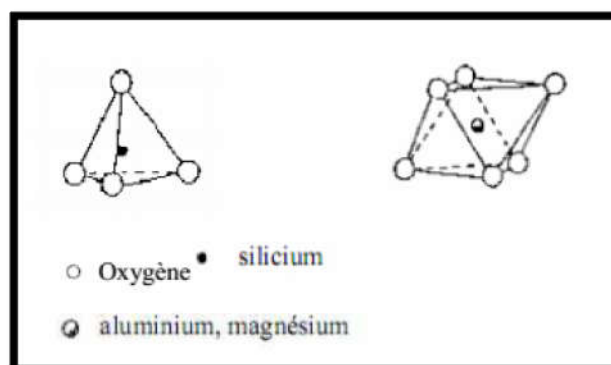


Figure I.3: Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre

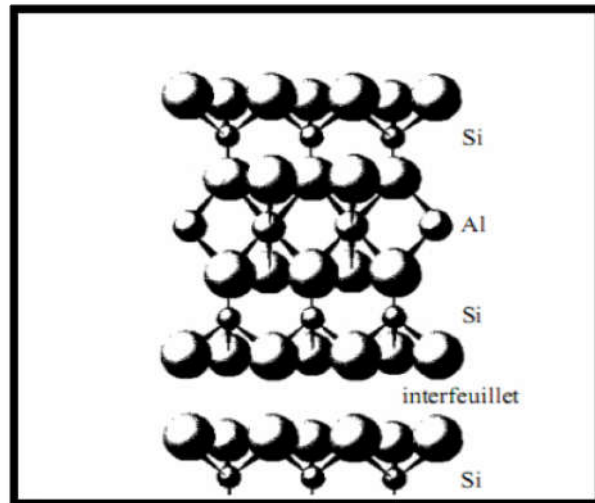


Figure I.4: Représentation schématique de l'empilement des feuillets [15].

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[16, 17];

Il existe différentes classifications des argiles :

- La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet[16, 18].
- 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) [16].

Les phyllosilicates se divisent en trois grandes familles:

I.2.1.a. 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.

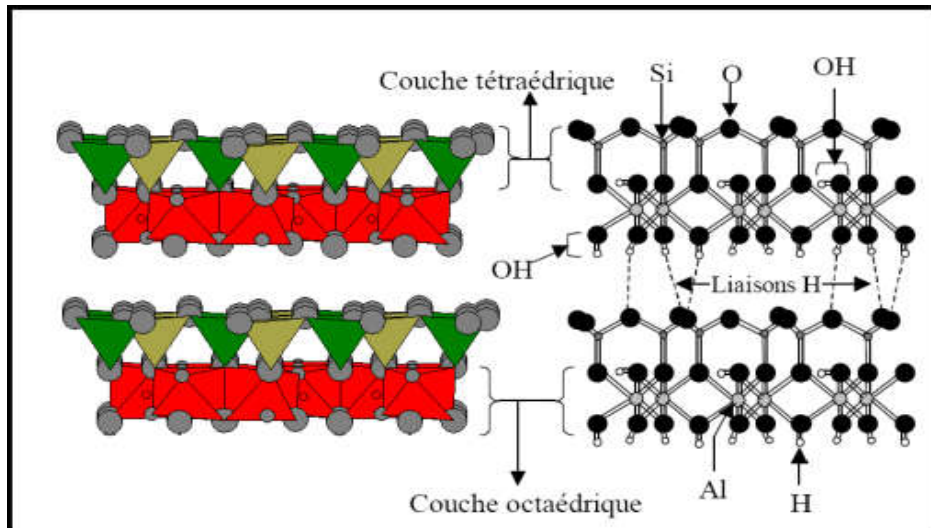


Figure I.5: Représentation schématique de la structure de la kaolinite

I.2.1.b. 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.

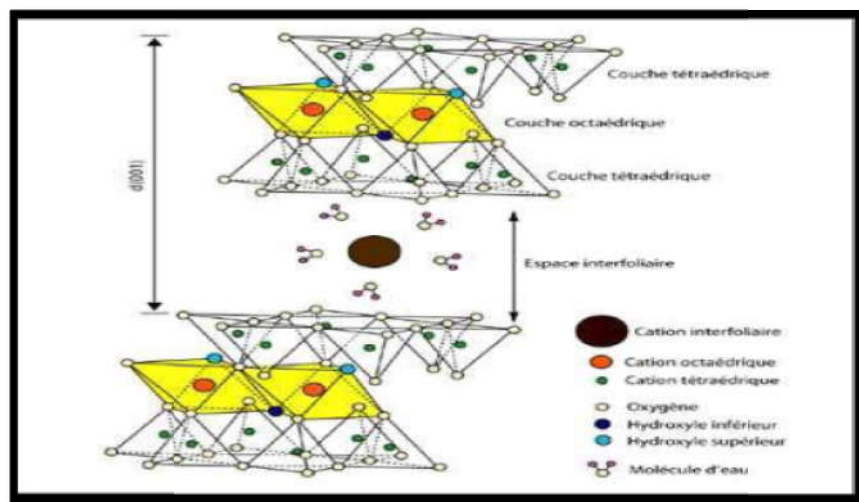


Figure I.6: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

I.2.1.c. 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 [19].

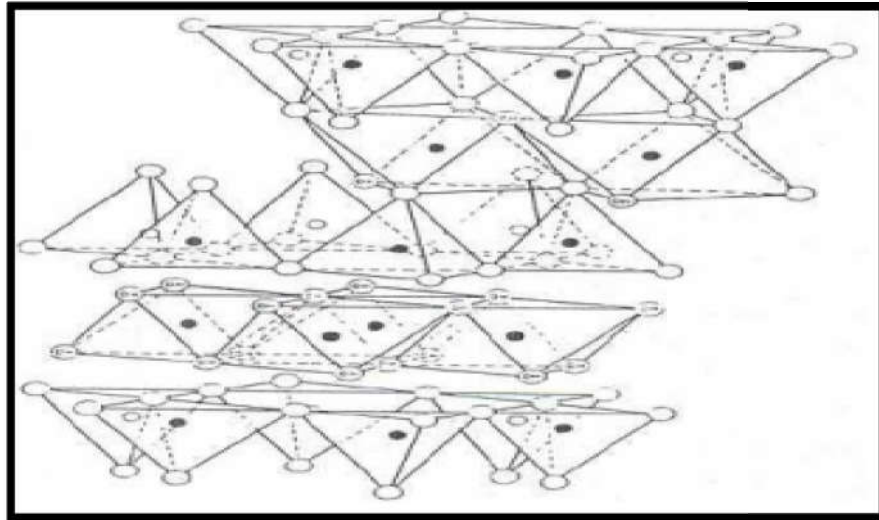


Figure I.7: Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO

I.2.2. Caractéristique physique d'argile cationique :

I.2.2.a. 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 [20, 21].

Tableau I.1: Caractéristiques de minéraux:

Minéral	La capacité d'échange cationique (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

I.2.2.b. La surface spécifique:

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. Elle peut atteindre les 800 m²/g si les particules sont complètement hydratés. Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface 40. Letableau (I-1) résume les valeurs standards caractéristiques des surfaces de quelques familles argileuses[22].

Tableau I.2: Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux

Argiles	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface total(m ² /g)
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	751
Chlorite	0	15	15

I.2.3. Les argiles anioniques :

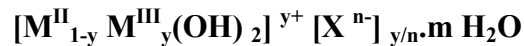
Les argiles anioniques (ou hydroxydes doubles lamellaires) possèdent une structure en feuillet très favorable à des propriétés d'échanges anioniques et donc au piégeage des molécules organiques (pesticides, insecticides, ...) ou d'anions minéraux polluant agricoles et industriels. De plus ces matériaux qui ont un intérêt scientifique, industriel, écologique et médical peuvent se trouver à l'état naturel et ont un prix de revient très bas[23].

I.2.3.a. Description structurale:

Les HDL sont des composées lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure

des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$.

Ces unités octaédriques contiennent des cations métalliques divalents qui occupent les centres est entourée par six groupement OH^- disposé sur les côtés. L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Dans les phases HDLs, des cations trivalents M^{3+} substituent une partie des cations M^{2+} dans les couches induisant ainsi la formation de feuillets chargés positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $y = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anionique et des molécules d'eau comme le montre la Figure.I.9 la formule générale des HDLs est [24] :



M^{II} et M^{III} : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.

X^{n-} : représente l'anion de compensation intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisé. Les plus souvent rencontrés sont : $X^{n-} = Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ [25-27], le plus commun est le CO_3^{2-} [28,29].

n : la charge d'anion.

M : le nombre des molécules d'eau avec $m = 1 - 3/y$ [30,31].

Y : la fraction du cation (3+) dans la structure qui est définie comme $y = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ [25].

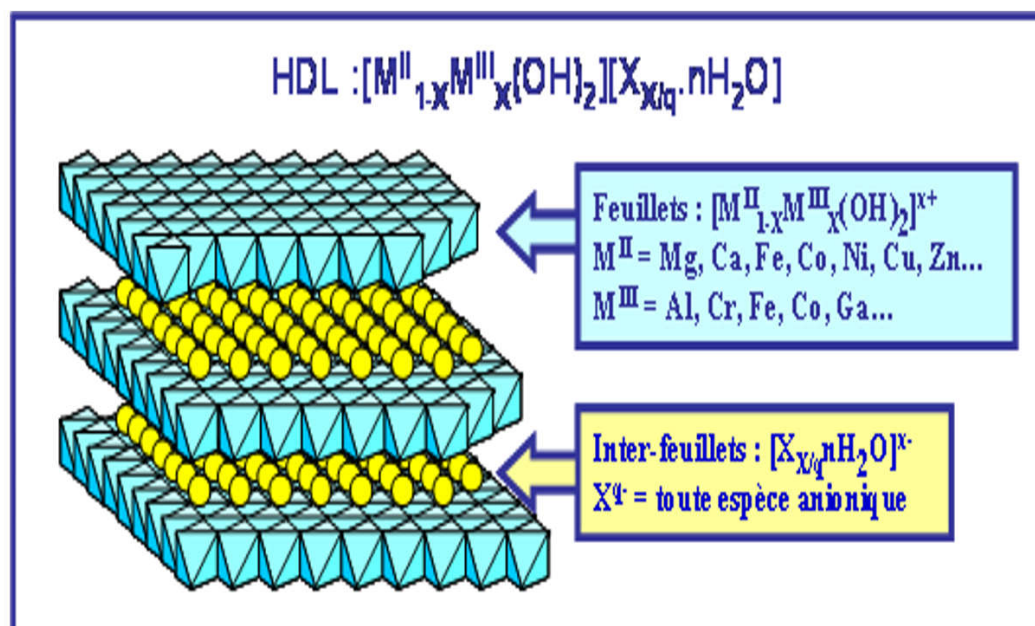


Figure I.9: Représentation schématique des HDLs [24].

Le tableau I.2 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale $M_6M_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [30].

Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux poly types reportés (3R ou 2H) [33].

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H ; répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R ; répétition de trois couches). [27-33].

Tableau I.3: Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule		Symétrique
	a (Å)	c (Å)	
Hydrotalcite $MgAl(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.05	22.81	3R
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.60	2H
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	3.11	23.41	3R
Sjogrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	3.11	15.61	2H
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	23.40	3R
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.10	15.60	2H
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.02	22.59	3R
Reevesite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.08	22.77	3R

I.2.3.b. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}) :

La possibilité de modifier la nature du feuillet est le principal intérêt du HDL, en conférant certaines propriétés physico-chimiques de ce matériau. De nombreuses études se sont focalisées sur les couples de cations possibles pouvant être incorporés dans la structure et leurs proportions. Certains chercheurs se sont également intéressés à la synthèse des HDLs ternaires ou même quaternaires. Ainsi, les possibilités sont nombreuses [34].

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDLs appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

Cations divalents : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Cations trivalents : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga... [35].

I.2.3.c. Nature des anions interlamellaires :

Il est généralement difficile d'obtenir une description structurale de l'espace entre les feuilles, et cela est dû au fait que les anions ne se forment pas de sous-réseau solide, car ce phénomène est accru par la présence des molécules d'eau.

Généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [36]. Les anions interlamellaires intercales équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et /ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec (HDL), parmi ces anions on peut citer :

anions simples: CO_3^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- [37].

halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$

Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...

oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...

Ligands macrocycliques : metalloporphyrines, metallophthalocyanines ...

Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate ...

Hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...

Anions organiques ou polymères : acides adiptique, oxalique, malonique ...

L'intercalation des entités anioniques volumineuses dans le but d'élargir l'espace interfeuilleté en raison d'utiliser ces matériaux comme catalyseurs.

I.2.3.d. Propriétés caractéristiques des HDLs:

Plusieurs propriétés caractérisent les HDLs parmi lesquelles :

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

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique. Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g [38].

B)- La surface spécifique :

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g [39.40].

I.3. Méthodes de synthèse:

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de la phase HDL. nous pouvons donc optimiser des propriétés spécifiques comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la Figure (I. 10)

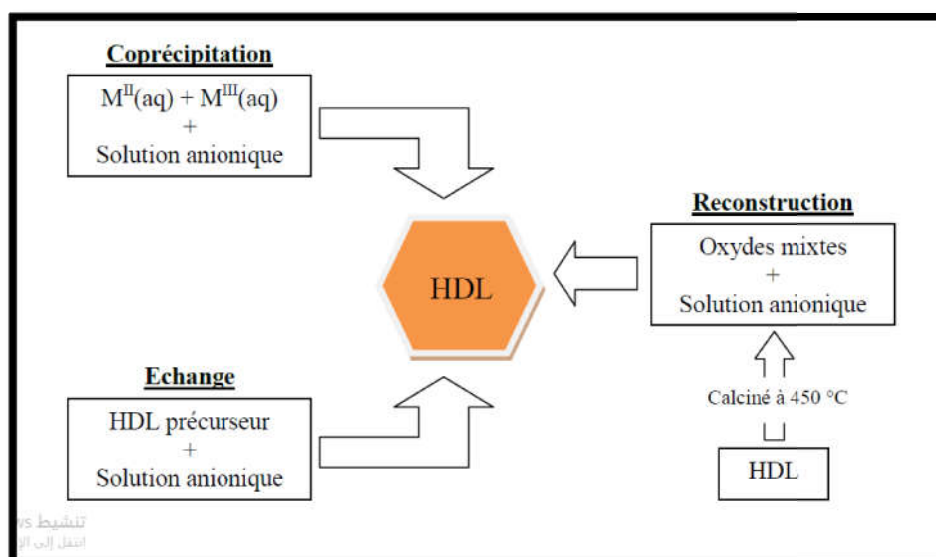


Figure I.10: Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs [41].

I.3.1. Co-précipitation:

La méthode de Co-précipitation est considérée la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste par l'ajout d'une solution de base pour obtenir un précipité des sels métalliques (contenant l'anion que l'on souhaite à intercaler).

Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et aussi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de Co-précipitation :

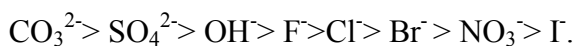
la Co-précipitation à forte sursaturation et la Co-précipitation à faible sursaturation[41].

I 3.1.a. Co-précipitation à faible sursaturation:

Cette méthode de synthèse est réalisée en ajoutant lentement d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet à une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire à intercaler.

Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [42]:



Étant donné que la forte affinité des carbonates, l'intercalation des autres espèces anioniques nécessite de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

I.3.1.b. Co précipitation à forte sursaturation:

Cette méthode est également appliquée par l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et produit généralement des cristallites de petite

tailles. la phase hydrotalcite obtenue par cette méthode contient des impuretés tel que hydrox-sels ou d'hydroxydes simples. puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse[41].

I.3.2. Echange anionique:

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur.

Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de Co-précipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [43].

Pour que l'échange soit en succès, certains facteurs doivent être respectés :

- **L'affinité de l'anion à intercaler** : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande.
- Le milieu réactionnel : pour faciliter l'échange, il faut choisir un solvant adapté afin de pouvoir agrandir l'espace entre les feuilles [44,45].
- **Le pH du milieu** : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion.

Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des HDL est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des pH inférieurs à 4.

- La composition chimique de la couche cationique :

La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'inter feuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites inter foliaires. Par conséquent, le matériau ainsi produit possède une très bonne cristallinité, avec peu de déformations turbostratiques. Iyiet al. ont proposé différentes méthodes afin de désintercaler les anions carbonate intercaler [46-47].

Il y a plusieurs facteurs qui influent sur le taux d'échange anionique des HDLs:

- L'affinité de l'anion à intercaler
- Le milieu réactionnel
- Le pH du milieu
- La composition chimique du feuillet

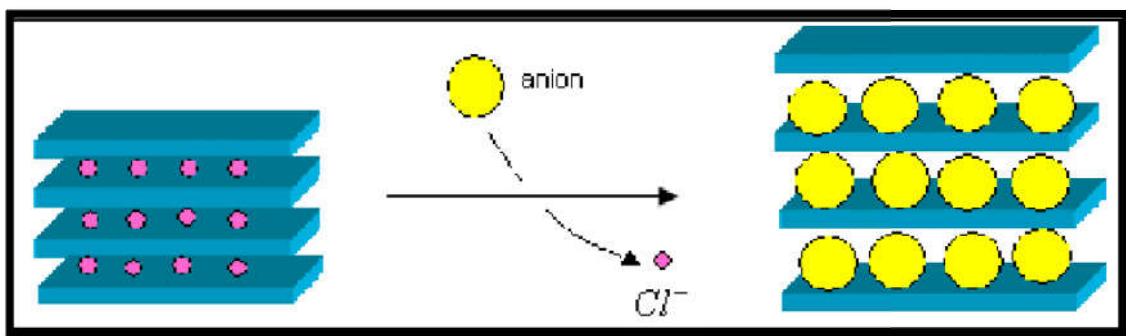


Figure I.11: Principe de la méthode d'échange anionique [48]

I.3.3. Reconstruction:

La méthode de réapprovisionnement dépend d'une propriété très excitante dans les HDLs dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 500 °C), l'eau inter foliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués à partir de la matrice, ils sont transformés en différents oxydes mixtes.

L'anion initialement intercalé dans l'espace inter foliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques.

Le contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [49-50].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, représentés par le modificateur et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [51-52].

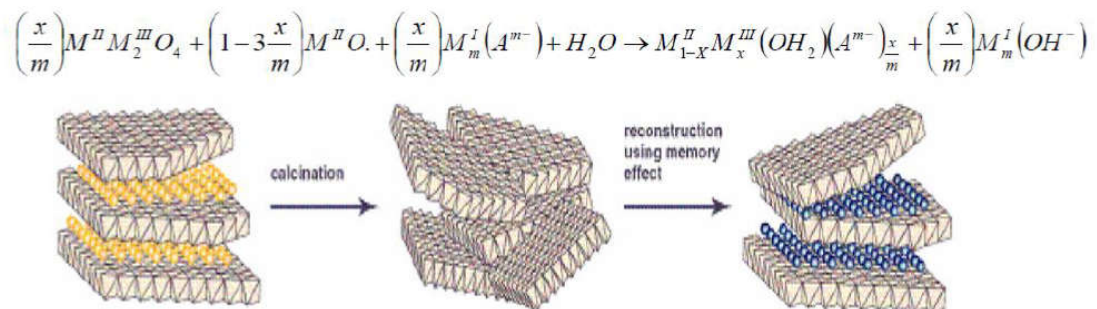


Figure I.12 : Principe de la reconstruction (effet de mémoire) [53].

I.3.4. Traitement post-synthèse:

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

Cela nécessite quelques méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux.

les résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène[41].

I.4. différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires:

Les hydroxydes doubles lamellaires tels qu'ils sont ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée, ...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt

grandissant d'abord de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [54 - 55] (Voir Figure I.13), parmi lesquels on peut citer :

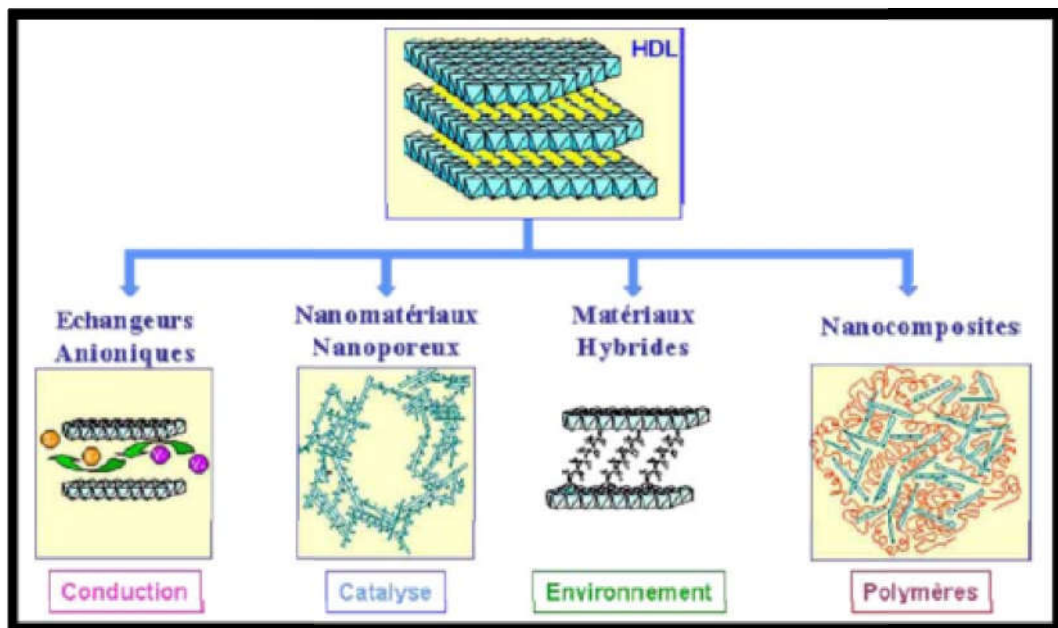


Figure I.13: Les différents domaines d'application des HDLs [56]

I.4.1. Applications dans le domaine environnemental:

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de retenir des particules chargées négativement par adsorption en surface ou par échange d'anions grâce à sa surface spécifique élevée et à la flexibilité de sa surface de couche structurale [57, 58]. Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De même les produits issus de leurs traitement thermique sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par de réactions d'échange d'ions et de la reconstruction [58-60]. L'intérêt de ces composés a été démontrée dans le traitement des eaux polluées par des anions tel que nitrates, phosphates ou chromates [61, 62], ainsi que la sorption de molécules toxiques comme les pesticides qui sont utilisées dans l'agriculture [63]. ces matériaux sont aussi utilisés dans la sorption des élément trace métallique [64, thèse rouahna] [65].

I.4.2. Applications dans le domaine médical:

Les HDLs ont trouvés leur premières applications médicales comme compose antiacide pour éliminer les phosphates dans les fluides digestifs gastro-intestinaux afin de prévenir le développements pathologiques [66].Ces propriétés pourraient également être exploitées pour le libération contrôlée de la substance active intercalée par des HDL biocompatible. l'espace inter feuillet joue un rôle essentiel dans la protection du élément actif et leur efficacité contre l'oxygène, les rayonnements UV,... etc. Par conséquent le processus de libération est réalisé au moyen d'une échange d'anions . le tauxd'échange est dépendante de la composition du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [67].cependant, La difficulté réside dans le chemin de gestion car sa nature principale conduit a une dissolution immédiate en cas de mise en œuvre par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont été développés avec des polymères pour protéger le matériau, sans changer leur fonction.

I.4.3. Application industries:

- Tamis moléculaire
- échangeurs d'ions [68].

Chapitre II:
Phénomène de
photocatalyse

II.1. Définition de la catalyse:

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance est appelée qui est plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. En présence du catalyseur en réactions chimiques permet d'abaisser l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. De plus, de point de vue plus économique, en garantissant le même produit final avec des faibles couts. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien changé ses paramètres thermodynamique.

Alors que, Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable [69]. Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. il est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel et totalement régénérée dans la fin de la réaction. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction [70].

II.2. Catalyse hétérogène:

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel mise en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène[69].

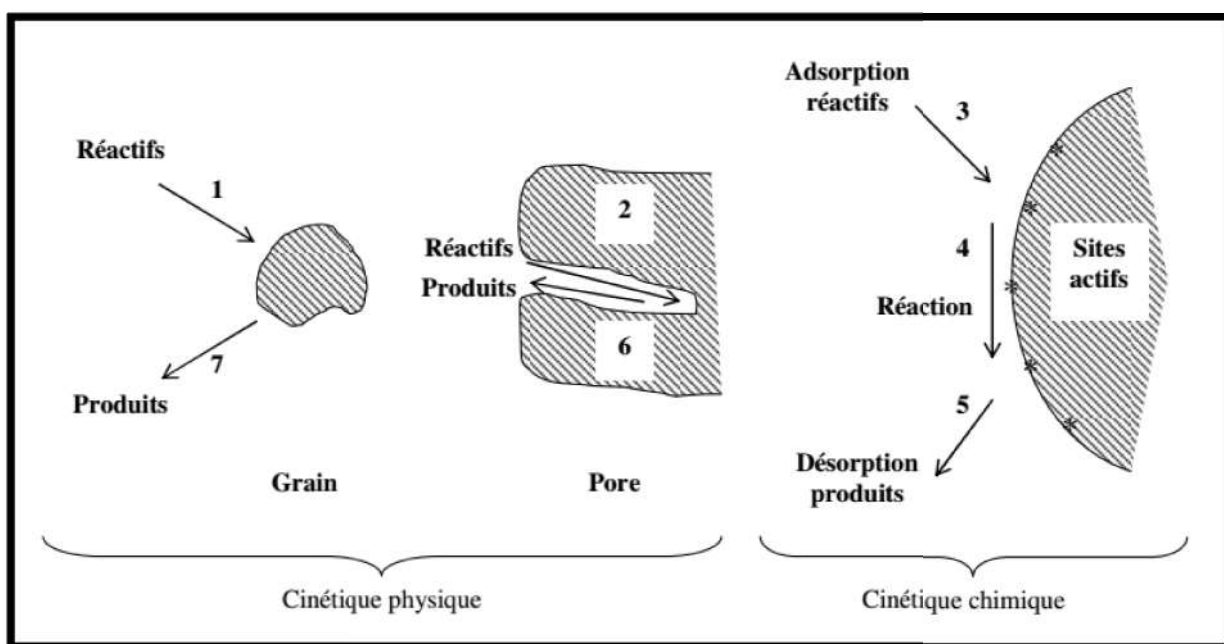


Figure II.14: Réaction catalytique (Visualisation des étapes en catalyse hétérogène)

II.3. Photocatalyse

La photocatalyse dans la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène[69].

II.4. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles[71] ou totales[72,73] déshydrogénations, transfert d'hydrogène[74], échanges isotopiques[75], déposition métallique[76], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse.

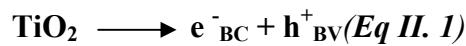
Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des techniques d'oxydation Avancée (TOA) employées en traitement d'eau ou d'air. La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure[72]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes:

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
2. Adsorption en surface de TiO_2 .
3. Réaction de la molécule adsorbée.
4. Désorption des produits de réaction.
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence[69].

II.5. Mécanisme de la photocatalyse :

Les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés standard l'existence d'une bande interdite ou (bande hole, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC). La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le in addition to souvent bright colors, standard un semi-conducteur tel que le TiO_2 . L'excitation photonique d'un semi-conducteur standard une radiation d'énergie supérieure à E_g , permet à un électron de passer de la bande de valence de ce semi-conducteur à sa bande de conduction à travers la bande interdite, formant une lacune électronique (trou positif : h^+)



Une paire électron-trou positif (e^-/h^+) est ainsi formée, c'est-à-dire un système oxydoréducteur (Figure II .15). Les espèces formées (e^-/h^+) à la surface du catalyseur peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface ou avec des groupes superficiels [77].

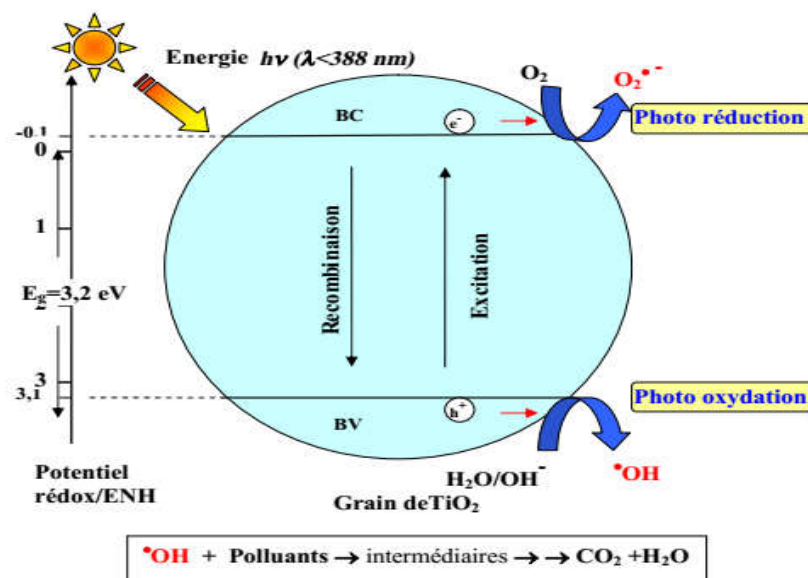
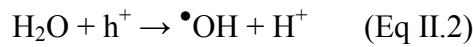


Figure II. 15: Principe de la photo catalyse hétérogène sur TiO_2

La formation du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes:



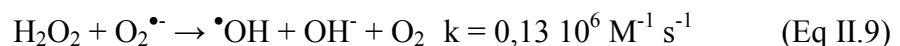
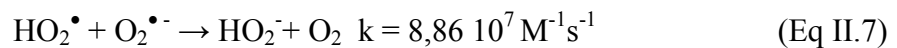
Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet:



Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde:



Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux $\bullet\text{OH}$ selon les équations [78] :



Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux.



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé.
- un radical à la surface et le polluant en solution.
- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires (e^-/h^+) formées se combine en libérant de la chaleur.



Cette recombinaison se traduit évidemment standard une perte d'efficacité et standard une réduction de l'activité photocatalytique, puisque l'excitation ne produit pas de change photochimique, et il convient donc de les minimiser. En nonapparence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, comme l'eau et l'oxygène, cette réaction de recombinaison est très rapide. Le temps de réaction est de l'ordre de la picoseconde [79].

III. Synthèse bibliographiques d'application des HDL En catalysehétérogène:

Les HDL et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène et en trouveront sûrement d'autres dans le futur dans des domaines encore inexplorés. A titre exemple, on peut citer:

Ont préparés:(*A. Aristizabal et al., 2011*).

La réduction catalytique de nitrates dans l'eau en utilisant un catalyseur de type Pt supporté par différents matériaux HDLs de type CuZnAl calcinés avec un rapport (Cu+Zn)/Al = 3 et pour différents rapport Cu/Zn(0,5 ; 1 et 2). les résultats ont montré que le rapport atomique (Cu/Zn) a une influence importante sur la conversion de nitrates à cause de l'interaction de cuivre dans le support et l'addition du Pt. Dans l'intervalle 0,5 - 2% (Pt/Cu) aucune influence sur la conversion du nitrate en comparaison avec le rapport(Cu/Zn) [80].

ont préparés:(*J. S. Valent et al., 2010*).

une série des phases HDLs contenant différentes cations divalents et trivalents de type $[Mg_{1-x}Me_xAl_y(OH)_2](CO_3)_{y/2} \cdot nH_2O$, avec Me : Cu, Fe, Ni ou Zn, ont été préparé par la méthode de Co-précipitation et ont été ensuite calcinés à 550°C. En fonction du cation réductible de substitution Me, les LDH peuvent être adaptées pour être sélectives vis-à-vis des réactions de déshydrogénation ou de déshydratation. La conversion catalytique du

4-méthylpentan-2-ol, une réaction sensible acide-base, reflète les variations des propriétés acide-base bifonctionnelles des LDH substituées par Me. Par exemple, lorsque Me : Zn ou Cu, les LDH calcinées catalysent sélectivement (98) à (100 % en moles) la déshydrogénation du 4-méthylpentan-2-ol en MIBK à conversion élevée (39–100 % en moles). La conversion de 4-méthylpentan-2-ol à 200°C [81].

ont préparés: (*F. Tzompantzi et al., 2014*)

Des hydroxydes doubles en couches ZnAlLa (rapport molaire La/Zn de 0,005, 0,01 et 0,03) ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation et calcinés à 500°C. L'évaluation de la photoactivité dans la dégradation du phénol à l'aide d'une lampe UV-Vis de faible intensité (254 nm et 4400 W/cm²), a montré les valeurs maximales en phénol minéralisation 88-66% avec les échantillons de ZnAlLa, par rapport à celle obtenue avec l'oxyde de ZnAl (%48).

Ces résultats montrent que les oxydes mixtes de ZnAlLa préparés à partir du traitement thermique de ZnAlLa LDH sont des matériaux prometteurs pour une minéralisation efficace du phénol. Ou encore l'utilisation des oxydes mixtes ZnAl et ZnAlLa, obtenus à partir d'un traitement thermique des HDL dans la photodégradation du phénol qui montrent que leur efficacité dans la minéralisation du phénol (88%) avec ZnAlLa et (48%) avec ZnAl [82].

Ali, A. et coll. (2019) ont préparé un hydrotalcite de type CoMgAl-LDHs par la méthode de Co-précipitation et ont étudié l'activité catalytique de ce matériau vis-à-vis la réaction de photocatalyse. afin de tester leur activité catalytique, leurs propriétés structurelles et texturales plusieurs techniques ont été utilisées, à savoir UV-Visible, BET, ATG, MEB et DRX. Les résultats de caractérisation montrent que le photocatalyseur est à une structure lamellaire de type hydrotalcite.

Le teste catalytique est appliqué sur trois colorants: méthyle orange, rhodamine talcum, et méthylène Blue. Les résultats ont montré que 85,7% et méthyle orange a été dégradé au cours de 300min. cependant, la dégradation de autres colorants par ce matériau donne des mauvais résultats [83].

Kai Y. et coll.(2007) ont synthétisés des hydrotalcites de type MgCoAl-HTL par la méthode de Co précipitation à pH variables. Les facteurs qui influent sur la préparation des HDLs a été systématiquement discuté, ce qui comprenait les valeurs de pH, les rapports molaires de Mg^{2+} à Co^{2+} , les concentrations de la solution, ainsi que la température et la durée du traitement hydrothermal. Les résultats ont montré que lorsque le pH allant de 7,6 à 8,5 ou 5,5 à 6,2 dont les rapports $(Mg^{2+}+Co^{2+})/Al^{3+} = 2$ et Mg^{2+}/Co^{2+} allant de 1,00 à 2,00 où la température et la durée du traitement hydrothermal étant de 110°C et 6 h, des phases MgCoAl-HTLcs uniques avec une cristallinité élevée ont été obtenus. La réaction de synthèse de l'éther méthylique de benzène à partir du méthanol et du benzaldéhyde a été choisie pour étudier l'activité catalytique de MgCoAl-HTLcs. Le catalyseur a montré une activité élevée et une stabilité élevée dans la synthèse de l'éther méthylique de benzène dans les conditions réalisables [84].

Zhenzhen S. et coll.(2020) ont préparés un matériau composite de type hydrotalcite dopé par TiO_2 nommé ($TiO_2@Mg-Al$ LDH) a été préparé à partir de laitier de haut fourneau et utilisé pour la dégradation photo catalytique de la tétracycline (TC) en solution aqueuse. Au concentration initial 20 mg/L de TC, le taux d'élimination du TC était supérieur à 90 % en 120 min en utilisant des radiation UV en combinaison avec $TiO_2@Mg-Al$ LDH. Les tests de trempe radicale et l'analyse EPR ont indiqué que la dégradation et la minéralisation de TC étaient attribuées à la production de radicaux OH^\bullet abondants, O^{2-} et h^+ dans des conditions UV, qui a effectué une proportion différente d'élimination, par rapport à l'expérience d'adsorption sans irradiation lumineuse. Il a indiqué que l'effet synergique de l'hydrotalcite et de la photo catalyse pourrait permettre une photo dégradation efficace du TC par le TiO_2 . Le $TiO_2@Mg-Al$ LDH synthétisé par le laitier de haut fourneau a présenté une bonne perspective d'élimination des traces de polluants organiques sous l'effet synergique de l'adsorption et du photo catalytique UV [85].

Na M. et Yi J.(2018) ont utilisés les oxydes métalliques mixtes (MMO) comme des semi-conducteurs qui jouent un rôle très importants dans les réactions photo catalytiques pour le traitement des eaux, tels que l'élimination des colorants organiques et des ions métalliques. Ces composés de type hydrotalcite ($CuAl$ -HTLcs) ont été synthétisés par la méthode de Co précipitation en utilisant $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ comme matières premières. Les tests électrochimiques ont démontré que les composites $CuAl$ -MMO ont de bonnes activités photo catalytiques pour l'élimination de la Rhodamine B (RhB) et du Cr (VI) en présence de irradiation UV.

Les activités photo catalytiques pertinentes des composites CuAlMMO ont été attribuées à la synergie entre les deux composants. Dans l'ensemble, ces données semblent prometteuses pour une utilisation future du CuAl-MMO en tant que photo catalyseur important pour l'épuration de l'eau [86].

Bhuvaneswari K. et coll. (2021) ont préparés des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) supporté par des nanoparticules d'oxyde de zinc avec un hybride de triple hydroxyde ZnMgAl par traitement hydrothermal direct. Dans la présente étude, l'activité photo catalytique des matériaux hybrides préparés a été étudiée en utilisant du bleu de méthylène et du phénol incolore sous irradiation lumineuse visible. L'efficacité de dégradation photo catalytique du HDL, du MWCNT et du MWCNT,ZnO et HDL est respectivement de 48,11%, 4,4% et 96,7%. La nanostructure hybride préparée présente une propriété photo catalytique élevée en raison de son effet synergique, de la séparation élevée des porteurs de charge et de la surface importante d'absorption de la lumière visible. L'utilisation de MWCNT a amélioré l'activité catalytique du photo catalyseur préparé. Le matériau hybride préparé améliore particulièrement l'absorption de la lumière visible et, ainsi, l'activité photo catalytique et la stabilité cyclique du matériau catalyseur [87].

Li Z. et coll. (2016) Les oxydes de métaux mixtes ZnO/NiO/ZnAl₂O₄ ont été synthétisés avec succès par voie hydrotalcite comme précurseur, de dans laquelle des quantités appropriées de solutions de sels métalliques ont été mélangées pour obtenir une nouvelle série d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) de ZnNiAl en tant que précurseurs, suivie d'une calcination sous températures différentes. Les activités photo catalytiques des échantillons ont été évaluées par dégradation du méthylorange (MO) sous l'irradiation solaire simulée. Les effets du rapport molaire Zn/Ni/Al et de la température de calcination sur la composition, la morphologie et l'activité photo catalytique des échantillons ont été étudiés. Les résultats ont indiqué que par rapport aux ZnNiAl-LDH, l'oxyde de métal mixte a montré des performances photo catalytiques supérieures pour la dégradation de MO. Un taux de décoloration photo catalytique maximum de 97,3 % en 60 min a été obtenu à partir du HDL avec le rapport molaire Zn/Ni/Al de 2:1:1 et la température de calcination de 500 °C [88].

Silvia P. P. et coll. (2011). Ont préparés des hydroxydes doubles lamellaires de type (MgAl-LDH) par la méthode sol-gel en utilisant une irradiation ultrasons dans l'étape de cristallisation. Les anions intercalaires étaient le nitrate et l'acétylacétonate-éthoxyde. Les solides ont été caractérisés par XRD, BET et MET. Les mélanges TiO₂/MgAl LDH ont été préparés en mélangeant le MgAl LDH (tel que préparé) ou calciné avec du TiO₂ (Aldrich,

99,9%) dans différents rapports. Les activités photocatalytiques des mélanges TiO_2/MgAl LDH ont été évaluées à travers la dégradation du phénol comme polluant modèle. Le mélange TiO_2/MgAl LDH (1:1) était plus photocatalytiquement actif pour la dégradation du phénol que le TiO_2 pur. L'effet de synergie a été attribué à une production plus élevée de radicaux OH, qui ont été formés à partir des hydroxydes structuraux. De plus, la phase d'hydrotalcite a amélioré l'adsorption du phénol et son transfert vers les sites TiO_2 où le phénol a été dégradé photocatalytiquement [89].

Conclusion

Conclusion

Notre présent travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires qui ont la possibilité de les utilisées dans nombreuse domaines liés à l'épuration de l'environnement, à la séparation photocatalytique de l'eau et à la photo réduction du dioxyde de carbone. Cela est dû à leurs structures en couches uniques, à leur flexibilité combinée, à leur faible coût de fabrication et facilité de synthèse. Elle a pour objectif principal le mode de préparation et l'application des (HDL) dans les réactions de photocatalyse pour éliminer des micro polluants . Dans le processus de photocatalyse, les photocatalyseurs à base de LDH sont généralement soumis à une variété de méthodes de synthèse. Cependant, certains défis majeurs incluent la simplification du processus de synthèse avec une cristallinité élevée, une dispersion élevée et une exposition adéquate des sites actifs, un contrôle précis de la taille et de la morphologie des particules et une stabilité catalytique. Les études bibliographiques ont montré l'efficacité de ces matériaux vis-à-vis les réactions photocatalytiques.

Référence

Reference:

- [1]H. Hea,b , Ray L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Kloprogge , Changes in the morphology of organoclays with HDTMA surfactant loading, Applied Clay Science 31 (2006) 262-271.
- [2] 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 , (2008), P:34 .
- [3]B.H.Hameed, Equilibrium and Kinitics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, Coll and Surf A, Physicochem. Eng, Aspect 307 (2007), p: 45-52.
- [4]Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. Chemistry - A European Journal, 2009. 15(16): p. 3920-3935.
- [5]Kannan, S., Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms. CatalysisSurveysfromAsia, 2006. 10(3-4): p. 117-137.
- [6]Huchon, Raphael.Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support. Lyon : université claudebernard, 2006
- [7]wafachoumane "journal of life sciences 9(2015) 449-455 doi:10.17265/1934-7391/2015.09.007
- [8]R. Morel, *les sols cultivés*. Lavoisier, Paris (1996) 9-11.
- [9]S. Caillere, S. Henin, M. Rautreau , ‘ *Minéralogie des argiles*’, tome 1 Masson . Paris (1982).
- [10]Rives V. ; « Layered Double Hydroxides : Present and Future » ; *Nova Science Publisher*, New York,(2001).
- [11]M.W.Lertwimolnun, «Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis» Ecole Nationale supérieure des Mines de paris,2006.
- [12]S.Cailler, S.Henin, M.Pautureau, *Minéralogie des argiles*, 1.structure et propriétés physico chimique, 2éme édition, (1982). P11
- [13] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).

[14] 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

[15] 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).

[16] Nevila Jozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multiechelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).

[17] S. Cailler, S. Henin, M. Pautureau, minéralogie des argiles, 2. classification et nomenclature, 2^{ème} édition, (1982). P 11,29.

[18] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur -Strasbourg (2006).

[19] Mokhtar Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).

[20] Koffi Léon Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges (2006)

[21] Nadjet Lahoues, Propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse magister, université FA Sétif (2005)

[22] Y. Ma et al .2010 « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A 76, 122–129 ».

[23] M. BADREDDINE, A. LEGROURI, A. BARROUG *Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Université Cadi Ayyad, B.P. S 15, 40001 Marrakech, Maroc.*

[24] YOU.Y.W., Zhao. H.T., & Vance, G. F, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: preparation and adsorption characteristic, J. Master. Chem.12, (2002), p:907-912.

[25] YOU.Y.W., Zhao. H.T., & Vance, G. F. Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays, Env. Tech .22, (2001), p:1447-1457.

[26] YOU.Y.W., Zhao. H.T., & Vance, G F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2- methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Coll.Surf. A21*, (2002), p:217-226.

[27] YOU.Y.W., Zhao. H.T., &Vance, G. F&Zhao.H. T Selenium adsorption of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci .20*, (2001), p:13-25.

[28]Kloprogge, J T., &Frosi, R.L. Infrared emission spectroscopy study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotalcite catalysts. *Appl. Cata. A185*, (1990), p:61- 71.

[29]Millange), F, Walton, R. I, &Ohare, D. Time –resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcide –like compounds, *J. Mater. Chem.10*, (2000), p:1713-1720.

[30] YOU.Y.W., Zhao. H.T., & Vance, G.F. Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxide, *Coll.Surf. A205*, (2002), p:161-172.

[31] Kang, M.J., Chum, R.S., Rhee, S.W. &Do, Y. Comparison of portions and behavior of I and TcO₄ - on Mg/Al layered double hydroxide *Radio, Chim. Acta .85*, (1999), p:75- 63.

[32]Prinitto F., Ghiotti, G., Graffin, P., &Tichit, D., Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide with co-precipitation samples, *Micro porous and Mesoporous Materials.39*, (2000), p:229-247.

[33]Dupin, J-P., Martinez. H. Guimon. G., Dumitriu, E., &Fechete, L., Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxide with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Appl. Clay Sci.27*, (2004), p:95-106.

[34]Reichle, W.T., Kang, S.Y., &Everhardt, D.S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *J. Cata.101*, (1986), p: 352- 359.

[35]Kloprogge, J.T., Warton, D., Hickey, L. & Frost, R.L Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃ ⁻², NO₃ ⁻, SO₄ ⁻² and Cl O₄ ⁻ in Mg/Al Hydrotalcite. *Amer, Miner.87*, (2002), p:623-629.

[36]Pavan, P. C., Eduardo, L. C., and Valim, J. B., Sorption of Anionic Surfactants on layered double hydroxide,*J. Coll.Interf. Sci.229*, (2000), p:346-352.

- [37] Klopogge, J.T., Hickey, L., & Frost, R.L. Synthesis, spectroscopy and characterization of deuterated hydrotalcite, *J. Mater. Sci. Lett.* 21, (2002), p:603-605.
- [38] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [39] 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
- [40] 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 B* 125 (2005) 89-95
- [41] Nawal Drici. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD007 . tel-01488539
- [42] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. "Catal. catalysts for low-temperature methanol synthesis. preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors", 85(1984)260
- [43] E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, *Chem. Lett.*, (1989)1485-1487.
- [44] W. T Reichle, J. Catal , "catalytic reaction by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals", 94(1985) 547.
- [45] C.S. Swamy, S. Kannan, S. Velu, "calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of NO₂ in simulated process streams", *Main Group Elements and their Compounds*. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi (1996).
- [46] S. P. Newman, W. Jones. "Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions", *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26–40
- [47] W. Kagunya, M. Chibwe, W. Jones, " synthesis and structural characterisation of LDH-organic intercalates". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 244(1994)155–160

[48]V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, M. Nocchetti, L. Perioli, "Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs". J. Pharm Sci. 92 (2003) 1407–1418.

[49]T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida, Y. Miyano, A. Okuwaki. "New treatment method for dilute magnesium-aluminum oxide", Bull. Chem. Soc. Jap. 75(2002)595–599.

[50]B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, "Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification", J.P. Besse, Czech.Chem.Comm., 63(1998) 732-740.

[51]L.M. Parker, N.B. Milestone, " the use of hydrotalcite as an anion absorbent", R.H. Newman. Ind. Eng. Chem. Res. 34(1995)1196-1202

[52]R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, " the link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates", D. L. Sparks, Environmental Sci. Techn. 33(1999) 3140

[53]F. Sels, E. D. Devos, A. P. Jacobs, " hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reations, Hydrotalcite-like anionic clays in organic reactions". Catalysis. Review. 43 (2001).

[54]W.T.Reichle. synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides,hydrotalcite), J. Catal. 101 (1986)

[55]W. T. Reichle. "Synthesis of qnionic cilay minerals(mixed metal hydroxides,haydrotlcite)" Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141]

[56]R. SEGNI, "caracterisation structurale proprietes d'echange et stabilite de materiaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6] + [X_n \ 1/n.XH_2O]$ -avec $M=Al,Fe,$ et Sc et $X=SO_4,CrO_4,V_2O_7$ et SiO_3 " Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand

[57]S. P. Newman, W. Jones. " Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions", J. Solid State Chem. 148 (1999) 26–40

[58]T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. "Adsorption behavior of IO₃-by CO₃²⁻-and NO₃-hydrotalcite", Clay Sci. 22(2002)17–23

- [59] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta. " Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides", *Appl Clay Sci.* 13(1998) 21–34.
- [60] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. " New method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminum oxide" 37(2003)1545–1550 *Water Res.* 37(2003)1545–1550
- [61] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, "Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification", *J.P. Besse, Czech.Chem.Commun.*, 63(1998) 732-740.
- [62] L.M. Parker, N.B. Milestone, "the use of hydrotalcite as an anion absorbent", *R.H. Newman. Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202.
- [63] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides", *J.P. Besse, Appl Clay Sci* 18 (2001) 255-264
- [64] rouahnanouredne. "shyntese des hydroxydes double lamellaires modifie par D2EHPA et leur application pour éliminer des cation Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} " these de doctorat 2020 chapitre I.
- [65] Y. Seida, Y. Nakano, "Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron", *Water Res.* 34 (2000) 1487.
- [66] Ookubo, A., K. Ooi, and H. Hayashi, "Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate, *Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate*". *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1992. **81**(11): p. 1139-1140
- [67] Choy, J.-H, et al , *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000. **39**(22): p. 4041-4045
- [68] Mme Aissani Aicha, et al, Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique
- [69] Huchon, Raphael. "Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur différent support". Lyon : université claudesbernard, 2006.
- [70] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. *Cinétique et catalyse*. Paris : Tec&Doc Lavoisier, 1996.

[71] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 60, Issue 3, (1979), 369-377

[72] J.M. Herrmann, photoCatalytic oxidation of gas phase volatile organic compounds using undoped and metal ions doped titanium dioxide thin films (1999), 115-129, (Elsevier "top cited article" award (2006))

[73] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, " Heterogeneous photocatalysis :an emerging for water treatment ", *Catalysis Today*, 17 (1993) 7-20

[74] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* **238**, (1972), 37-38

[75] J.M. Herrmann, H. Courbon, "Regioselective isotopic exchange between propane and deuterium over illuminated ptTiO₂ catalyst below room temperature", P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue 2, (1987), 426-432

[76] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1, September 1988, (72-81)

[77] Pichat P. et Fox M. A. "Photoinduced electron transfer", part D, Fox M. A., Chanon M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, ch. 6, 241(1988).

[78] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. (1988). " Critical review of rateconstants for reaction of hydrated electrons", hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O⁻) in aqueous solution. *J PhysChem Ref Data* 17, 513-886

[79] Rasaiah J., Hubbard J., Rubin R., Lee kinetics of bimolecular recombination processes with trapping S. H.(1990). "Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping". *J. Phys.Chem*; 94, 652-662

[80] Aristizabal A., M. Kolafa, S. Contreras, M. Dominguez, J. Llorca, N. Barrabés, D. Tichit and F.Medina ; « Catalytic activity and characterization of Pt/calcinedCuZnAlhydrotalcites in nitrate reduction reaction in water » ; *Catalysis Today* 175 (2011) 370-379

[81] Valente J. S., J. Hernandez-Cortez, M. S. Cantu, G. Ferrat and E. Lopez-Salinas ; « Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me : Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts » ; *Catalysis Today* 150 (2010) 340-345

[82]Tzompantzi F., G. Mendoza-Damian, J. L. Rico and A. Mantilla ; « Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs » ; *Catalysis Today* 220-222 (2014) 56-60

[83]Ali, A.et coll, T Linlin,S Ahmad, Y Hongying , JZhenan, Y Song "Preparation and application of metal ion-doped CoMgAl-hydrotalcite visible-light-driven photocatalyst" *International Journal of Industrial Chemistry* (2019) 10:121–131

[84] Kai Y. et coll.XianmeiXie, Jinping Li, Xiulan Wang, Zhizhong Wang

"Preparation, Characterization, and Catalytical Application of MgCoAl-Hydrotalcite-Like Compounds " *Journal of Natural Gas Chemistry* Vol. 16 No. 4 2007

[85]Zhenzhen S. et coll. , W. Hongyu. Zhang, D. Wang" Reinforce of hydrotalcite-like loaded TiO₂ composite material prepared by Ti-bearing blast furnace slag for photo-degradation of tetra cycline"*Journal of Water Process Engineering* 36 (2020) 101399

[86]Na M. et YiJ."CuAlHydrotalcite Formed CuAl-Mixed Metal Oxides forPhotocatalytic Removal of Rhodamine B and Cr(VI)" *ChemistrySelect* 2018, 3, 12676– 12681

[87]K.Bhuvaneswari. et coll , G. Palanisamy , KundanSivashanmugan , T. Pazhanivel , T. Maiyalagan"ZnO nanoparticles decorated multiwall carbon nanotube assisted ZnMgAl layered triple hydroxide hybrid photocatalyst for visible light-driven organic pollutants removal"*Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104909

[88] Li ZHANG, et coll. Chao -hua DAI, X. ZHANG, L.You-nian , J.YAN "Synthesis and highly efficient photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnNiAlayered double hydroxides Trans". *Nonferrous Met. Soc. China* 26(2016) 2380-2389

[89]Silvia P. P. et coll Miguel A. Valenzuela , Geolar Fetter , Sergio O. Flores " TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 914–919