

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES ANIONIQUES

Le but de ce travail est de valoriser les matériaux préparés en comparant leur capacité d'adsorption de polluants organiques avec la capacité d'adsorption d'une argile de synthèse qui est l'hydrotalcite organophile Mg-Al-SDBS.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires ou Hydrotalcites ou argiles anioniques, contrairement aux argiles cationiques compensent leur déficit de charges par des anions. Elles font d'objet d'intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique (CEA). La grande surface spécifique des argiles anioniques assure une capacité d'adsorption très intéressante des différents polluants anioniques comme certains colorants ou anions toxiques. En la soumettant à un traitement par des tensioactifs anioniques on peut rendre sa surface organophile et hydrophobe comme pour les argiles cationiques et ainsi on peut l'utiliser comme adsorbant de matières organiques hydrosolubles.

III. 1 Réactifs

Les réactifs $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaOH et le sodium dodécylsulfonate benzène utilisés dans la synthèse des hydrotalcites ont été fournis par Sigma-Aldrich Chemicals ou par Biochem. Ce sont des composés purs à 99%.

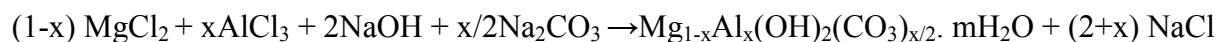
III. 2 Préparation de l'hydrotalcite Mg-Al- CO_3 et de l'hydrotalcite organophile Mg-Al-SDBS

La synthèse de l'hydrotalcite $\text{Mg-Al-}\text{CO}_3$ a été réalisée par la méthode de coprécipitation d'une solution de sels de Mg^{2+} et d' Al^{3+} et d'une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Reichle ([Reichle W.T., 1986](#)).

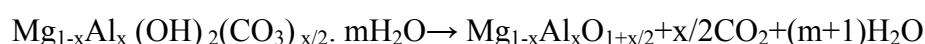
A 500 mL d'une solution de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.666 M et d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.333 M sont ajoutés 500 mL d'une solution de NaOH de concentration 2M et de Na_2CO_3 de concentration 1M. L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 3 heures avec un débit de 3 mL/min à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à 10 pendant toute la procédure. On obtient un précipité amorphe blanc. Le mélange est chauffé

et agité en bain-marie pendant 18 heures, il est lavé puis séché. Le résultat est une HDL MgAl-CO₃ avec un rapport Mg/Al de deux (2).

La réaction de formation de Mg-Al-CO₃ est la suivante :



L'hydrotalcite obtenue va être calcinée à 500°C pendant 4heures. La réaction d'oxydation proposée par Reichle (Reichle W.T., 1986) est la suivante :



L'organophilisation de l'HDL calcinée (MgAl-C) se fait en utilisant la méthode de reconstruction de l'HDL ou effet mémoire. L'hydrotalcite MgAl-C a été reconstituée par l'intercalation du dodecyl benzène sulfonate sodium (SDBS). MgAl-C est ajoutée à une solution de dodecylbenzènesulfonate de sodium (0.1M) dont le rapport solide / liquide est de 1g/50 mL. Le mélange a été agité pendant 16 h à 65°C sous flux d'azote (N₂) afin de réduire au maximum l'intercalation de CO₃. Le précipité obtenu a été lavé, séché à 65°C pendant 24h. Le matériau obtenu sera noté MgAl-SDBS.

III. 3 Caractérisation des HDLs Mg-Al-CO₃ et MgAl-SDBS

Les caractérisations physico-chimiques des HDLs sont une étape décisive après leur synthèse chimique. Les échantillons MgAl-CO₃, MgAl-C et MgAl-SDBS ont été soumis à l'analyse DRX afin de déterminer leur propriétés texturales et structurales et de comparer ces propriétés à celles données en littérature.

Bien que la cristallinité de l'HDL peut être maintenue jusqu'à 600°C en fonction du rapport Mg/Al (Lopez et al., 1997), les analyses DRX ont été effectuées pour déterminer si le traitement thermique a causé un quelconque effondrement dans la structure, mis à part l'élimination de CO₃²⁻. Les résultats sont donnés dans la **figure E30**. Cette figure montre que la structure de L'HDL est pratiquement la même pour les trois échantillons, sauf pour le premier pic, dont la valeur correspond à la distance interfoliaire de l'HDL. Pour MgAl-CO₃ la distance basale ou distance interfoliaire est égale à 7.61 Å. Cette distance interfoliaire est liée à la nature de l'anion intercalé et elle est déterminée par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de l'anion (Miyata, 1983). L'épaisseur du feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalents et trivalents avoisine la valeur de 4.78 Å, la taille de l'anion

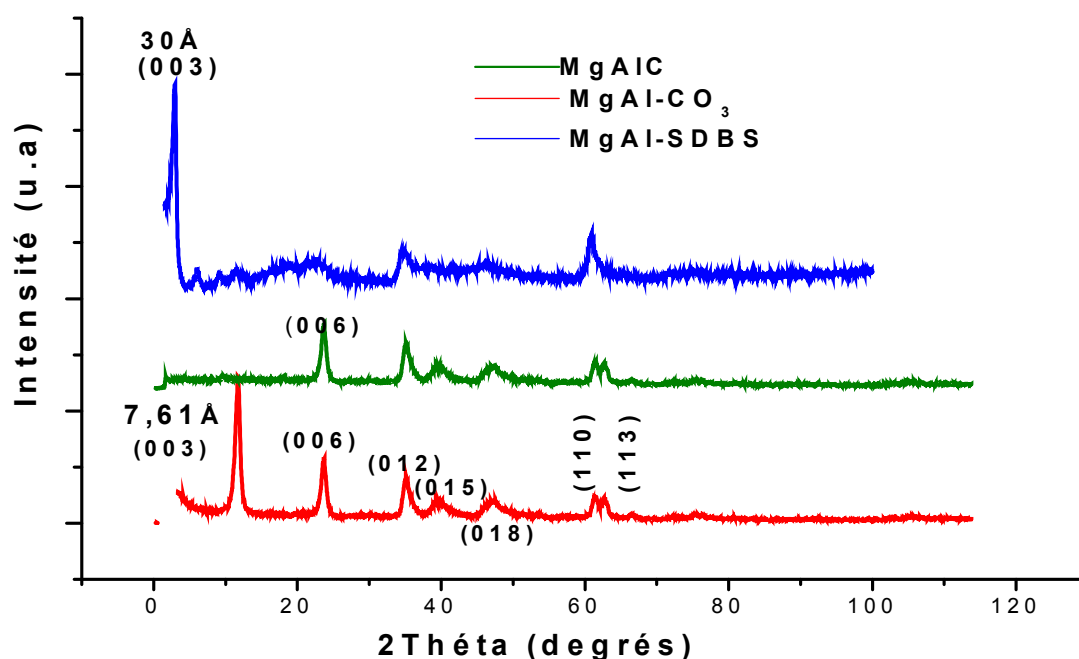


Figure E30 : spectres de diffraction des rayons X de MgAl-CO_3 , MgAl-C et de MgAl-SDBS

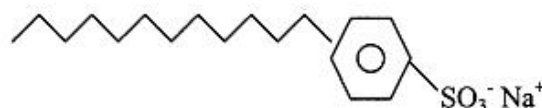
intercalé dans l'espace interlamellaire (en soustrayant la distance interfeuille et l'épaisseur de la brucite) est proche de 2.82 Å. Ces valeurs concordantes avec la littérature suggèrent que les anions carbonates sont dans un plan parallèle au feuillet (Reichle, 1986; Rives et Ulibarri, 1999; Dupin et al., 2004). Les autres pics qui apparaissent à $2\theta = 23.31^\circ$; 34.64° ; 39.34° ; 45.64° ; 62.12° ; 60.66° ; correspondent à 3.82 Å (d_{006}); 2.58 Å (d_{012}); 2.31 Å (d_{015}); 1.97 Å (d_{018}); 1.53 Å (d_{110}); 1.51 Å (d_{113}). Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres auteurs (Pesic et al., 1992; Bouraada et al., 2008). Sur le spectre de l'HDL calcinée le pic d_{001} disparaît totalement. Ceci montre qu'après le traitement thermique de l'HDL à 500 °C les anions CO_3^{2-} ont quitté l'espace interfoliaire ainsi que les molécules d'eau sans causer l'effondrement total de la structure cristalline puisque on voit apparaître les autres pics cités plus haut. Après l'intercalation du SDBS, l'HDL reprend sa structure (effet mémoire). Comme le SDBS a une structure différente des anions CO_3^{2-} , la distance basale est plus importante, elle est de 30 Å. L'insertion du SDBS sera confirmée plus loin par l'analyse infrarouge. Comme pour les argiles cationiques, le tensioactif va modifier la surface de l'HDL en la rendant organophile et hydrophobe. Ces propriétés vont lui permettre d'améliorer

considérablement sa capacité d'adsorption envers les composés organiques. (You et al., 2000, You et al., 2002(b); Zhao et Nagy, 2004, Chen et al., 2009)

Structure du SDBS

Sodium dodecylbenzenesulfonate

SDBS



Il est aisé de déterminer la position de l'anion SDBS intercalé en utilisant l'équation suivante (Costa et al., 2008)

$$d_L = 0.96 + 0.127n_c \sin \alpha$$

Eq. E18

Avec :

n_c est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle. Pour le SDBS $n_c = 13$, α est l'angle d'inclinaison de la chaîne alkyle en degrés, d_L est la distance interlamellaire (nm).

La valeur $\sin \alpha$ trouvée est égale à l'unité (1) montre que la position de l'anion intercalé est verticale.

La calcination de Mg-Al-CO₃ permet d'améliorer sa surface spécifique grâce à la formation de canaux et de pores résultant de la perte d'eau et des ions carbonates. Cette surface a été déterminée de la même façon que pour les argiles cationiques et les résultats sont reportés sur le **tableau E14**. Ce tableau montre que la création d'ouverture à la pénétration de l'azote, ouverture créée par la perte d'eau et la perte des ions carbonates après calcination, donne une surface BET importante pour la phase calcinée (MgAl-C), par contre comme pour les argiles cationiques l'insertion du tensioactif bouchent pratiquement toutes les porosités, bloquant le passage à l'azote lors de l'analyse et la surface BET organophile est plus faible. Ce qui nous intéresse en fait c'est la bonne insertion du tensioactif mais pas la surface, puisque comme nous l'avons vu pour les argiles cationiques, c'est le tensioactif qui joue un rôle prépondérant dans l'adsorption de composés organiques.

Tableau E13 : Paramètres texturaux des HDLs préparées

<u>Echantillon</u>	<u>Surface BET</u> (m ² /g)	<u>Volume des pores</u> (cm ³ N ₂ /g)	<u>diamètre des pores</u> (Å)
MgAl-CO ₃	59	0.022	44.5
MgAl-C	132	0.031	16.6
MgAl-SDBS	16	----	----

Les spectres superposés des phases MgAl-CO₃, MgAl-C et MgAl-SDBS sont rassemblés sur la **figure E30**. Le spectre infrarouge de MgAl-CO₃ montre des bandes caractéristiques de l'HDL avec les anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire. Les spectres IR ont été établis entre 500 et 4000 cm⁻¹ à la température ambiante. L'examen de tous les spectres fait apparaître des bandes d'adsorption des différents groupements fonctionnels. Le spectre IR de la phase MgAl-CO₃ montre une bande d'adsorption située entre 3100 et 3700 cm⁻¹, celle-ci est attribuée aux modes de vibrations de valence des molécules d'eau physisorbées principalement intercalées dans l'espace interlamellaire et/ou au mode de vibration de valence des groupements OH⁻ liés avec les anions carbonates en présence des cations divalents et trivalents (Dupin *et al.*, 2004). Cette bande diminue d'intensité dans la phase calcinée et dans la phase organophile due respectivement à la calcination et à l'organophilisation qui crée une phase hydrophobe.

La faible bande vers 1633 cm⁻¹ correspond à la bande de vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets et la deuxième bande vers 1352 cm⁻¹ caractérise la vibration des anions carbonates existant dans l'espace interfoliaire.

Les bandes autour 554 et 789 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de translation [Al⁺³-OH⁻] alors que les modes de déformation [Al⁺³-OH⁻] sont observés aux voisinages de 934 et 1012 cm⁻¹, tandis que la bande de translation de [Mg⁺³-OH⁻] est proche de 668 cm⁻¹. De plus, la plus part des bandes situées aux environs 400-600 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibration de valence (M-O) et de déformation (O-M-O) dans le feuillet.

Après le traitement thermique à 500°C, un changement significatif est observé sur le spectre IRTF de la phase calcinée. On observe une diminution considérable de l'intensité de tous les pics d'absorption.

La large bande observée dans le domaine 3000-3700 cm⁻¹ qui est attribuée aux modes de vibration de valence des groupements OH⁻, est considérablement élargie car les groupements hydroxyles sont soumis à de fortes interactions avec les liaisons carbonates.

L'intensité de la bande ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) aux alentours de 1645 cm^{-1} semble décroître fortement, traduisant le départ des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet durant la calcination.

Le spectre IR montre une réduction bien nette pour le pic caractérisant l'existence des anions carbonates à 1404 cm^{-1} , montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonation des HDLS.

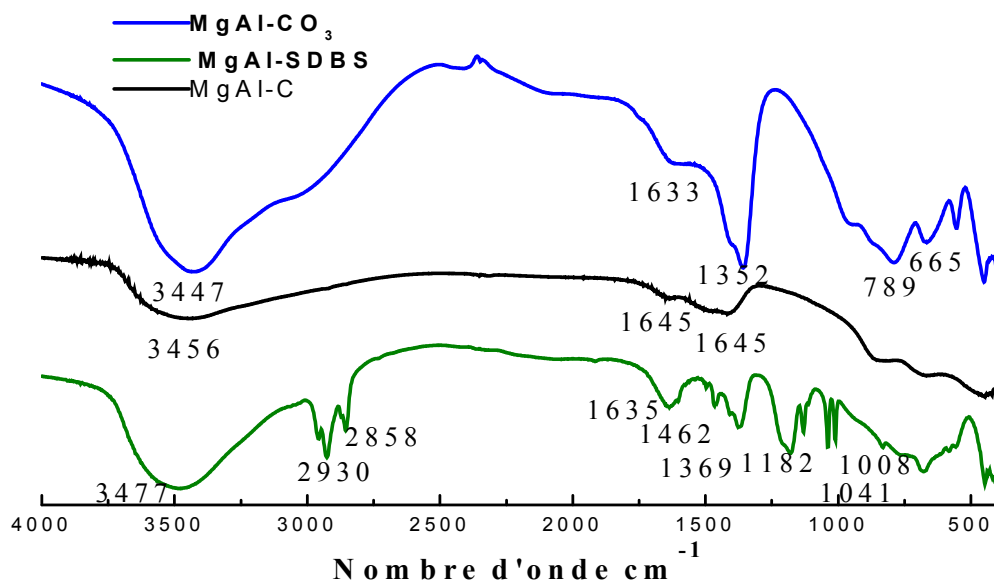


Figure E31 : spectres IRTF de MgAl-CO_3 , MgAl-C et de MgAl-SDBS

Après calcination toutes les bandes de faibles fréquence disparaissent, de plus on remarque l'apparition de nouvelles bandes aux environs de 500 et 1000 cm^{-1} caractéristiques de la formation de spinelle (MgAl_2O_4) (Kloprogge et Frost, 1999 ; Kloprogge *et al.*, 2002).

Après l'intercalation du dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) le spectre fait apparaître de nouvelles bandes attribuées au tensioactif. La reconstruction de l'HDL calciné lors de l'intercalation du tensioactif provoque une adsorption des molécules d'eau ce qui explique la large bande observée à 3477 cm^{-1} . Les bandes à 2930 cm^{-1} et à 2858 cm^{-1} caractérisent les vibrations de C-H, et comme l'HDL ne contient pas de liaison C-H alors ces nombres d'onde correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H de la chaîne linéaire du dodecyl benzène sulfonate de sodium intercalée. La raie à 1645 cm^{-1} correspond à la vibration des molécules d'eau intercalées $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ durant la reconstruction. Le pic qui apparaît à 1182 cm^{-1} caractérise l'existence du groupement sulfonate et les deux pics à

1041 et 1008 cm^{-1} caractérisent les vibrations $\nu_{\text{C-C}}$ de la chaîne linéaire du dodecyl benzène sulfonate.

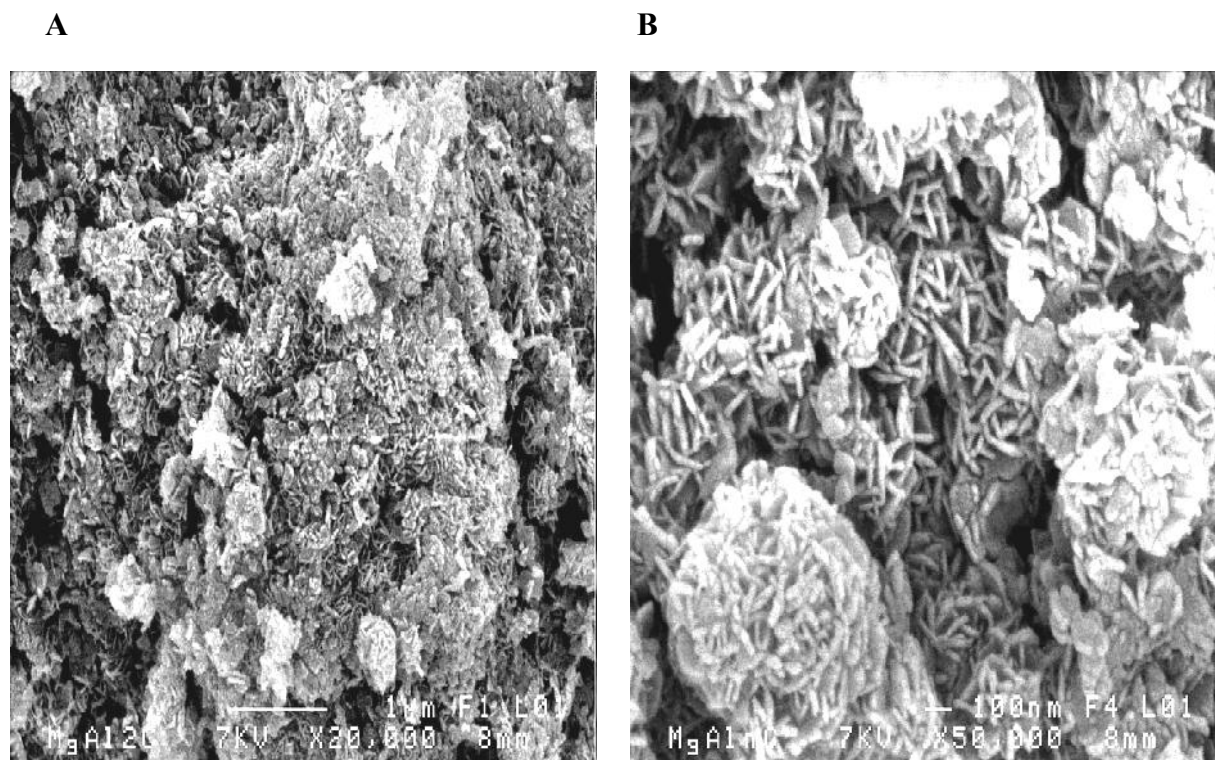


Image E4 : Images MEB de : **(A)** MgAl-CO_3 ; **(B)** $(\text{B})\text{MgAl-C}$

L'analyse thermogravimétrique de MgAl-CO_3 est représentée sur la **figure E32**. On constate sur cette figure qu'il y a trois pertes de masse très distinctes. On considère que la première perte de 16 % et qui va jusqu'à 227 °C est due à la perte de l'eau libre qui se trouve au sein des pores interparticulaires, interagrégats. La deuxième perte de 19 % entre 227 et 412 °C est attribuée à la déshydroxylation et à la perte des ions carbonates situés dans les espaces interfoliaires et la troisième perte de 9 % marque la fin de la déshydroxylation et formation d'oxydes mixtes.

L'analyse thermogravimétrique de MgAl-SDBS est donnée sur la **figure E33**. Sur cette figure nous avons représenté la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température. Les deux premières pertes de masse de 8.1 % située entre 33 et 136 °C et de 4.4 % située entre 136 et 216 °C avec deux petits pics d'exothermie à 65.55 °C et à 175 °C sont attribuées à la perte d'eau physisorbée (eau libre), cette perte d'eau est faible par rapport à l'eau physisorbée dans l'échantillon MgAl-CO_3 . La troisième grande perte de masse de 23 % située entre 216 et 456 °C avec un immense pic d'exothermie à 382.4 °C est attribuée à la perte des ions SDBS physisorbés, cette perte représente la plus grande partie des ions sulfonate. La quatrième perte

de masse de 17 % située entre 456 et 626 °C avec un pic d'exothermie à 555 °C est attribuée à la perte des ions SDBS situés dans les galeries interfoliaires de l'HDL. Cette perte représente la CEC spécifique de l'HDL. On remarque que cette perte de masse est beaucoup plus grande que celle de l'argile cationique qui était nous l'avons vu de 6.6 %. On voit ici que l'argile anionique a échangé beaucoup plus de tensioactif que l'argile cationique. car la quantité de tensioactif da. La dernière perte de masse est due à la déhydroxylation de la structure de la l'HDL. Cette perte d'eau de constitution est de 3 %, elle manifeste aussi une exothermie à 800 °C. Au-delà de cette dernière température, il se produit une décomposition du matériau avec formation d'oxydes mixtes.

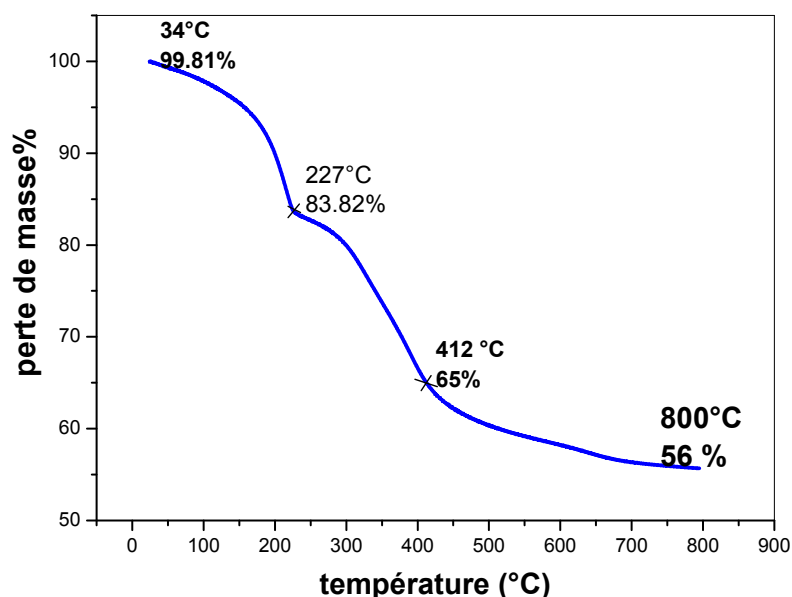


Figure E32 : Analyse thermogravimétrique de MgAl-CO_3

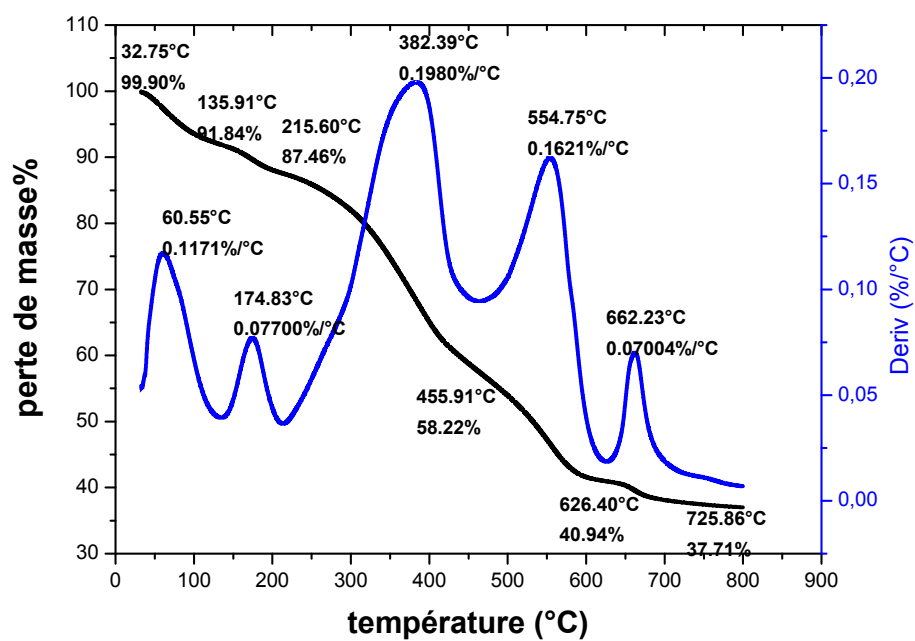


Figure E33: Analyse thermogravimétrique de MgAl-SDBS