

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

UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre 18/DS/2024  
Série 01/CH/2024

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE**

**Spécialité: Chimie Analytique et Environnement**

**Par**

**Radja Bousseboua épouse Mena**

## **Thème**

Elaboration de matériaux de types hydroxydes doubles lamellaires et composites-Application à l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) dans l'eau

Devant le Jury:

Président : Pr. Ali Boultif	Université Frères Mentouri Constantine
Rapporteur: Pr. Chahrazed Boukhalfa-Djebbar	Université Frères Mentouri Constantine
Examineur: Pr. Mhamed Boudraa	Université Frères Mentouri Constantine
Examineur: Pr. Sabir Hazourli	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur: Dr. Laurence Reinert	Université Savoie Mont Blanc (France)
Examineur: Dr. Ala Abdessemed	Centre de Recherche Biotechnologie Constantine

Soutenue le 29 / 04 /2024

## *Dédicaces*

*Après de longues années, ce modeste manuscrit voit enfin le jour.*

*Je le dédie à ma très chère mère.*

*En hommage à mon père.*

*A mon mari « Hatem » pour son sacrifice et son soutien tout au long de mes études. Et je ne pourrai oublier mes enfants « Zinet el hayet, Maram et Hazem Nazim » qui savaient toujours m'épanouir avec leurs petits sourires.*

*A mes frères et soeurs*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués aux laboratoires de pollution et traitement des eaux de l'Université Frères Mentouri de Constantine. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Université de Savoie Mont Blanc (France).

Tout d'abord je tiens à remercier Madame **Chahrazed Boukhalfa-Djebbar**, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine, de m'avoir encadrée et dirigée tout au long de ma thèse pour ses conseils précieux qu'elle m'a apportés et pour sa disponibilité, sa noblesse et sa grande gentillesse.

Mes remerciements à Monsieur **Boultif Ali**, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine de bien vouloir examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

Je remercie Monsieur **Sabir Hazourli**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba, Monsieur **Mhamed Boudraa**, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine et Monsieur **Ala Abdessemed**, Docteur au Centre de Recherche Biotechnologie de Constantine, pour avoir accepté d'être membres du jury de soutenance et d'examiner le travail.

Je tiens à remercier vivement Madame **Laurence Reinert**, Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont Blanc pour avoir accepté d'être membre du jury de soutenance, et pour son aide précieuse durant mon stage au laboratoire.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Laurent Duclaux**, Professeur au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie Mont Blanc pour m'avoir accueillie dans son laboratoire durant mon stage et pour son aide.

Un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire B3.

## Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux adsorbants efficaces et pratiques pour le traitement des eaux. L'objectif principale est l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) par des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires à base de fer et de magnésium (HDLs Mg-Fe) et de type composites calcite-oxy/hydroxyde de fer. Les matériaux sont synthétisés à pH : 12 et à pH : 10. Ils sont caractérisés par différentes méthodes de caractérisation texturale et structurale (DRX; ATG/DTA, BET, ATR-FTIR et  $pH_{PZC}$ ). L'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) est étudiée à travers des analyses macroscopique (en batch) et spectroscopique (ATR-FTIR). Les effets du pH, de la température et des ions compétiteurs sont évalués. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption sont étudiées.

La caractérisation des matériaux synthétisés montrent qu'ils sont mésoporeux. Les valeurs des surfaces spécifiques suggèrent que les matériaux synthétisés se classent selon l'ordre: composite calcite-goethite préparé à pH: 10 ( $245,94 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > composite calcite-goethite préparé à pH: 12 ( $172,96 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > HDL Mg-Fe préparé à pH :12 ( $125,24 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > et HDL Mg-Fe préparé à pH :10 ( $123,47 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > composite calcite-hematite préparé à pH: 10 ( $47,62 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > composite calcite-hematite préparé à pH: 12 ( $37,30 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Généralement, l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) par les matériaux synthétisés est favorable à pH acide et faiblement basique. Les matériaux synthétisés sont plus efficaces pour l'élimination des ions phosphate. Les matériaux préparés à pH: 12, sont les meilleurs adsorbants pour l'élimination des ions phosphate. Les capacités maximales d'élimination obtenues sont  $154,32 \text{ mg/g}$  dans le cas du composite calcite-goethite,  $137,55 \text{ mg/g}$  dans le cas du composite calcite-hematite et  $102,88 \text{ mg/g}$  dans le cas de l'HDL Mg-Fe. La capacité d'élimination maximale des ions Cr(VI) ( $28,08 \text{ mg/g}$ ) est enregistrée dans le cas du composite calcite-goethite préparé à pH: 10. Les conditions de préparation des HDLs Mg-Fe ont un effet sur leurs capacités d'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI); leur calcination à  $500^\circ\text{C}$ , implique une diminution des capacités d'élimination.

A pH acide, et selon les capacités maximales d'élimination, l'efficacité des matériaux synthétisés pour l'élimination des ions phosphate suit l'ordre: composite calcite-goethite préparé à pH: 12 > composite calcite-hematite préparé à pH: 12 > HDL Mg-Fe préparé à pH : 12 > composite calcite-goethite préparé à pH: 10 > HDL Mg-Fe préparé à pH :12 et calciné à  $500^\circ\text{C}$  > HDL Mg-Fe préparé à pH: 10 ~ composite calcite-hematite préparé à pH: 10 > HDL Mg-Fe préparé à pH: 10 et calciné à  $500^\circ\text{C}$ . A pH neutre à faiblement basique, l'ordre devient: composite calcite-goethite préparé à pH: 12 > composite calcite-hematite préparé à pH: 12 > composite calcite-goethite préparé à pH: 10 > HDL Mg-Fe préparé à pH: 12 ~ composite calcite-hematite préparé à pH: 10 > HDL Mg-Fe préparé à pH: 10 et calciné à  $500^\circ\text{C}$  ~ HDL Mg-Fe préparé à pH :10 et calciné à  $500^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des ions Cr(VI), à pH acide, l'efficacité des matériaux synthétisés suit l'ordre: composite calcite-goethite préparé à pH: 10 > HDLs Mg-Fe préparés à pH : 12 ou à pH : 10 > composite calcite-goethite préparé à pH: 12 > HDL Mg-Fe préparé à pH :12 et calciné à  $500^\circ\text{C}$  > HDL Mg-Fe préparé à pH:10 et calciné à  $500^\circ\text{C}$  > composite calcite-hematite préparé à pH: 12 ou à pH :10. A pH neutre, les HDLs préparés ne peuvent pas être utilisés pour l'élimination des ions Cr(VI). Les composites calcite-goethite sont plus efficaces que les composites calcite-hematite préparés.

**Mots clés:** Hydroxydes doubles lamellaires, Composites, Phosphate, Cr(VI), Adsorption, traitement des eaux.

## Abstract

The present work is part of the development of new, effective and practical adsorbent materials for water treatment. The main objective is the removal of phosphate and Cr(VI) ions by materials like Mg-Fe layered double hydroxides (LDHs) and calcite-iron-oxy/hydroxide composites. The materials are synthesized at pH: 12 and pH:10, and characterized by various textural and structural characterization methods (DRX; ATG/DTA, BET, ATR-FTIR and pHPZC). The removal of phosphate and Cr(VI) ions is studied through macroscopic (batch) and spectroscopic (ATR-FTIR) analyses. The effects of pH, temperature and competing ions are evaluated. Adsorption kinetics and isotherms are studied.

Characterization of the synthesized materials shows that they are mesoporous. Specific surface area values suggest that the synthesized materials are classified in the order: calcite-goethite composite prepared at pH: 10 ( $245.94 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > calcite-goethite composite prepared at pH: 12 ( $172.96 \text{ m}^2/\text{g}$ )> Mg-Fe LDH prepared at pH:12 ( $125.24 \text{ m}^2/\text{g}$ )> and Mg-Fe LDH prepared at pH :10 ( $123.47 \text{ m}^2/\text{g}$ )> calcite-hematite composite prepared at pH: 10 ( $47.62 \text{ m}^2/\text{g}$ )> calcite-hematite composite prepared at pH: 12 ( $37.30 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

In general, phosphate and Cr(VI) removal by the synthesized materials is favorable at acidic and weakly basic pH. Synthesized materials are more efficient for removing phosphate ions. Materials prepared at pH: 12 are the best adsorbents for phosphate removal. The maximum removal capacities obtained are  $154.32 \text{ mg/g}$  in the case of calcite-goethite composite,  $137.55 \text{ mg/g}$  in the case of calcite-hematite composite and  $102.88 \text{ mg/g}$  in the case of Mg-Fe LDH. The maximum Cr(VI) removal capacity ( $28.08 \text{ mg/g}$ ) is obtained in the case of calcite-goethite composite prepared at pH: 10. The conditions under which Mg-Fe LDHs are prepared have an effect on their ability to remove both phosphate and Cr(VI); their calcination at  $500^\circ\text{C}$  implies a decrease.

According to maximum of the removal capacities, the efficiency of the synthesized materials for phosphate removal at acidic pH follows the order: composite calcite-goethite prepared at pH: 12 > composite calcite-hematite prepared at pH: 12 > HDL Mg-Fe prepared at pH: 12 > composite calcite-goethite prepared at pH: 10 > HDL Mg-Fe prepared at pH:12 and calcined at  $500^\circ\text{C}$ > HDL Mg-Fe prepared at pH: 10~ composite calcite-hematite prepared at pH: 10 > HDL Mg-Fe prepared at pH :10 and calcined at  $500^\circ\text{C}$ . At neutral to weakly basic pH, the efficiency of the synthesized materials for phosphate ions follows the order: calcite-goethite composite prepared at pH: 12 > calcite-hematite composite prepared at pH: 12 > calcite-goethite composite prepared at pH: 10 > Mg-Fe LDH prepared at pH: 12~ calcite-hematite composite prepared at pH: 10> Mg-Fe LDH prepared at pH: 10 > Mg-Fe LDH prepared at pH: 12 and calcined at  $500^\circ\text{C}$  ~ Mg-Fe LDH prepared at pH: 10 and calcined at  $500^\circ\text{C}$ .

In the case of Cr(VI) ions, at acid pH, the efficiency of the synthesized materials follows the order: calcite-goethite composite prepared at pH: 10 > Mg-Fe LDHs prepared at pH: 12 or pH: 10 > calcite-goethite composite prepared at pH: 12> Mg-Fe LDH prepared at pH: 12 and calcined at  $500^\circ\text{C}$  > Mg-Fe LDH prepared at pH: 10 and calcined at  $500^\circ\text{C}$  > calcite-hematite composite prepared at pH: 12 or pH: 10. At neutral pH, the prepared LDH can not be used for Cr(VI) removal. The prepared calcite-goethite composites are more efficient their the prepared calcite-hematite composites

**Keywords:** Layered double hydroxides, Composites, Phosphate, Cr(VI), Adsorption, water treatment.

## ملخص

هذا العمل هو جزء من تطوير مواد جديدة وفعالة وعملية لمعالجة المياه. ويتمثل الهدف الرئيسي في إزالة أيونات الفوسفات والكروم Cr(VI) بواسطة مواد من نوع هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات (HDLs) المكونة من المغنيزيوم والحديد و من نوع مركبات الكلس-أوكسي/هيدروكسيد الحديد. تم تصنيع المواد عند pH: 10 و pH: 12 ، ولمعرفة صفاتها أجريت تحاليل (DRX ، ATG/DTA ، BET ، و ATR-FTIR ،  $pH_{PZC}$ ). دراسة إزالة أيونات الفوسفات وأيونات الكروم Cr(VI) أجريت باستعمال تحاليل عيانية و أخرى طيفية (ATR-FTIR). خلال هذا العمل تم تقييم تأثيرات ال pH ' درجة الحرارة، وجود الأيونات المتنافسة. وكذا دراسة حركية و توازن الادمصاص.

نتائج التحاليل التي أجريت على المواد المُحضرة بينت أنها متوسطة المسامية. قيم مساحة السطح النوعية للمواد المُحضرة تترتب كالتالي: مركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH : 10 (245.94 م<sup>2</sup>/غ) < مركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH: 12 ( 172,96 م<sup>2</sup>/غ) < هيدروكسيد مزدوج الطبقات المحضر عند pH: 12 ( 125.24 م<sup>2</sup>/غ) < هيدروكسيد مزدوج الطبقات المحضر عند pH: 10 ( 123,47 م<sup>2</sup>/غ) < مركب الكلس calcite-hematite المحضر عند pH: 10 ( 47.62 م<sup>2</sup>/غ) < مركب الكلس calcite-hematite المحضر عند pH: 12 ( 37.30 م<sup>2</sup>/غ).

نتائج تجارب إزالة أيونات الفوسفات و أيونات الكروم (Cr(VI)) بواسطة المواد المُحضرة تبين ان الوسط الأكثر تلاؤما هو الوسط الحمضي والقاعدي الضعيف. المواد المُحضرة عند pH: 12 تعتبر الأكثر ادمصاص لأيونات الفوسفات. ساعات الإزالة القصوى التي تم الحصول عليها هي 154.32 مغ/غ في حالة مركب الكلس calcite-goethite ، و 137.55 مغ/غ في حالة مركب الكلس calcite-hematite ، و 102.88 مغ/غ في حالة الهيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe . أقصى قدرة على إزالة أيون الكروم هي 28.08 مغ/غ لمركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH: 10 . الظروف التي يتم فيها تحضير الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات HDLs Mg-Fe تؤثر على قدرتها على إزالة أيونات الفوسفات و أيونات الكروم كما ان عملية التكليل عند درجة حرارة 500 مئوية يؤدي الى انخفاض قدرتها في الإزالة.

كفاءة المواد المُحضرة لإزالة أيونات الفوسفات في الوسط الحمضي تتبع الترتيب التالي: مركب الكلس-goethite calcite المحضر عند pH: 12 < مركب الكلس calcite-hematite المحضر عند pH: 12 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات المحضر عند pH: 12 < مركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH: 10 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 12 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 10 ~ مركب الكلس calcite-hematite المحضر عند pH: 10 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 10 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية. في الوسط المحايد إلى القاعدي الضعيف، كفاءة المواد المُحضرة لازالة ليونات الفوسفات تترتب كالتالي: مركب الكلس calcite-goethite المُحضّر عند pH : 12 < مركب الكلس calcite-hematite المُحضّر عند pH : 12 < مركب الكلس calcite-goethite المُحضّر عند pH: 10 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 12 ~ مركب الكلس calcite-hematite المحضر عند pH: 10 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 12 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية ~ مركب مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 10 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية.

كفاءة المواد المُحضرة لإزالة أيونات الكروم (Cr(VI)) في الوسط الحمضي تتبع الترتيب التالي: مركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH: 10 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات HDL Mg-Fe المحضر عند pH: 10 او عند pH: 12 < مركب الكلس calcite-goethite المحضر عند pH: 12 < هيدروكسيد مزدوج الطبقات المحضر عند pH: 12 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية < هيدروكسيد مزدوج الطبقات المحضر عند pH: 10 والمكلس عند درجة حرارة 500 مئوية < مركب calcite-hematite المحضر عند pH: 12 أو عند pH: 10 . في الوسط المتعادل' الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات المُحضرة HDL Mg-Fe لا تستطيع إزالة أيونات الكروم (Cr(VI)) . مركبات الكلس calcite-goethite المُحضرة أكثر فعالية من مركبات الكلس المُحضرة calcite-hematite .

*الكلمات المفتاحية: الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقيّة، المركبات، الفوسفات، الكروم Cr(VI)، الأدمصاص، معالجة المياه.*

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I .....</b>	<b>3</b>
<b>Synthèse bibliographique.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Les hydroxydes doubles lamellaires .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.2. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires .....</b>	<b>15</b>
I.1.2.1. Méthode de coprécipitation à pH constant .....	15
I.1.2.2. Méthode urée .....	22
I.1.2.3. Méthode sel - oxyde .....	24
I.1.2.4. Méthode sol-gel .....	25
I.1.3. Application des hydroxydes doubles lamellaires .....	26
<b>I.2. Les matériaux composites .....</b>	<b>31</b>
<b>Chapitre II .....</b>	<b>35</b>
<b>Préparation et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et des matériaux composites .....</b>	<b>35</b>
<b>II.1. Préparation et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires .....</b>	<b>35</b>
<b>II.2. Préparation et caractérisation des composites calcite-goethite.....</b>	<b>46</b>
<b>II.3. Préparation et caractérisation des composites calcite-hématite .....</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>57</b>
<b>Chapitre III.....</b>	<b>58</b>
<b>Élimination des ions phosphate par les matériaux préparés .....</b>	<b>58</b>
<b>III.1.Élimination des ions phosphate par les hydroxydes doubles lamellaires .....</b>	<b>58</b>
III.1.1. Effet du pH.....	58
III.1.2. Effet de la température .....	60
III.1.3.Effet des ions compétiteurs .....	62
III.1.4. Etude cinétique .....	63
III.1.5. Etude d'équilibre .....	66
III.1.6. Etude spectroscopique .....	71
<b>III.2. Élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite.....</b>	<b>75</b>
III.2.1. Effet du pH.....	75
III.2.2. Effet de la température .....	76
III.2.3. Effet des ions compétiteurs .....	77

III.2.4. Etude cinétique -----	78
III.2.5. Etude d'équilibre -----	81
III.2.6. Etude spectroscopique -----	84
<b>III.3. Elimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite .....</b>	<b>86</b>
III.3.1. Effet du pH-----	86
III.3.2. Effet de la température -----	86
III.3.3. Effet des ions compétiteurs -----	87
III.3.5. Etude d'équilibre -----	91
III.3.6. Etude spectroscopique -----	94
<b>Conclusion .....</b>	<b>95</b>
<b>Chapitre IV .....</b>	<b>96</b>
<b>Elimination des ions Cr(VI) par les matériaux préparés .....</b>	<b>95</b>
<b>IV.1. Elimination des ions Cr(VI) par les hydroxydes doubles lamellaires.....</b>	<b>96</b>
IV.1.1. Effet du pH -----	96
IV.1.2. Effet de la température -----	97
IV.1.3. Effet des ions compétiteurs -----	99
IV.1.4. Etude cinétique -----	100
IV.1.5. Etude d'équilibre -----	102
IV.1.6. Etude spectroscopique -----	104
<b>IV.2. Elimination des ions Cr(VI) par las composites calcite-goethite .....</b>	<b>105</b>
IV.2.1. Effet du pH -----	105
IV.2.2. Effet de la température -----	105
IV.2.3. Effet des ions compétiteurs -----	107
IV.2.4. Etude cinétique -----	107
IV.2.5. Etude d'équilibre -----	109
IV.2.6. Etude spectroscopique -----	111
<b>IV.3. Elimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite .....</b>	<b>112</b>
IV.3.1. Effet du pH -----	112
IV.3.2. Effet de la température -----	113
IV.3.3. Effet des ions compétiteurs -----	114
IV.3.4. Etude cinétique -----	115
IV.3.5. Etude d'équilibre -----	117
IV.3.6. Etude spectroscopique -----	119
<b>Conclusion .....</b>	<b>120</b>

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>121</b>
<b>Références .....</b>	<b>122</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>141</b>

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

**Figure 1:** Structure du graphite

**Figure 2:** Structure de base des composés lamellaires hydroxylés

**Figure 3:** Structure de base des argiles

**Figure 4:** Classification des matériaux lamellaires selon la charge du feuillet

**Figure 5:** Représentation schématique de l'hydrotalcite

**Figure 6:** Structure générale d'un hydroxyde double lamellaire

**Figure 7:** Différentes séquences d'empilement des hydroxydes doubles

**Figure 8:** Formation et interconversion des polytypes 3R1 et 3R2 de type hydrotalcite

**Figure 9:** Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases hydroxydes doubles lamellaires

**Figure 10:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al synthétisée par coprécipitation

**Figure 11:** Photos MEB de l'HDL [Ni-Fe-CO<sub>3</sub>] traité hydrothermalement pendant 4 jours à: (a) 85 °C, (b) 100 °C et (c) 140 °C

**Figure 12:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al préparé par coprécipitation suivie d'un traitement hydrothermale pendant 24h à 120°C

**Figure 13:** Photos MEB de l'HDL Zn-Al préparé par coprécipitation et par traitement hydrothermal (Durée de croissance: a: 6 h; b: 24 h)

**Figure 14:** Photos MEB de l'HDL Mg-Al préparé par coprécipitation dans des conditions hydrothermales

**Figure 15:** Photos TEM de l'HDL Mg-Al (a) sans traitement thermal; (b) après 4 jours de traitement thermal; (c) après 8 jours; (d) après 13 jours

**Figure 16:** Photos MEB de l'HDL Ni-Al préparé par coprécipitation avec (a) et sans (b) ultrasons

**Figure 17:** Représentation schématique du processus d'échange dans les hydroxydes doubles lamellaires

**Figure 18:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al synthétisé par la méthode urée

**Figure 19:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al synthétisé par la méthode urée

**Figure 20:** Photo MEB de l'HDL Ni-Al synthétisé par la méthode urée

**Figure 21:** Photo MEB de l'HDL Zn-Al synthétisé par la méthode urée suivie d'un traitement hydrothermale puis une calcination à 300°C

**Figure 22:** Photo MEB de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> préparée par la méthode aérogel

**Figure 23:** Illustration schématique de la synthèse topochimique et de l'exfoliation de l'HDL Co-Fe

## Chapitre II

### Préparation et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et des matériaux composites

**Figure 24:** Protocole de synthèse des HDLs Mg-Fe

**Figure 25:** Spectres DRX des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

**Figure 26:** Spectres DRX des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

**Figure 27:** Spectres ATR-FTIR des HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 28:** Courbes ATG des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

**Figure 29:** Courbes ATG des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

**Figure 30:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

**Figure 31:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

**Figure 32:** Distribution du volume poreux des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

**Figure 33:** Distribution du volume poreux des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

**Figure 34:** Spectres DRX des composites calcite-goethite préparés

**Figure 35:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-goethite

**Figure 36:** Courbes ATG des composites calcite-goethite préparés

**Figure 37:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des composites calcite-goethite préparés

**Figure 38:** Distribution du volume poreux des composites calcite-goethite préparés

**Figure 39:** Spectres DRX des composites calcite-hematite préparés **Figure 40:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-hematite préparés

**Figure 41:** Courbes ATG des composites calcite-hematite préparés

**Figure 42:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des composites calcite-hematite

**Figure 43:** Distribution du volume poreux des composites calcite-hematite préparés

## Chapitre III

### Elimination des ions phosphate par les matériaux préparés

**Figure 44:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 45:** Diagramme de spéciation des ions phosphate en solution aqueuse

**Figure 46:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 47:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe (a) à pH: 4,25 (b) à pH > 7

**Figure 48:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 49:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe

**Figure 50:** Spectres ATR-FTIR des espèces de l'ion phosphate en solution aqueuse

**Figure 51:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(12) après fixation des ions phosphate

**Figure 52:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(10) après fixation des ions phosphate

**Figure 53:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(12, 500) après fixation des ions phosphate

**Figure 54:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(10, 500) après fixation des ions phosphate

**Figure 55:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 56:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 57:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite

**Figure 58:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 59:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite

**Figure 60:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-goethite préparé à pH: 12 après fixation des ions phosphate

**Figure 61:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-goethite préparé à pH: 10 après fixation des ions phosphate

**Figure 62:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite

**Figure 63:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés

**Figure 64:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite

**Figure 65:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite

**Figure 66:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite

**Figure 67:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-hematite préparé à pH: 12 après fixation des ions phosphate

**Figure 68:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-hematite préparé à pH: 10 après fixation des ions phosphate

## **Chapitre IV**

### **Elimination des ions Cr(VI) par les matériaux préparés**

**Figure 69:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDL(s) Mg-Fe préparés

**Figure 70:** Diagramme de spéciation des ions Cr(VI) en solution aqueuse

**Figure 71:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDL Mg-Fe préparés

**Figure 72:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparées

**Figure 73:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 74:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

**Figure 75:** Spectres ATR-FTIR des HDLs Mg-Fe après fixation des ions Cr(VI)

**Figure 76:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

**Figure 77:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 78:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 79:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

**Figure 80:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

**Figure 81:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-goethite après fixation des ions Cr(VI)

**Figure 82:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

**Figure 83:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

**Figure 84:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite

**Figure 85:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

**Tableau 1:** Classification des principaux composés lamellaires selon la charge des feuillets

**Tableau 2:** Polytypes de quelques minéraux de la famille des hydroxydes doubles lamellaires naturels

**Tableau 3:** Couples cationiques déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrotalcite

**Tableau 4:** Espèces anioniques intercalés dans l'espace inter feuillets des hydroxydes doubles lamellaires

**Tableau 5:** Capacités d'élimination des ions phosphate par différents HDLs

**Tableau 6:** Capacités d'élimination des ions Cr(VI) par différents HDLs

**Tableau 7:** Capacités d'élimination des ions phosphate par différents matériaux composites

## Chapitre II

### Préparation et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et des matériaux composites

**Tableau 8:** Capacités d'élimination des ions Cr(VI) par différents matériaux composites

**Tableau 9:** Paramètres cristallographiques des HDLs préparés sans calcination

**Tableau 10:** Valeurs des surfaces spécifiques de différents HDLs Mg-Fe

**Tableau 11:** Volumes des pores des HDLs préparés

**Tableau 12:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de différents HDLs Mg-Fe

**Tableau 13:** Valeurs des surfaces spécifiques de la calcite et de la goethite

**Tableau 14:** Volumes des pores des composites calcite-goethite préparés

**Tableau 15:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de la calcite et de la goethite

**Tableau 16:** Valeurs des surfaces spécifiques de l'hématite

**Tableau 17:** Volumes des pores des composites calcite-hématite préparés

**Tableau 18:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de l'hématite

## Chapitre III

### Élimination des ions phosphate par les matériaux préparés

**Tableau 19:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés

**Tableau 20:** Temps d'équilibre de l'élimination des ions phosphate par des HDLs Mg-Fe

**Tableaux 21:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH: 4,25

**Tableaux 22:** Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH > 7

**Tableau 23:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les les HDLs Mg-Fe à pH: 4,25

**Tableau 24:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les les HDLs Mg-Fe à pH > 7

**Tableau 25:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH: 4,25

**Tableau 26:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les HDL(s) Mg-Fe à pH>7

**Tableau 27:** Capacités d'adsorption des ions phosphate par différents HDLs

**Tableau 28:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Tableau 29:** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Tableau 30:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Tableau 31:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

**Tableau 32:** Capacités d'adsorption des ions phosphate de quelques matériaux

**Tableau 33:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 34:** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 35:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 36:** Paramètres des isothermes de l'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 37:** Capacités d'adsorption des ions phosphate par l'hématite

## **Chapitre IV**

### **Élimination des ions Cr(VI) par les matériaux préparés**

**Tableau 38:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

**Tableau 39:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

**Tableau 40:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe

**Tableau 41:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

**Tableau 42:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

**Tableau 43:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

**Tableau 44:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

**Tableau 45:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

**Tableau 46:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite

**Tableau 47:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 48:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

**Tableau 49:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

# Introduction générale

De nombreuses méthodes physico-chimiques peuvent être employées dans le traitement des eaux. Chaque méthode a ses avantages et ses limites en termes d'efficacité et d'application. Parmi les méthodes utilisées, l'adsorption est le plus souvent une méthode de choix, en raison de sa conception simple et de son importante efficacité. Elle permet l'utilisation de matériaux commerciaux ou synthétisés avec des capacités de traitement satisfaisantes. Les adsorbants les plus utilisés sont le charbon actif, les argiles, et les oxydes et oxyhydroxydes de métaux. Le charbon actif présente en général une surface spécifique élevée, c'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. Cependant, son utilisation se heurte à certaines difficultés comme le coût de la régénération. Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer ont été largement utilisés comme adsorbants dans les études de traitements des eaux, en raison de leurs propriétés chimiques et de leurs surfaces spécifiques élevées. Cependant, la faible dureté de surface, les effets de colmatage et la formation d'importantes quantités de boues, freinent leur utilisation seules à l'échelle industrielle. Les argiles ont été largement utilisées comme adsorbants pour l'élimination de différents polluants. Elles sont reconnues pour leur efficacité à éliminer les métaux cationiques, mais elles ne sont pas efficaces pour éliminer les espèces qui existent sous forme anionique comme les ions phosphate et les ions Cr(VI).

De nombreux adsorbants pour le traitement des eaux se sont développés au cours de ces dernières décennies. Les recherches se sont concentrées sur le développement d'adsorbants peu coûteux, recyclables et efficaces. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), également appelés argiles anioniques, ont été testés ces dernières années en tant que nouveaux matériaux dans le traitement de l'eau pour éliminer divers polluants. Les propriétés les plus intéressantes des HDLs sont leur grande surface spécifique, leur capacité d'échange d'ions comparable à celle des résines échangeuses d'ions, leur stabilité thermique, ainsi que leur *effet mémoire*, qui permet la reconstruction de la structure originale de l'hydrotalcite au contact de

## **Introduction générale**

---

---

solutions contenant divers anions. Par ailleurs, les matériaux composites formés par combinaison de deux ou de plusieurs matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination de différents polluants dans l'objectif d'améliorer l'efficacité des matériaux précurseurs.

L'objectif de la présente étude est de proposer des hydroxydes doubles lamellaires à base de magnésium et de fer, et de nouveaux composites calcite-oxy/hydroxyde de fer pour l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI).

Le phosphore est considéré comme un élément nutritif limitant la croissance du phytoplancton. Cependant, à des concentrations excessives dans l'eau, il peut accélérer la croissance des algues et des plantes, contribuant ainsi au phénomène d'eutrophisation. Il est rejeté dans les masses d'eau sous forme de phosphates organique et inorganique par les activités domestiques, minières, industrielles et agricoles.

Généralement, la présence du chrome dans l'environnement provient principalement des rejets industriels. Le chrome hexavalent (Cr(VI)) est toxique, il peut facilement diffuser dans les membranes cellulaires et provoquer des effets néfastes sur la santé humaine; sa toxicité est due à sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et à ses propriétés mutagènes.

Différents HDLs ont été testés pour l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI). Cependant, les effets des conditions de leur synthèse n'ont pas fait l'objet de recherche et n'ont pas été suffisamment pris en considération. Nous nous intéressons dans la présente étude, aux effets du pH de synthèse et de la calcination sur les caractéristiques des HDLs Mg-Fe(3 :1) et sur leurs propriétés d'élimination des ions phosphate et Cr(VI).

Différents composites tels que : oxydes métalliques-zéolite, oxydes/oxyhydroxydes métalliques-biochar, graphen-oxyhydroxydes métalliques et zéolite-chitosane ont été testés pour l'élimination des ions phosphate et/ou Cr(VI). Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'application de nouveaux composites:

## **Introduction générale**

---

---

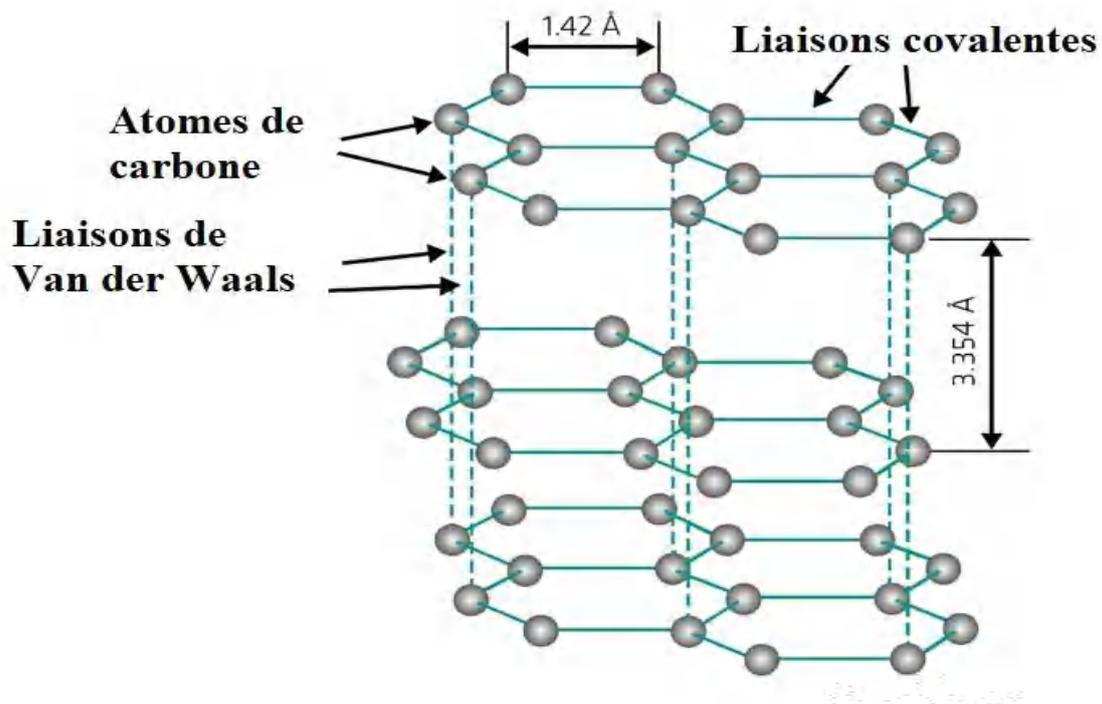
calcite-goethite et calcite-hématite, dans le traitement des eaux contenant les ions phosphate ou les ions Cr(VI).

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres, le premier chapitre est une revue bibliographique qui concerne les hydroxydes doubles lamellaires et les matériaux composites. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la préparation et la caractérisation des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDLs Mg-Fe) et de type composites (calcite-goethite et calcite-hématite). Dans le troisième et le quatrième chapitre, les résultats de l'application des matériaux préparés et caractérisés pour l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) sont discutés.

**Chapitre I**  
**Synthèse bibliographique**

### I.1. Les hydroxydes doubles lamellaires

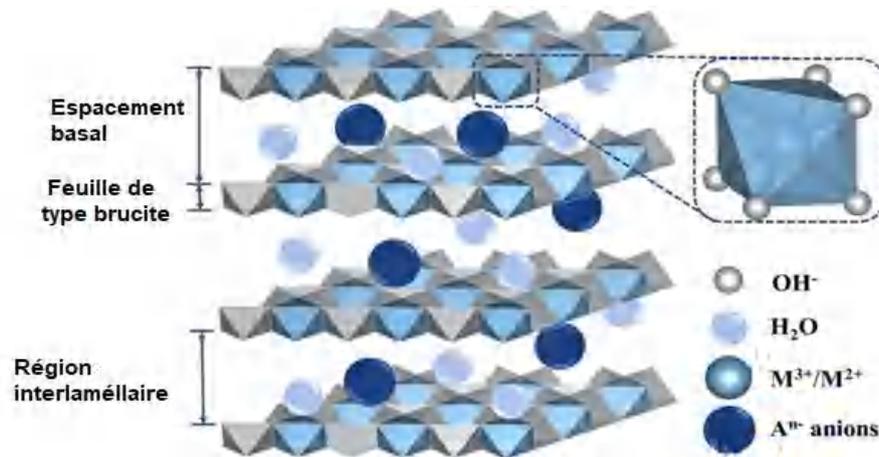
Les matériaux lamellaires sont des composés où la cohésion cristalline est très forte dans deux directions et beaucoup plus faible dans la troisième direction (la direction z). Ils sont constitués de feuillets en interaction par des liaisons faibles de type électrostatique, Van der Waals, ou liaison hydrogène selon la direction d'empilement (z) (Alberti et al., 1996). Les feuillets peuvent comprendre des atomes identiques comme dans le cas du graphite ou des atomes de nature différente comme les disulfures de métaux de transition, les oxydes lamellaires, les chalcogénures, les phosphonates, les argiles, et les hydroxydes doubles lamellaires. La faible intensité des forces qui lient les feuillets entre eux est à l'origine d'une propriété spécifique qui est l'intercalation et qui permet d'accueillir un grand nombre d'ions ou de molécules entre les feuillets, avec conservation du caractère bidimensionnel de la matrice (Guillot, 2002). En fonction de l'épaisseur et de la rigidité des feuillets, trois classes de composés lamellaires peuvent être distinguées (Solin, 1984). Les composés de la première classe ont la particularité d'avoir des feuillets d'une seule couche d'atomes tels que le graphite (Figure 1) et le nitrure de bore; ce qui leur confère une grande flexibilité quant aux distorsions.



**Figure 1:** Structure du graphite (Zabel et Solin, 1990)

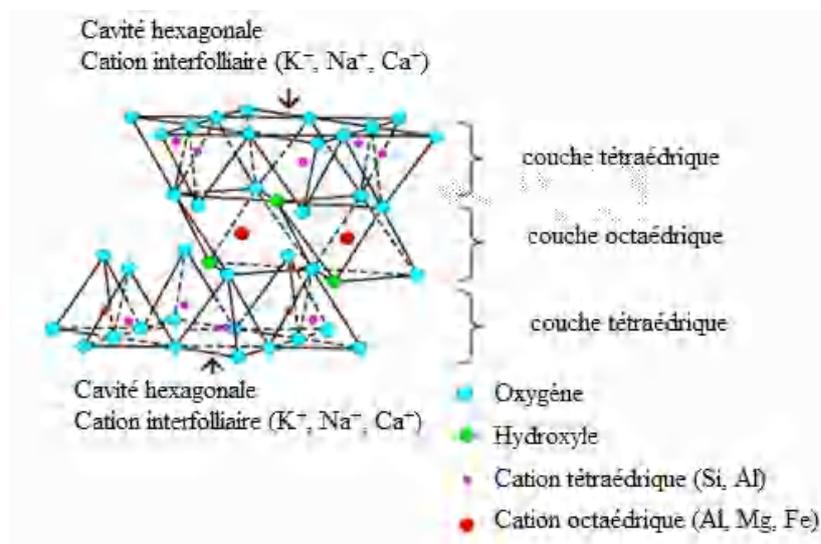
## Synthèse bibliographique

Les composés de la deuxième classe sont souvent constitués de feuillets avec trois couches d'atomes, leur structure est plus résistante aux distorsions; c'est le cas des dichalcogénures ( $MS_2$ ), de l'oxy-chlorure de fer ( $FeOCl$ ) et des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) (Figure 2).



**Figure 2:** Structure de base des composés lamellaires hydroxylés  
(Zhang et al., 2020)

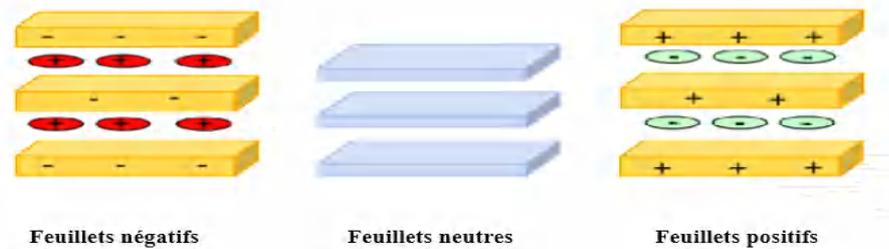
Dans les composés de la troisième classe, l'épaisseur du feuillet peut être de 4 à 7 atomes, ce qui leur confère une grande rigidité. L'exemple de ces composés est celui des argiles cationiques ou phyllosilicates. La structure de ces composés résulte de l'alternance de feuillets formés par des polyèdres tétraédriques ( $Si_2O_3(OH)_2$ ) et octaédriques ( $AlO_2(OH)_4$  ou  $AlO_4(OH)_2$ ) (Figure 3).



**Figure 3:** Structure de base des argiles (Lasse Lavikainen, 2016)

## Synthèse bibliographique

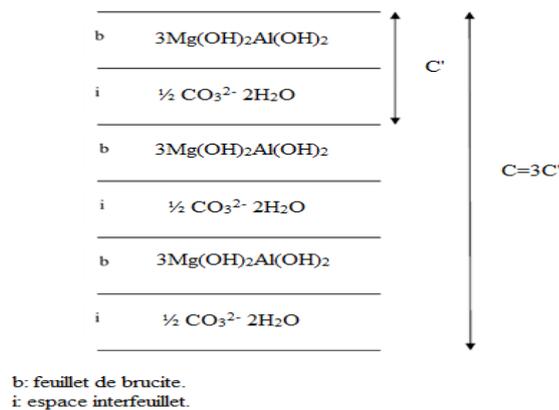
Les matériaux lamellaires peuvent être aussi classés selon la charge des feuillets. On distingue les composés à feuillets chargés positivement, ceux à feuillets chargés négativement et les composés à feuillets neutres (Figure 4) (Alberti, 1999). Dans le cas des composés lamellaires à feuillets chargés, les liaisons électrostatiques assurent la cohésion entre les plans. L'espace interlamellaire est occupé partiellement ou complètement par des ions ou un arrangement d'ions et des molécules d'eau.



**Figure 4:** Classification des matériaux lamellaires selon la charge du feuillet (Alberti, 1996)

Une classification des principaux composés lamellaires selon la charge des feuillets est montrée dans le Tableau 1.

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques ont été connus avec la découverte de l'hydrotalcite naturelle en 1842. L'hydrotalcite dans la nature a une couleur blanche nacré. Elle est sous forme de plaques lamellaires et de masses fibreuses. La stœchiométrie de l'hydrotalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ) a été déterminée pour la première fois en 1915 (Manasse et al., 1915). Elle a été synthétisée pour la première fois en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base (Feitknecht et al., 1935). La Figure 5 illustre l'empilement des feuillets de l'hydrotalcite.



**Figure 5:** Représentation schématique de l'hydrotalcite (Drici, 2013)

## Synthèse bibliographique

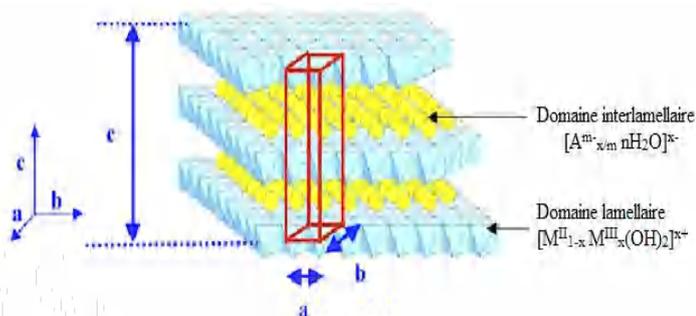
Les hydroxydes doubles lamellaires qui s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle, sont formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau.

**Tableau 1:** Classification des principaux composés lamellaires selon la charge des feuillets (O'Hare, 1994; Sanchez, 1996)

Feuillets Neutres	Feuillets cationiques	Feuillets anioniques
<p><b>Chalcogénures</b>  <math>MS_2, MSe_2</math>  M: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W</p> <p><math>MPS_3, MPSe_3</math>  M: Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In</p> <p><math>AMS_2</math>  A: alcalin; M: Ti, V, Cr, Mn, Fe</p> <p><b>Oxydes métalliques</b>  <math>M_xO_y</math>  <math>MoO_3, Mo_{18}O_{52}, V_2O_5.nH_2O</math></p> <p><b>Oxyhalogénures métalliques</b>  <math>MOCl, MOBr</math>  M: Fe, Cr, V</p> <p><b>Phosphates</b>  <math>MOPO_4</math>  M: V, Ti</p> <p><b>Phosphonates</b>  <math>M^{II}(O_3PR).xH_2O</math>  M: Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd  R: phenyl, n-alkyl, t-butyl</p> <p><math>M^{IV}(O_3PR)_2</math>  M: Zr, Ce, Ti, Sn, Th  R: phenyl, n-alkyl</p> <p><b>Hydroxydes</b>  <math>M(OH)_2.xH_2O</math>  M: Ni, Co, Zn, Cu</p> <p><b>Argile type kaolinite</b>  <math>Al_4Si_4O_{10}(OH)_8</math></p>	<p><b>Hydrotalcite</b>  <math>[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}</math>  <math>[(A^{m-})_{x/m}.nH_2O]^{x-}</math></p> <p><math>M^{II}</math>: Zn, Cu, Mn, Co....  <math>M^{III}</math>: Al, Cr, Mn, Fe, Ga...  <math>A^{m-}</math>: anion inorganique ou organique.</p> <p><b>Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)</b>  <math>Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)xH_2O</math></p> <p><b>Sels Basiques d'hydroxydes</b>  <math>Cu_2(OH)_3(X).H_2O</math>  X: <math>NO_3^-</math>, <math>CH_3COO^-</math></p>	<p><b>Smectites et silicates</b>  <math>Na_{0,6}[Li_{0,6}Mg_{5,4}](Si_8)O_{20}(OH,F)_4</math></p> <p><b>Hectorite</b>  <math>Ca_{0,35}[Al_{3,3}Mg_{0,7}](Si_8)O_{20}(OH)_4</math></p> <p><b>Titanates et niobates</b>  <math>K_2Ti_4O_9, KTiNbO_5</math>  <math>K[Ca_2Na_{(n-3)}NbO_{2n+1}]</math>  <math>3 \leq n \leq 7</math></p> <p><b>Phosphates</b>  <math>M(HOPO_3)_2.xH_2O(A-ZrP)</math></p> <p><b>HUP</b>  <math>HUO_2(PO_4).4H_2O</math>  <math>ASb(PO_4)_2.xH_2O</math>  <math>A_3Sb_3O_6(PO_4)_2xH_2O</math>  A: Alcalin</p> <p><b>Phosphonates</b>  <math>HM^{III}(O_3PR)_2.xH_2O</math>  M: Fe, Bi, Al, Ln  R: phenyl, n-alkyl</p>

### I.1.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

La structure des hydroxydes doubles lamellaires est identique à celle de la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive (Kooli et al., 1997). Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives des anions intercalés dans les espaces interlamellaires, où des molécules d'eau peuvent aussi être présentes (Vaccari et al., 1998). Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type  $\text{M}(\text{OH})_6$  (M: cation divalent ou trivalent) qui sont liés entre eux par les arêtes de façon coplanaire. La cohésion de la structure résulte d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques et les anions, et d'autre part du réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets (Cavani et al., 1991). Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, l'hydroxyde double lamellaire est défini par la formule suivante:  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ , où  $\text{M}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{III}}$  sont respectivement les cations divalent et trivalent du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire (Hourri et al., 1999). Pour les hydroxydes lamellaires naturels, le rapport  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  est généralement proche de 3, et le taux du métal trivalent ( $x=[\text{M}^{\text{III}}]/([\text{M}^{\text{III}}]+[\text{M}^{\text{II}}])$ ) est de l'ordre de 0,25 comme dans le cas de la pyroaurite ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ), de la sjogrenite naturelle ( $\text{Mg}_{3/4}\text{Fe}_{1/4}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/8}\text{H}_2\text{O}_{1/2}$ ), de l'hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et de la manasseite ( $\text{Mg}_{3/4}\text{Al}_{1/4}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/8}\text{H}_2\text{O}_{1/2}$ ) (Taylor, 1973). La structure des phases hydroxydes doubles lamellaires constituée de feuillet  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$  et de l'interfeuillet  $[\text{A}^{m-x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  (Figure 6), montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, avec plus de deux métaux et de deux anions différents (Miyata, 1980; Evans et Slade, 2006).



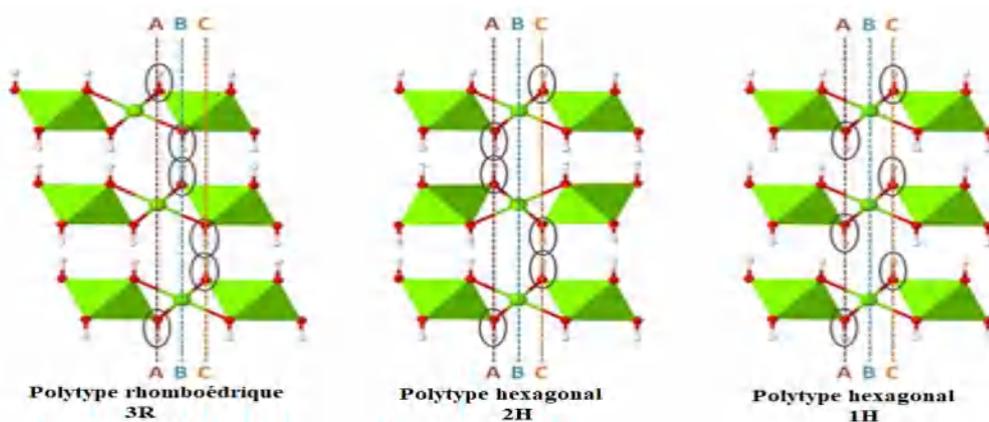
**Figure 6:** Structure générale d'un hydroxyde double lamellaire (a: distance Métal-Métal, b: distance Métal-Oxygène, c: 3 fois la distance inter feuillet) (Perrin et al., 2010)

## Synthèse bibliographique

---

Le paramètre de maille « a » dépend de la taille des cations divalents et trivalents et par conséquent du taux de substitution, tandis que le paramètre de maille « c » qui est lié à la distance inter lamellaire, dépend de la nature de l'anion intercalé (taille, charge, orientation), et du nombre de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (Boehm et al., 1977; Budhysutanto et al., 2010). Dans le cas de la symétrie rhomboédrique, les paramètres de la maille a et c correspondent respectivement à la distance entre deux cations voisins dans le feuillet et à la distance entre deux feuillets adjacents (Sampieri, 2007). Dans le cas de la structure hexagonale, le désordre remarqué dans l'empilement montre la possibilité de 54 structures lamellaires dont certaines sont mieux décrites par la structure monoclinique (Evans et Slade, 2006; Thiel et al., 1993).

Les hydroxydes doubles lamellaires présentent un polytypisme et un désordre interlamellaire d'empilement des couches (Bookin et al., 1993). L'hydrotalcite se compose de couches d'hydroxyde empilées, la position des groupes OH dans les couches de type brucite est désigné comme A, B et C, tandis que la position des cations métalliques occupant les sites octaédriques est désignée comme a, b et c. La première couche de type brucite est une feuille d'hydroxyle dans laquelle les groupes OH occupent des sites A, les cations remplissent les octaèdres en positions b, et la surface supérieure est formée par les groupes OH dans les sites C. Elle peut être symboliquement représentée par AbC ou simplifiée par AC. Les couches AC peuvent être empilées de diverses façons, ce qui donne un grand nombre de polytypes possibles (Bookin et al., 1993). Un polytype de deux couches est noté H, celui de trois couches est noté R. Le chiffre avant la lettre H ou R désigne le nombre de couches. Les polytypes courants sont présentés dans la Figure 7.



**Figure 7:** Différentes séquences d'empilement des hydroxydes doubles lamellaires (Yan et al., 2010)

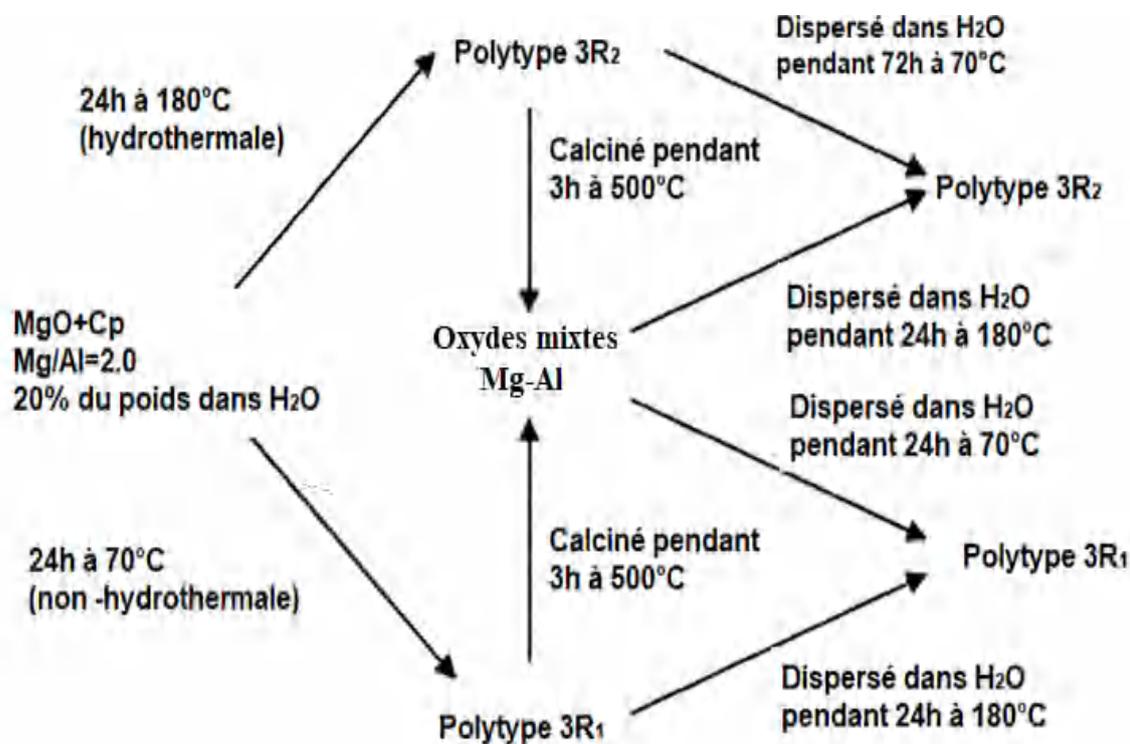
## Synthèse bibliographique

Les phases hydroxydes doubles lamellaires synthétisées au laboratoire, sont généralement des polytypes de symétrie rhomboédrique avec un empilement de type AC-CB-BA-AC (3R) ou de symétrie hexagonale avec un empilement de type AC-CA-AC (2H). La maille élémentaire est constituée de trois feuillets dans le premier cas et de deux feuillets dans le deuxième cas (Stanimirova et Kirov, 2001). L'hydrotalcite (3R) et la Manasseite (2H) possèdent la même formule structurale mais des polytypes différents (Tableau 2). Un troisième polytype naturel dans des phases Mg/Al contenant des anions sulfate et carbonates cristallisant dans une maille hexagonale de type 1H avec une séquence d'empilement AB-AB a été découvert (Drits et al., 1987).

**Tableau 2:** Polytypes de quelques minéraux de la famille des hydroxydes doubles lamellaires naturels (Mostarih, 2012)

Nom	Formule Chimique	Symétrie d'empilement	Référence
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>3R</b>	Allmann, 1968
Manasseite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>2H</b>	Taylor et al., 1973
Meixnerite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{O} \text{H})_{0.5}, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>3R</b>	Korting et al., 1976
Quintinite	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>2H/3R</b>	Chao et al., 1997
Wermlandite	$[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})_2(\text{OH})_{18}]$ $[(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}]$	<b>2H</b>	Allmann, 1984
Pyroaurite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4.5\text{H}_2\text{O}]$	<b>3R</b>	Allmann, 1968
Reevesite	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>3R</b>	Bish et Livingstone, 1981
Takovite	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	<b>3R</b>	Bish et Brindley, 1977

Les polytypes 3R1 et 2H1 se rencontrent dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires contenant des carbonates (Thomas et al., 2006). Une plus grande diversité de polytypes (3R1, 3R2, 3H2 et 1H) se rencontre dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires qui contiennent des sulfates (Thomas et al., 2006; Brookin et al., 1993). Il a été montré qu'il est possible de passer d'un polytype à un autre par des traitements appropriés (Figure 8).



**Figure 8:** Formation et interconversion des polytypes 3R1 et 3R2 de type hydrocalcite (Newman et al., 2002)

Un nombre important d'hydroxydes doubles lamellaires peuvent être obtenus, en raison des différentes associations possibles entre les ions divalents et trivalents. Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrocalcite naturelle. Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les sites octaédres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite, conduisant à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires. Le Tableau 3 rassemble les nombreux cations ayant déjà été utilisés dans la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. De manière générale, il est admis que des cations ayant des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets (Cavani et al., 1991).

## Synthèse bibliographique

**Tableau 3:** Couples cationiques déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydroxalcite

(Les cases mentionnées indiquent les combinaisons possibles)

M(II), M(I) rayon (Å)	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
	(0,30)	(0,65)	(0,69)	(0,6)	(0,72)	(0,74)	(0,74)	(0,76)	(0,80)	(0,97)	(0,98)	(1,13)	(1,32)
M(III) M(VI)(Å)													
Al <sup>3+</sup> (0,50)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
Mo <sup>6+</sup> (0,59)							✓						
Ga <sup>3+</sup> (0,62)		✓	✓		✓	✓	✓	✓			✓		
Ni <sup>3+</sup> (0,62)					✓								
Co <sup>3+</sup> (0,63)		✓			✓	✓	✓	✓					
Fe <sup>3+</sup> (0,64)		✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	
Mn <sup>2+</sup> (0,66)		✓			✓		✓						
Cr <sup>3+</sup> (0,69)	✓	✓	✓			✓	✓				✓		✓
Sn <sup>4+</sup> (0,69)							✓				✓		
V <sup>3+</sup> (0,74)		✓					✓						
Se <sup>3+</sup> (0,75)											✓		
Ti <sup>4+</sup> (0,76)		✓			✓		✓						
In <sup>3+</sup> (0,81)		✓			✓		✓						
Y <sup>+3</sup> (1,06)		✓			✓						✓		
Sb <sup>3+</sup> (2,45)	✓	✓			✓								

## Synthèse bibliographique

---

Dans tous les cas, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires dépend du rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$  du mélange réactionnel. Dans les mêmes conditions de synthèse, la structure de l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenue que pour un rapport molaire  $M^{II+}/M^{III+}$  compris entre 2 et 4 pour les systèmes  $Mg^{II}/Al^{III}$  et  $Mg^{II}/Fe^{III}$  (Thevenot et al., 1989) et pour un rapport  $x$  ( $x=M^{(III)}/(M^{(II)}+M^{(III)})$ ) variant de 0,2 à 0,33 dans le cas des cations divalents:  $Mg^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Zn^{II}$  ou  $Cu^{II}$ , et les cations trivalents:  $Al^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Fe^{III}$ , ou  $Ga^{III}$  (Jamil et al., 2021).

L'espace interfoliaire est composé d'anions compensateurs de la charge du feuillet et de molécules d'eau. La cohésion est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogène entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. La structure d'un hydroxyde double lamellaire dépend de la nature et de la symétrie des anions dans le domaine interlamellaire, de la quantité des molécules d'eau et du rapport ( $M^{II}/(M^{II}+M^{III})$ ) (Boehm et al., 1977). Le paramètre de la maille  $c$  varie selon la nature de l'anion dans le domaine interlamellaire (Rousselot et al., 1999). Il a été constaté que la valeur du paramètre  $c$  est plus importante dans le cas de l'intercalation de l'anion nitrate ( $NO_3^-$ ) par rapport à l'anion carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) dans le cas des HDLs Mg-Ga et Mg-Ga-Al préparés dans les mêmes conditions (Rousselot et al., 1999). A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation des anions (Jin et al., 2020; Mallakpour et al., 2020). Une grande variété d'espèces anioniques peuvent être intercalées dans l'espace inter-feuillets (Tableau 4). La structure des hydroxydes doubles lamellaires a été aussi liée au nombre des molécules d'eau. Il a été montré que la structure de l'hydroxyde double lamellaire  $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot nH_2O$  est rhomboédrique quand le nombre de molécules d'eau est égale à 1, et elle est hexagonale quand il est égale à 2 (Thiel et al., 1993). L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent.

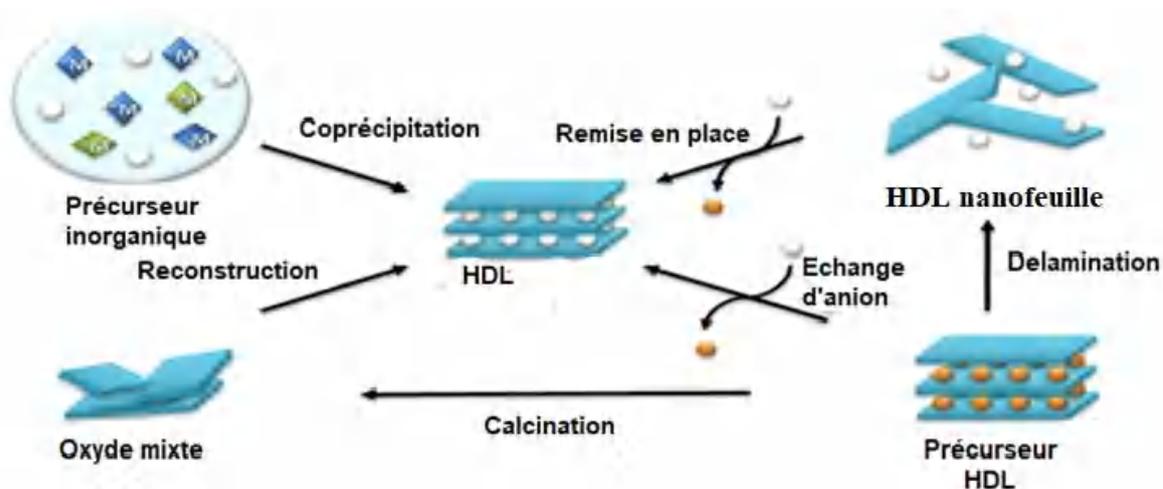
## Synthèse bibliographique

**Tableau 4:** Espèces anioniques intercalés dans l'espace inter feuillet des hydroxydes doubles lamellaires

	Espèces anioniques	Références
Anions simples	$\text{CO}_3^{2-}$	Miyata, 1983; Szabados et al., 2016
	$\text{OH}^-$	Miyata, 1983
	$\text{F}^-$	Miyata, 1983; Szabados et al., 2016
	$\text{Cl}^-$	
	$\text{Br}^-$	
		$\text{NO}_3^-$
	$\text{SO}_4^{2-}$	Miyata, 1977; Feng et al., 2020
Les cyanocomplexes	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Miyata, 1978 ; Holgado, 1996
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	Pshinko et al., 2018
Les oxométalates	Chromate	Rives et Ulibarri, 1999
	Vanadate	
	Molibdate	Wang et al., 2020
	Polyoxométalate	Dimotakis et Pinnavaia, 1990
Les anions organiques	Tartrate	Shein et al., 2014
	Malonate, Dodécylsulfate	Wijitwongwan et al., 2019
	Benzoate	Zhang et al., 2022
	Téréphtalate	Herrero et al., 2011
	Acétate	Lakraimi et al., 2000
	Acide benzenetricarboxylique	Teixeira et al., 2019
	Acide salicylique	Abdolmohammad-Zadeh et Zamani-Kalajahi., 2019
	Citrate	Dinari et niamati, 2020
Les amino-acides	Acide aminé	Aisawa et al., 2001; Ferencz et al., 2014
	L-cystéine	Ferencz et al., 2016; Timar et al., 2021
Les cyclodextrines	$\beta$ -cyclodextrin	Mohanambe et Vasudevan, 2005
	Carboxyméthyl- $\beta$ -cyclodextrin	Kameda et al., 2020
Les antibiotiques	Cefadroxil $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$	Khan et al., 2018
	Ciprofloxacine	Wan et Zhang, 2012 Fodil Cherif et al., 2020
	Succinate	Wan et Zhang, 2012
	Benzylpénicilline	
	Benzoate	
Ticarcilline		
Les polymères	Polyacrylate	Prévoit et Bourgeat-Lami, 2019
	Polystyrène	Taviot-Guého et Leroux, 2006
	Sulfonate	
	Polyaniline	
	Polyéthylène glycol	Desigaux et al., 2006
	Brins d'ADN	
Element des terres rare	Holmium	Golovin et al., 2022
	Thulium	
	Lutécium	

### I.1.2. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires

Diverses méthodes permettent la préparation des hydroxydes doubles lamellaires (Figure 9). La morphologie de leurs particules dépend de la méthode de synthèse (Goh et al., 2008).



**Figure 9:** Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases hydroxydes doubles lamellaires (Touati, 2004)

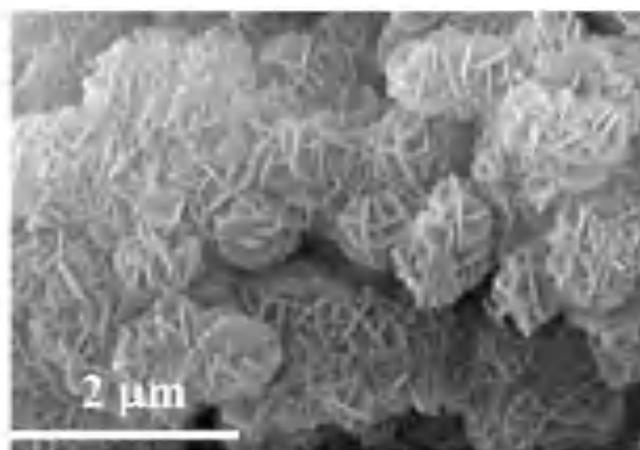
#### I.1.2.1. Méthode de coprécipitation à pH constant

La méthode de coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle est basée sur l'addition lente d'une solution alcaline à une solution des sels des métaux divalents et trivalents de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques (crepaldi et al., 2000). Il est nécessaire de travailler à un pH supérieur ou au moins égal au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble (Cavani, 1991). Le pH est généralement dans le domaine  $8 \leq \text{pH} \leq 12$  où la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent (Rives et Kannan, 2000). Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique ou magnétique tout au long de la réaction. La coprécipitation conduit généralement à la formation de plaquettes hexagonales de tailles variables, dont les dimensions varient suivant les compositions. Lors de la préparation, le recouvrement des étapes de nucléation et de croissance entraîne une précipitation hétérogène. Il s'ensuit la formation de petites particules hexagonales agrégées

## Synthèse bibliographique

---

en cristallites secondaires de formes variées (rose de sable) (Figure 10). En générale, les conditions de contrôle du pH au cours de la précipitation ont un effet important sur les propriétés texturales des hydroxydes doubles lamellaires et en particulier sur les propriétés de porosité. Il a été constaté que la coprécipitation à pH croissant de la phase  $[\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3]$  provoque la précipitation de petites plaquettes de forme mal définie, rugueuses avec une surface spécifique élevée et une taille des pores qui varie de 80 à 250 Å. Alors que les particules préparées à pH constant sont idéalement hexagonales, bien définies, lisses et de taille plus grande (Yun et Innavaia, 1995)



**Figure 10:** Photo MEB de l'HDL Mg–Al synthétisée par coprécipitation  
(Géraud, 2006)

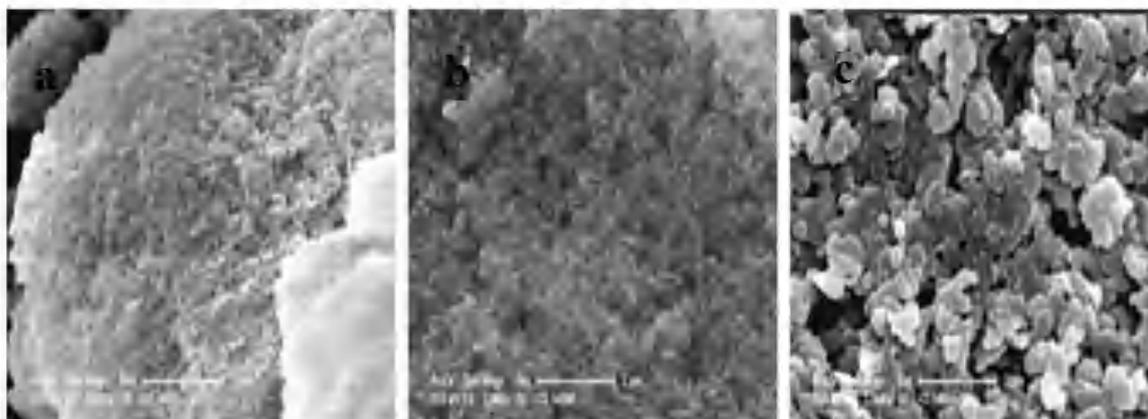
L'avantage de la méthode de coprécipitation est qu'elle permet de contrôler plusieurs paramètres pendant la synthèse, tel que le rapport molaire des cations métalliques divalents et trivalents, le pH de la précipitation, et les espèces anioniques engagées (Olf et al., 2009). Les anions interlamellaires sont les contre-anions des sels métalliques. Quand la solution alcaline est une solution de NaOH, KOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ , l'anion intercalé est le carbonate à cause de la sélectivité importante des hydroxydes doubles lamellaires pour ces ions. Pour éviter l'intercalation des carbonates, quand la préparation est réalisée à pH relativement élevé, il faut travailler sous atmosphère inerte (Wijitwongwan et al., 2019). Le rapport molaire  $\text{M}^{\text{II}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$  a de l'importance dans la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. La préparation de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al par co-précipitation sous pression normale a donné une bonne cristallinité de l'hydrotalcite pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,3 et 0,4. Alors que pour  $x=0,44$ , un mélange de phase hydrotalcite très mal

## Synthèse bibliographique

---

cristallisé a été observé (Thevenot et al., 1989). La synthèse de l'HDL Zn-Al par la méthode de coprécipitation à pH: 7,5 avec différents rapports molaires Zn/Al variant de 2 à 6, a montré que les réflexions les plus intenses (001) dans le spectre DRX sont observées pour l'échantillon dont le rapport molaire Zn/Al= 2. L'augmentation du rapport molaire Zn/Al à des valeurs supérieures à 4, a impliqué la formation des phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une faible cristallinité de la phase hydrocalcite (Ahmed et al., 2012).

Une amélioration de la cristallinité de l'hydroxyde double lamellaire est possible en maintenant le milieu réactionnel à une température élevée, ou en réalisant un traitement hydrothermal post-synthèse. Après augmentation de la température de 100 °C à 180°C, une augmentation de la taille des particules de l'HDL Mg-Al de 85–120 nm à 115–340 nm a été observée (Wijitwongwan et al., 2019). Dans le traitement hydrothermal, le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène. Les photos MEB de l'HDL Ni-Fe (3:1) préparé par la méthode de coprécipitation à pH: 11, suivie d'un traitement hydrothermal à différentes températures, montrent l'amélioration de sa cristallinité avec l'augmentation de la température (Figure 11).

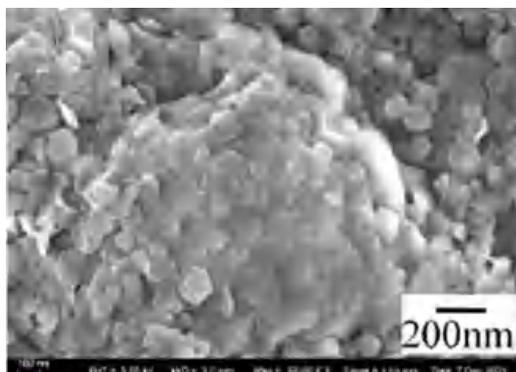


**Figure 11:** Photos MEB de l'HDL [Ni-Fe-CO<sub>3</sub>] traité hydrothermalement pendant 4 jours à: (a) 85 °C, (b) 100 °C et (c) 140 °C (Boukraa Djellal Saiah et al., 2009)

## Synthèse bibliographique

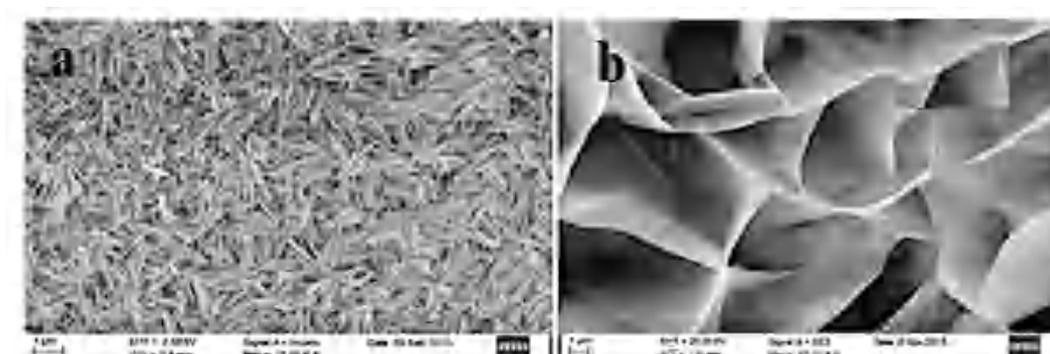
---

La préparation de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al (2:1) par la méthode de coprécipitation suivie d'un traitement hydrothermal a permis d'obtenir une forme hexagonale typique (Figure 12).

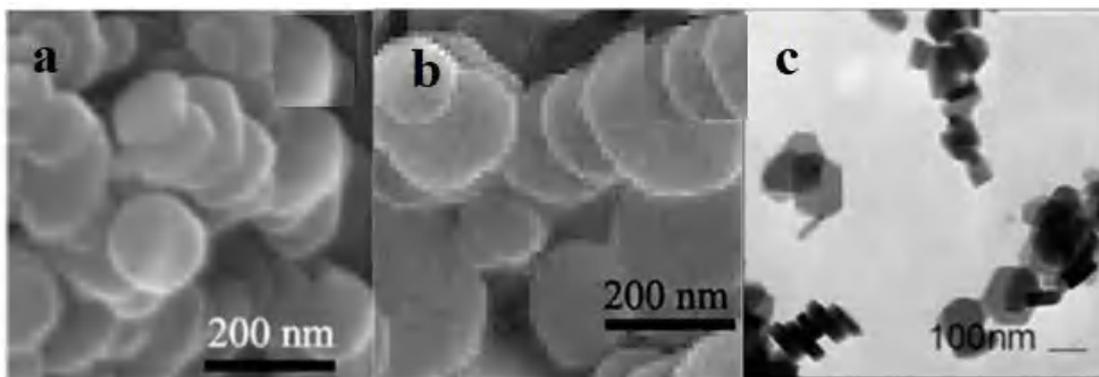


**Figure 12:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al préparé par coprécipitation suivie d'un traitement hydrothermale pendant 24h à 120°C (Cao et al., 2022)

Plusieurs études ont montré qu'un traitement hydrothermal post coprécipitation permet l'incorporation des anions ayant un grand rayon ionique dans le domaine interlamellaire des hydroxydes doubles lamellaires. L'acide deoxycholic a été intercalé dans le domaine interlamellaire de l'HDL Mg-Al après traitement hydrothermal à 150°C (Ogawa et Asai, 2000). Les éléments rares tels que l'holmium, le thulium, le lutécium (Golovin et al., 2022) ainsi que le samarium (Shen et al., 2021) ont été intercalés dans le domaine interlamellaire de l'HDL Ni-Al. Par ailleurs, dans plusieurs études, il a été montré que la morphologie des hydroxydes doubles lamellaires change fortement avec la durée de la synthèse (Figures 13, 14).

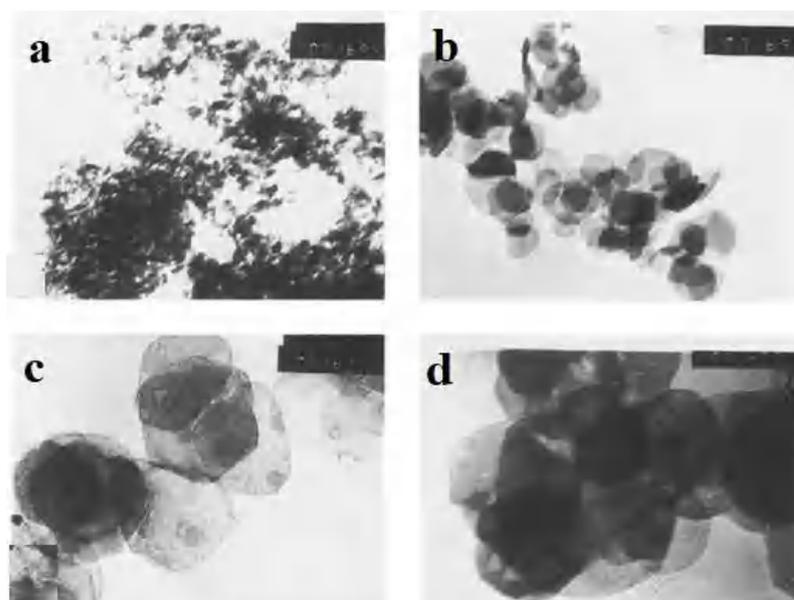


**Figure 13:** Photos MEB de l'HDL Zn-Al préparé par coprécipitation et par traitement hydrothermal (Durée de croissance: a: 6 h; b: 24 h (Richetta et al., 2018))



**Figure 14:** Photos MEB de l’HDL Mg-Al préparé par coprécipitation dans des conditions hydrothermales: (a) vieillissement à 100 °C pendant 48 h et sous irradiation micro-ondes; (b) vieillissement à 150 °C pendant 48 h et sous irradiation micro-ondes; (c) vieillissement à 100 °C (c) pendant 5 h (Wijitwongwan et al., 2019)

La taille des particules des HDLs Mg-Al qui ont été vieilli hydrothermiquement à 400 K a augmenté avec le temps. Durant les quatre premiers jours, les particules avaient une forme hexagonale et une taille moyenne de 60 à 70 nm. L’augmentation de la taille des particules à 100 nm a été observée après le huitième jour jusqu’à le treizième jour. Dans tous les cas, la taille des particules de l’HDL Mg-Al après traitement termal était supérieure à celle de celui laissé à la température ambiante pendant 15 jours (Figure 15).

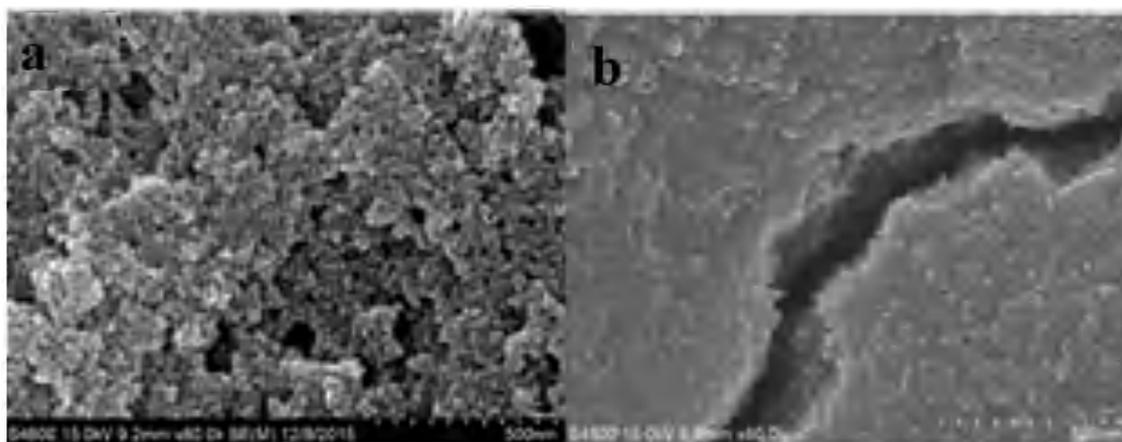


**Figure 15:** Photos TEM de l’HDL Mg-Al (a) sans traitement termal; (b) après 4 jours de traitement termal; (c) après 8 jours; (d) après 13 jours (Labajos et al., 1992)

## Synthèse bibliographique

---

Les ultrasons ont été aussi appliqués pendant la synthèse de différents HDLs. Il a été montré que les particules des HDLs traités par les ultrasons ont une taille moyenne et une dispersion plus élevée par rapport aux HDLs non traités par les ultrasons. Les particules de l'HDL Ni-Al (3:1) synthétisé par coprécipitation sous ultrasons ont été isolées sous forme de disque; par contre un agrégat de plaques minces de 50 nm a été obtenu dans le cas de la préparation sans sonication (Figure 16). L'application des ultrasons à différentes températures variant de 25°C à 75 °C dans la préparation de l'HDL Mg-Al (3:1) a permis l'augmentation de sa cristallinité (Climent et al., 2004).



**Figure 16:** Photos MEB de l'HDL Ni-Al préparé par coprécipitation avec (a) et sans (b) ultrasons (Zhao et al., 2016)

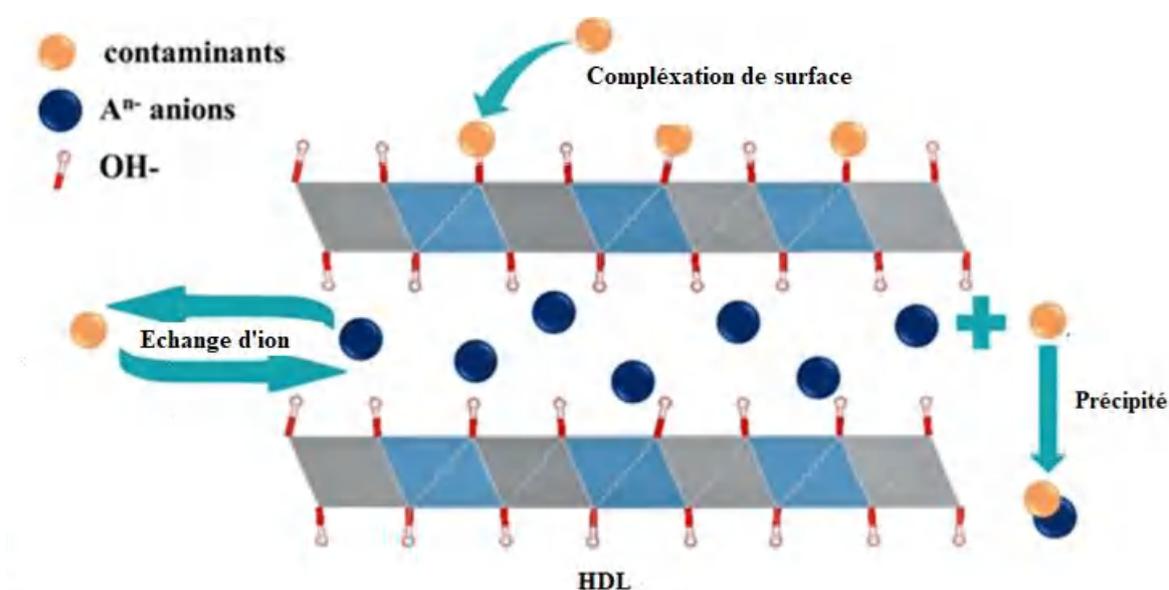
La sonication a été aussi utilisée pour changer la structure des HDLs et obtenir une seule couche de feuillet avec la conservation de la morphologie. L'HDL Mg-Al préparé par coprécipitation puis délaminé par sonication (43 kHz, 40 °C) pendant 5 heures a été obtenu sous forme de nanoplaquettes monocouches (Rahman et al., 2018). Une couche d'empilement a été observée avec des nanofeuilles dans le cas des deux HDL Mg-Al (4:1) et Mg-Al (2:1) délaminés.

L'échange d'anions est une méthode importante pour modifier significativement la structure et la fonctionnalité des matériaux à base d'hydroxydes doubles lamellaires. Elle est basée sur les propriétés d'échange des anions interlamellaires. Elle est aussi appliquée lorsque les cations métalliques divalents ou trivalents ou les anions impliqués sont instables dans la solution alcaline, ou lorsque la réaction directe entre les ions métalliques et les anions en solution est plus favorable (Yan et al., 2016). Dans cette méthode, les anions en solution sont échangés avec les anions présents dans les couches interlamellaires des HDLs pour

## Synthèse bibliographique

produire des HDLs anioniques spécifiques (Morel-Desrosiers et al., 2003). Le procédé d'échange anionique est basé sur les propriétés des anions interfeuillet (Prasanna et Kamath, 2009). Il est particulièrement utile lorsque la méthode de coprécipitation n'est pas applicable pour accéder à une phase intercalée par des anions spécifiques; c'est le cas par exemple lorsque l'anion à intercaler est instable, insoluble ou encore complexant (Ma et al., 2017). L'espèce anionique intercalée lors de la synthèse peut être remplacée par une autre sous agitation et sous atmosphère contrôlée (Figure 17).

Généralement, les espèces anioniques intercalées sont des ions carbonates, chlorures ou nitrates.



**Figure 17:** Représentation schématique du processus d'échange dans les hydroxydes doubles lamellaires (Zhang et al., 2020)

L'HDL Mg-Al-PO<sub>4</sub> a été préparé par échange anionique à partir de l'HDL Mg-Al-NO<sub>3</sub> déjà préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant car les ions Mg(II) et Al(III) précipitent en présence des ions phosphate (Benicio et al., 2016). Les polymères (Beaudot et al., 2001), les acides aminés (Aisawa et al., 2001), les colorants anioniques (Wu et al., 2013), les complexes d'ions métalliques (Varga et al., 2019), les polyoxométallates (Liu et al., 2019), les cyclodextrine (Kameda et al., 2020) et les antibiotiques (Wang et Zhang, 2012; Cherif et al., 2020) ont été aussi intercalés dans le domaine interlamellaire avec succès. Plusieurs facteurs agissent sur cette intercalation tels que la densité de charge (le rayon ionique), le milieu réactionnel (la nature du solvant), et le pH du milieu (Hansen et Taylor,

## Synthèse bibliographique

---

1991; Hayashi et Nakayama, 2010). L'affinité des anions inorganiques simples pour les hydroxydes doubles lamellaires décroît dans l'ordre:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  pour les anions bivalents et  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  pour les anions monovalents (He et al., 2006). Les hydroxydes doubles lamellaires intercalées par des ions  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$  sont généralement utilisés comme précurseurs pour les réactions d'échange anionique (Israeli et al., 2000). Les anions avec des charges négatives plus élevées ont tendance à incorporer, échanger et à remplacer dans l'espace interfoliaire ceux dont le niveau de charge est inférieur. 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 (Prasanna et Kamath, 2009). Un grand nombre d'anions organiques et inorganiques ont été incorporés par réaction d'échange, telles que les carboxylates (d'Espinose de la Caillerie et al., 1995), les tensioactifs anioniques (Newman et al., 2002), les phosphonates (Xu et al., 2003), les dérivés de  $\beta$ -cyclodextrine (Wang et al., 2004).

### I.1.2.2. Méthode urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. L'urée se caractérise par sa faible basicité, son importante solubilité dans l'eau et son taux d'hydrolyse facilement contrôlable. Il est considéré comme un agent attractant pour précipiter plusieurs ions métalliques sous forme d'hydroxydes ou de sels insolubles en présence d'un anion approprié (Goh et al., 2008). A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des ions hydroxyle qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. En raison de conditions de sursaturation faible pendant la précipitation, cette méthode conduit à l'élaboration de phases très bien cristallisées avec des particules de taille relativement élevée et de forme hexagonale bien définie (Adachi-Pagano et al., 2003). La méthode urée permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur est la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires (Ogawa and Kaiho, 2002; Jaiswal et al., 2015).

Généralement les produits synthétisés par la méthode urée sont souvent constitués de plaquettes isolées, de taille relativement monodisperse. Les dimensions des cristallites

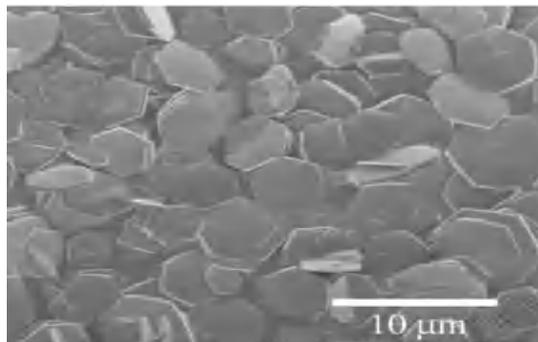
## Synthèse bibliographique

---

peuvent atteindre 20  $\mu\text{m}$ . Les concentrations faibles des sels métalliques et la vitesse faible d'hydrolyse de l'urée conduit à la formation de cristaux de grande taille (Figure 18, 19).

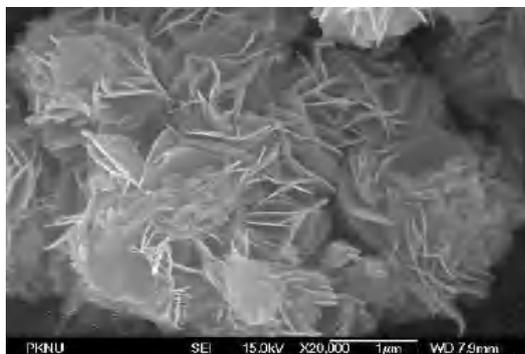


**Figure 18:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al synthétisé par la méthode urée (Vial, 2005)



**Figure 19:** Photo MEB de l'HDL Mg-Al synthétisé par la méthode urée (Hibino et Ohya, 2009)

Les particules de l'HDL Ni-Al préparé par la méthode urée se sont assemblées par les faces principales sous forme de roses des sables (Figure 20).

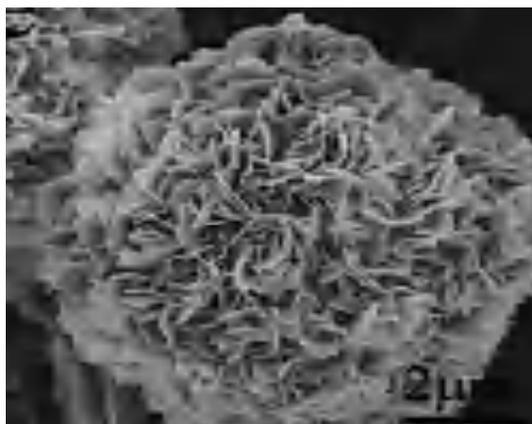


**Figure 20:** Photo MEB de l'HDL Ni-Al synthétisé par la méthode urée (Nguyen et al., 2016)

## Synthèse bibliographique

---

Des cristallites sous forme de colonnes et sous forme de sphère ont été obtenus dans le cas des HDLs Zn-Al et Ni-Fe (Abo El-Reesh et al., 2020). La fonction chélatante faible entre les ions  $Ni^{2+}$  et l'urée a permis la préparation de l'HDL Ni-Fe avec des particules de grande taille et de morphologie régulière (Li et al., 2011). La structure microsphérique a été obtenue dans le cas de l'HDL Zn-Al en utilisant l'urée comme agent de précipitation avec un traitement hydrothermal et une calcination à 300°C (Figure 21).



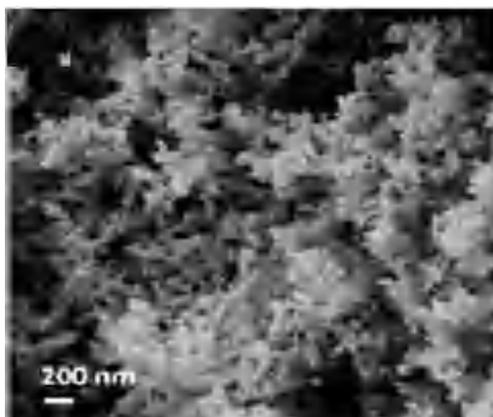
**Figure 21:** Photo MEB de l'HDL Zn-Al synthétisé par la méthode urée suivie d'un traitement hydrothermale puis une calcination à 300°C (Li et al., 2014)

### I.1.2.3. Méthode sel - oxyde

Dans la méthode sel-oxyde, les oxydes ou hydroxydes de métaux divalents insolubles sont utilisés comme précurseurs inorganiques. La précipitation de l'HDL est obtenue par leur dissolution dans une solution acide contenant des cations métalliques trivalents. Le mélange est maintenu sous agitation mécanique. La présence de l'oxyde/hydroxyde en solution a un effet tampon. Certaines conditions préalables doivent être vérifiées. L'oxyde du cation divalent doit avoir un pH légèrement acide pour permettre une hydrolyse modérée. L'anion à intercaler doit être capable de former un sel soluble avec l'oxyde du cation divalent, et doit pouvoir former un sel soluble avec le cation trivalent stable en milieu acide (Boehm et al., 1977). Il a été suggéré que l'utilisation de cette technique, facilite la coprécipitation des HDLs à partir de métaux divalents et trivalents de solubilité différente (Reichle, 1986). Plusieurs HDLs ont pu être préparés par cette méthode tels que ZnCr-Cl, ZnAl-Cl, CuCr-Cl (El Malki et al., 1989), Mg-Al (Gunawan et al., 2009), Ni-Al (Radha et al., 2003) et Ni-Fe (Radha et al., 2003; Zhang et al., 2016).

### I.1.2.4. Méthode sol-gel

Généralement les procédés sol-gel sont définis comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent une dispersion colloïdale et/ou un gel (Segal, 1984). Par cette méthode, les HDLs Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) ont été préparés à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate du métal trivalent (Lopez et al., 1996). L'alkoxyde est dissout dans un mélange alcool-acide (35% en solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, qui sera isolé par filtration, lavé et séché (Prinetto et al., 2000). Les conditions de la méthode permettent l'intercalation de molécules organiques et biologiques. Elle permet un contrôle précis des propriétés structurales et texturales des produits (Rahman et al., 2022). Une approche aérogel a été appliquée pour la préparation de système binaire (Mg/Al) (Touati, 2014; Choudary et al., 2005) et ternaires (Mg-Ni-Al) (Choudary et al., 2005). Du métoxyde de magnésium et de l'isopropoxyde d'aluminium dissouts dans du toluène, sont hydrolysés rapidement, gélifiés puis soumis à un séchage du solvant en conditions supercritiques (265°C, 10 min). Des particules d'oxydes et d'oxy/hydroxydes de petites tailles ont été obtenues après séchage (Figure 22). Il est alors possible de générer à partir de ces composés des phases HDL(s) par simple immersion dans une solution aqueuse de carbonate de sodium.



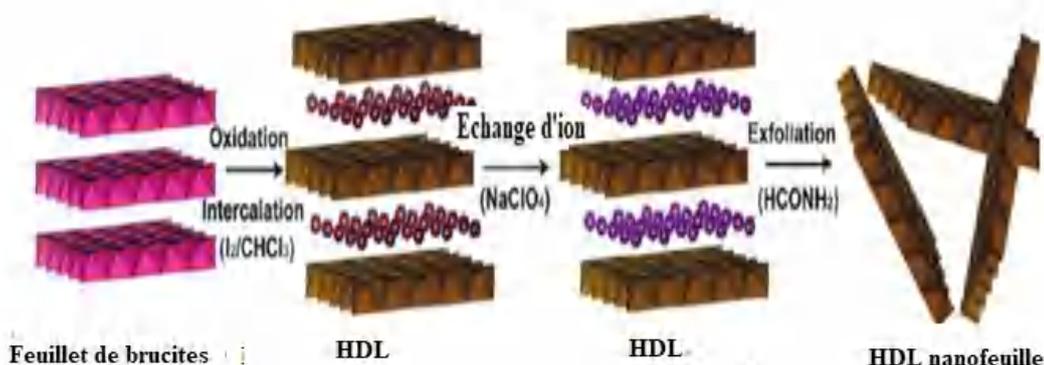
**Figure 22:** Photo MEB de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> préparée par la méthode aérogel (Touati, 2014)

Sokol et al (2019) ont préparés l'HDL Mg-Al (2:1) intercalé avec le dihydrogene phosphate en deux étapes. La première consiste en l'obtention de l'HDL Mg-Al-OH par la méthode sol

## Synthèse bibliographique

gel, suivie d'une deuxième étape d'échange ionique des ions  $\text{OH}^-$  avec les ions  $\text{Cl}^-$  puis l'échange des ions  $\text{Cl}^-$  avec les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . L'HDL Mg-Al (3:1) a été préparé par la méthode sol-gel par l'ajout de d'acide citrique à un mélange de solutions de nitrate des cations métalliques, puis chauffage à  $80^\circ\text{C}$  sous agitation pendant une heure de temps. Le séchage pendant 24 heures a permis l'obtention de gel qui se transforme en oxydes mixtes par chauffage à  $650^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. La reconstruction des oxydes mixtes dans de l'eau déionisée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 6 heures a permis l'obtention de l'HDL Mg-Al (3:1) (Touti, 2014).

Une autre approche a été présentée pour la préparation d'un hydroxyde double lamellaire à partir des hydroxydes de type brucite Co(II)-Fe(III) par une réaction de précipitation des métaux suivie d'une oxydation, c'est la méthode électrochimique ou topochemique (Ma et al., 2007). Une structure hexagonale hautement cristalline en microplaquettes a été obtenue (Figure 23). L'avantage de cette méthode réside dans le contrôle rationnel des états d'oxydation des métaux de transition dans le processus de transformation topochemique.



**Figure 23:** Illustration schématique de la synthèse topochemique et de l'exfoliation de l'HDL Co-Fe (Ma et al., 2007)

### I.1.3. Application des hydroxydes doubles lamellaires

La grande diversité chimique et structurale des hydroxydes doubles lamellaires leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés, qui sont liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ainsi que leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique (Arrabito et al., 2019; Goh et al., 2008). La conductivité ionique dans les hydroxydes doubles lamellaires est attribuée à l'échange

## Synthèse bibliographique

---

protonique entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interlamellaires, et à la mobilité des anions insérés (De Roy et Besse., 1989).

Les hydroxydes doubles lamellaires sont très utilisés dans les applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire ou sous forme d'oxydes mixtes obtenus après décomposition thermique (Hernández et al., 2017). Les applications concernent souvent les réactions de condensation telle que l'auto-condensation de l'acétone (Tichit et al., 1998), de l'acétaldéhyde (Di Cosimo et al., 1998; Tichit et al., 2002) et du butyraldéhyde (Reichle, 1978). Elle concerne aussi l'oxydation catalytique, telle que l'oxydation de Baeyer-Villiger en présence de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al de la cyclohexanone en  $\epsilon$ -caprolactone en présence de  $H_2O_2$ /acétonitrile (Olszówka et al., 2018). Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés dans les piles à combustible et les batteries, tels que l'HDL Zn-Al intercalé par 1-butyle-3-methylimidazolium hydrogène sulfate et l'HDL Zn-Al intercalé par le tetramethylammonium hydroxide pentahydraté (Ciotta et al., 2018). Ils ont été également utilisés comme supports pour élaborer des électrodes modifiées. Les électrodes phosphate-alkalin immobilisé dans les HDLs Mg-Al et Zn-Al ont été utilisés pour la détection ampérométrique du diphosphate d'hydroquinone comme modèle de substrat (Mousty et al., 2008). L'hydroxyde double lamellaire  $Ni_{0.66}Fe_{0.33}$  a montré une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxygène en milieu alcalin (Liang et al., 2020).

Dans le domaine médical, les propriétés acido-basiques, des hydroxydes doubles lamellaires, et leur structure de coordination unique permettent des applications thérapeutiques et diagnostiques. Les hydrotalcites  $[Mg-Al-CO_3]$  sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac; c'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique (Costantino et al., 2001). Les hydroxydes doubles lamellaire ont été utilisés comme agent de contraste pour l'imagerie moléculaire (Xu et al., 2007). Les chélates de gadolinium ont été chargés dans les HDLs Mg-Al pour améliorer la relaxivité in vitro. Les HDLs Mg-Al recouvert de nanoparticules d'or et dopé au gadolinium ont été explorées de manière intensive pour inclure diverses images telles que l'IRM, la tomodensitométrie, la tomographie par émission de positrons (TEP), et l'imagerie par fluorescence (Cao et al., 2019).

La structure ouverte des hydroxydes doubles lamellaires permet l'immobilisation de molécules biologiques. Leur caractère bidimensionnel est favorable à l'intercalation d'une

## Synthèse bibliographique

---

grande diversité de molécules organiques ou de macromolécules dont les propriétés électriques sont compatibles avec les feuilletts. De nombreuses molécules pharmaceutiques ont pu être intercalées dans les HDLs. Elles sont stabilisées dans la zone interlamellaire sans perdre leurs propriétés chimiques ni leurs activités biologiques pour être par la suite libérées par dissolution de la matrice inorganique dans un milieu acide ou par échange anionique (Rives et al., 2014). Les hydroxydes métalliques lamellaire sont considérés comme des matrices inorganiques biocompatibles pour encapsuler, stabiliser, transférer et libérer diverses molécules instables et très sensibles à la lumière, à la température, et à l'oxygène et qui doivent être libérées de manière contrôlée afin d'atténuer dans certains cas leur toxicité ou leurs effets secondaires et d'augmenter leur durabilité et leur stabilité (Hwang et al., 2001; Choy et al., 2007; Gao et al., 2013). Les vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) ont été intercalées dans l'HDL Zn-Al par échange ionique avec les carbonates (Hwang et al., 2001). La vitamine C a été intercallée dans les HDLs Mg-Al et Mg-Fe (Gao et al., 2013). L'HDL Mg-Al (2 :1) a été utilisé avec succès dans le transport de molécules biochimiques jusqu'à la cellule cible, et leurs libérations par simple dissolution (Choy et al., 2000).

En raison de leur propriété d'échange anionique et de l'importante charge de surface des feuilletts, les hydroxydes doubles lamellaires sont utilisées pour la dépollution des sols et la protection contre la corrosion (Wang et al., 2020). Différents HDLs ont montré leur efficacité d'éliminer différents polluants dans l'eau. L'HDL Mg-Al préparé à pH: 10 et calciné à différentes température (350-400-450-550 °C) a montré son efficacité d'éliminer le vanadate, l'arséniate et le chromate (Kavenda et al., 1999). L'HDL Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10 (Das et al., 2004) et l'HDL Mg-Al (3:1) préparé à pH: 9,5 (Li et al., 2009) ont été utilisés dans l'élimination des ions Cr(VI). L'HDL Mg-Fe préparé à pH: 13 a aussi montré son efficacité pour l'élimination des ions nitrate (Santos et al., 2019). Les HDLs Mg-Fe (2:1) et Mg-Al (2:1) ont été utilisés pour l'élimination du bore (Ferreira et al., 2006). Les colorants ont été éliminés avec succès par différents hydroxydes doubles lamellaires. Les HDLs Zn-Al (2:1) et Mg-Al (2:1) calciné à 500°C°, ont été utilisés dans l'élimination du jaune titane avec des capacités d'élimination importantes (Hamouda et al., 2016). L'HDL Mg-Al (2:1) a aussi présenté une capacité importante dans l'élimination du bleu d'Evain (Bouraada et al., 2014). Différents HDLs ont été utilisés pour l'élimination de polluants organiques. Le

## Synthèse bibliographique

---

nitrobenzene a été éliminé par l'HDL Fe-Fe (Zhu et al., 2019) et l'HDL Co-Fe (Bai et al., 2017); le phenol a été éliminé par l'HDL Cu-Ni-Sn (Wang et al., 2020).

Durant la dernière décennie, l'élimination des ions phosphates et des ions Cr(VI) a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Les capacités d'élimination obtenues dans différentes études sont présentées dans les Tableaux 5 et 6.

**Tableau 5:** Capacités d'élimination des ions phosphate par différents HDLs

<b>HDL</b>	<b>pH de l'élimination</b>	<b>Capacité d'élimination (mgP/g)</b>	<b>Référence</b>
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10 et calciné à 300°C	non identifié	77,5	Sun et al., 2013
Mg-Al (2:1) préparé à pH: 10	3	71,2	Novillo et al., 2014
Mg-Al (2:1) préparé à pH: 10 et calciné à 500°C	6	42	Das et al., 2006
Mg-Al (4:1) préparé à pH: 10	6	52	Dox et al., 2019
Fe-Mg (3:1) (pH de préparation non identifié)	non identifié	54,9	Ogata et al., 2019
HDL- magnétite Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9-10	6-8	67	Sheng et al., 2019
Zn-Fe (2:1) préparé à pH: 11	5	36	Gupta et al., 2020

## Synthèse bibliographique

**Tableau 6:** Capacités d'élimination des ions Cr(VI) par différents HDLs

<b>HDL</b>	<b>pH de l'élimination</b>	<b>Capacité d'élimination (mg/g)</b>	<b>Référence</b>
Zn-Al (3 :1) préparé à pH: 8	7	33,7	Coheci et al., 2010
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9	5	6,2	Garcia-Sosa et al., 2015
Mg-Al-NO <sub>3</sub> (2:1) préparé à pH: 10	6	71,91	Khitous et al., 2016
Mg-Al (3 :1) préparé à pH: 10	7	12,56	Otgonjargal et al., 2017
Mg-Al (3:1) préparé à pH: 12	5	339	Chao et al., 2018
Ni-Fe (2:1) (pH de préparation non identifié)	5	50,43	Abo El-Reesh et al., 2020
Ni-Fe-glycérole (pH de préparation non identifié)	5	136,05	
Co-Mg-Al (3:1) (pH de préparation non identifié)	5	59,27	Bao et al., 2020
Cu-Al (3:1) préparé à pH: 10	non identifié	22,92	Palapa et al., 2021
Zn-Al (3:1) préparé à pH: 10		22,72	

### I.2. Les matériaux composites

Les matériaux composites sont formés par une combinaison de deux ou de plusieurs matériaux qui ont des propriétés différentes. Selon la norme ASTM D3878 (Standard Terminology for Composite Materials), les composites sont des matériaux structuraux qui se composent de deux ou plusieurs constituants non miscibles combinés à l'échelle macroscopique (ASTM D3878, 2004).

Les composites ont été utilisés par l'homme depuis des milliers d'années dans différents domaines. Des matériaux composites existent dans la nature. Une pièce de bois est un composite, avec une longue cellulose des fibres maintenues ensemble par la lignine. Les premiers égyptiens ont utilisé un mélange de boue et de paille pour construire des bâtiments solides et durables. Les Mongols ont inventé le premier arc composite à l'aide d'une combinaison de «colle animale», d'os et de bois (Ngo, 2020). Dans les années quarante, de nombreux matériaux composites ont été mis au point (Supiant et al., 2018). En raison de la faible quantité d'aluminium à cette époque, le développement et le besoin de matériaux composites ont donné naissance à l'industrie des polymères renforcés par des fibres, pour la fabrication des sièges et des fuselages à utiliser dans les avions et des roulements. A cette époque, plus de 7 millions de tonne de fibres de verre ont été utilisées pour divers produits, principalement pour des applications militaires. Le composite polymère/coton « Gordon-Aerolite » qui est un composite unidirectionnel, composé de fil de lin écru imprégné de résine phénolique et pressé à chaud, a été utilisé dans le fuselage des avions. Le composite polymère/coton renforcé de fibres, a été employé par les militaires pour les radars d'avions (Ngo, 2020).

La technologie des composites a vu une expansion extraordinaire du fait des avantages remarquables qu'elle offre dans différents domaines industriels (Ounis, 2015). Dans le domaine spatial, le potentiel d'utiliser des matériaux composites pour des applications à grande échelle pour les fusées et autres engins spatiaux ont été montré (Summerscales et al., 2010). Dans l'industrie de l'automobile, les matériaux composites à base de plastiques renforcés par des fibres minérales sont capables de remplacer certaines pièces en acier (Elbasse et Bouchaïb, 2019). Les composites avec des poudres sphériques à base de ferrites, de carbonyle de fer et d'alliages de divers matériaux nanométriques, avec de longues fibre

## Synthèse bibliographique

---

avec des noyaux de ferrite enroulés par des bobines de fil métallique, ont été développés pour les applications d'absorption des micro-ondes (Kong et al., 2013).

Les matériaux composites thermodurcis ont remplacé de nombreux matériaux traditionnels pour les composantes architecturales. Ils sont utilisés pour aider à construire et à réparer une grande variété d'infrastructures, tels que des bâtiments et des ponts (Erofeev, 2016). Avec de fortes propriétés diélectriques, les matériaux composites à base de cuivre renforcés par des fibres de carbone sont appliqués avec succès dans l'industrie électronique (Kaczmar et al., 2000). Dans le domaine médical, les composites trouvent leurs applications dans le diagnostic et le traitement des affections, et des incapacités, ainsi que dans leur prévention. Ils comprennent les implants (hanches, valvules cardiaques, peau et dents), les dispositifs chirurgicaux et de diagnostic. Le carbone est un matériau particulièrement biocompatible, les composites carbone-carbone et les composites avec des matrices de polymères sont utilisés pour les implants. Les composites à base de chitosane tels que le composite chitosan-céramique et chitosane-bioactif sont considérées pour des applications orthopédiques, tissulaires et dentaires (Avcu et al., 2019). Les électrodes, les batteries, les stimulateurs, sont des composites utilisés comme dispositifs électriques implantables à visée cardiaque (Daubert et al., 2014). Les composites conducteurs électriques à matrice polymère sont utilisés pour les électrodes de diagnostic (Mohd Radzuan et al., 2016). Les composites avec des matrices de polymères biodégradables sont utilisés pour les produits pharmaceutiques (Chung, 2003). Les composites sont aussi des matériaux de choix dans le traitement chimique, dans les raffineries de pétrole et de gaz, dans la transformation des pâtes et papiers, et dans le traitement de l'eau (Hu, 2012).

Différents types de composites ont été utilisés dans le domaine du traitement des eaux. Des composites à base d'oxydes de graphène ont été utilisés dans l'élimination des ions Pb(II) (Dhawan et al., 2019), des colorants (Andrijanto et al., 2018), et des antibiotiques (Hu et al., 2017). Un composite chitosane-zeolite a été utilisé pour l'élimination d'un colorant anionique (Metin et al., 2013). Un composite à base d'alginate a été utilisé pour l'élimination des ions Co(II) et Ni(II) (Zhang et al., 2014). Un composite à base de cellulose (Ji et al., 2012), et un autre à base de kaolinite et grains de papaya (Unuabonah et al., 2013) ont été utilisés pour l'élimination des ions Cd(II) et Ni(II). Des composites à base de chitosane ont été utilisés pour l'élimination des ions Pb(II) (Unuabonah et al., 2017). Le cuivre a été éliminé par le composite carbon nanotube- alginate de calcium (Li et al., 2010).

## Synthèse bibliographique

Le composite goethite/carbone activé, et le composite goethite-polyacrylamide ont été utilisés pour l'élimination du bisphénol et de l'arsenic (Koduru et al., 2016; Ramirez-Muñiz et al., 2018).

Différents composites ont été utilisés dans l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI) dans différentes conditions (Tableau 7 et 8).

**Tableau 7:** Capacités d'élimination des ions phosphate par différents matériaux composites

Matériau composite	pH de l'élimination	Capacité d'élimination (mgP/g)	Référence
Graphen- $\alpha$ FeOOH	6	350	Tran et al., 2015
Graphen-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		311	
Polyethylene glycol-chitosane	3	74,85	Rajeswari et al., 2015
Polyvinyl alcool-chitosan	3	46,18	
Polyvinyl alcohol-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PVA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	10,12	Li et al., 2020
La-carbon	7,8	59,6	Koilraj et Sasaki, 2017
biochar/AlOOH	non identifié	135	Zhang and Gao., 2013
Biochar-goethite	2	22,14	Zhang et al., 2020
Biochar-hématite		13,81	
Biochar-férrihydrite		18,49	
Boichar-magnétite		9,41	
Biochar-Mg-Al HDL	6	177,97	Alagha et al., 2020
Ferrihydrite/bagasse	2	180,7	Zhou et al., 2020
Polyacrylonitrile -hematite	3	8,76	Wang et al., 2021
Composite tri-métal Fe-Mn-La	6	61,80	Zhu et al., 2020
Metal organic framework (MOF)-Zn-Al -HDL	non identifié	74,96	Song et al., 2023

## Synthèse bibliographique

---

**Tableau 8:** Capacités d'élimination des ions Cr(VI) par différents matériaux composites

<b>Matériau composite</b>	<b>pH de l'élimination</b>	<b>Capacité d'éliminations (mg/g)</b>	<b>Référence</b>
Oxyde de fer- $\gamma$ -zeolite	2	0,0442	Barquist et Larsen, 2010
Alginate/polyvinyl alcohol-hematite	non identifié	12,50	Lee et al., 2013
Chitosan/polypyrrole (CS/PPy)	4,2	78,61	Karthik et Meenakshi, 2014
Biochar enrobé de MgO	2	54,64	Xiao et al., 2018
Magnétique chitosane-graphène	2-3	15,9	Moghaddam et al., 2018
Composite tri-métal Fe-La-Ce	2-6	42,25	Thathsara et al., 2019
Polypyrrole/calcium	1,5	714,29	Xu et al., 2019
Biochar bio-composite à base de calcite	pH<7	49	Mishra et al., 2020
Magnetite-boehmite	non identifié	62,4	Shapovalova et al., 2020

## **Chapitre II**

**Préparation et caractérisation des  
hydroxydes doubles lamellaires et des  
matériaux composites**

### II.1. Préparation et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Dans la présente étude, les hydroxydes doubles lamellaires Mg-Fe (HDLs) ont été préparés par la méthode de coprécipitation, qui consiste à précipiter de manière contrôlée les sels des métaux à température ambiante et sous agitation magnétique. Les HDLs Mg-Fe ont été préparés avec un rapport molaire Mg/Fe: 3, par ajout goutte à goutte sous agitation magnétique d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH (1M)) à une solution mélange de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M)) et de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$  (0,2 M)) jusqu'à pH: 10 dans un cas et pH: 12 dans un autre cas. Les suspensions formées dans les deux cas ont été maintenues à 50 °C pendant 6 heures. Après séparation par filtration, le solide obtenu dans chaque cas a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 105° C pendant 24 heures. Ainsi les HDLs non calcinés Mg-Fe(12) et Mg-Fe(10) ont été préparés. Les HDLs calcinés ont été obtenus après calcination à 500°C pendant trois heures (Mg-Fe (12, 500); Mg-Fe (10, 500)). Les différentes étapes de la préparation sont illustrées dans la Figure 24.

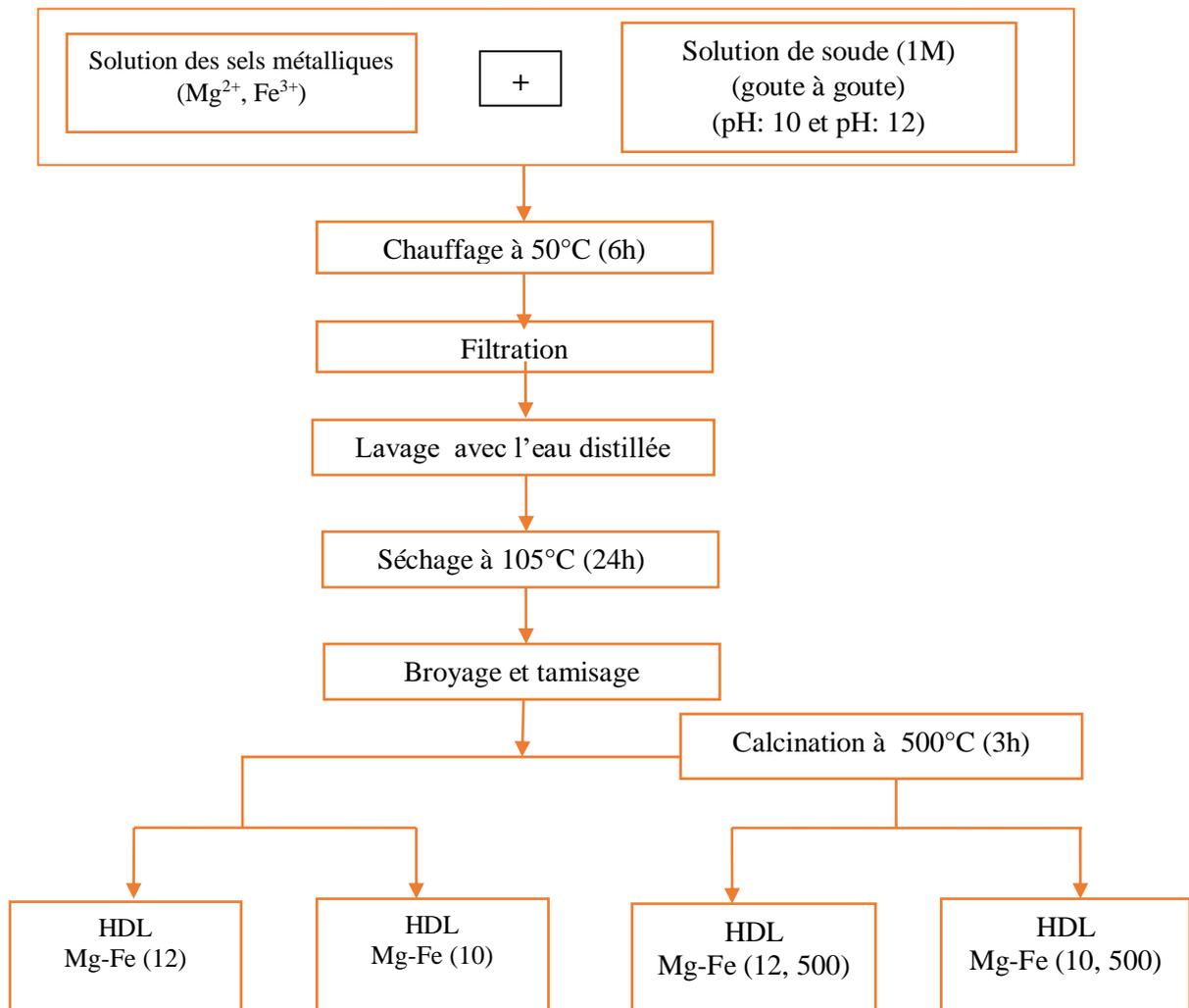
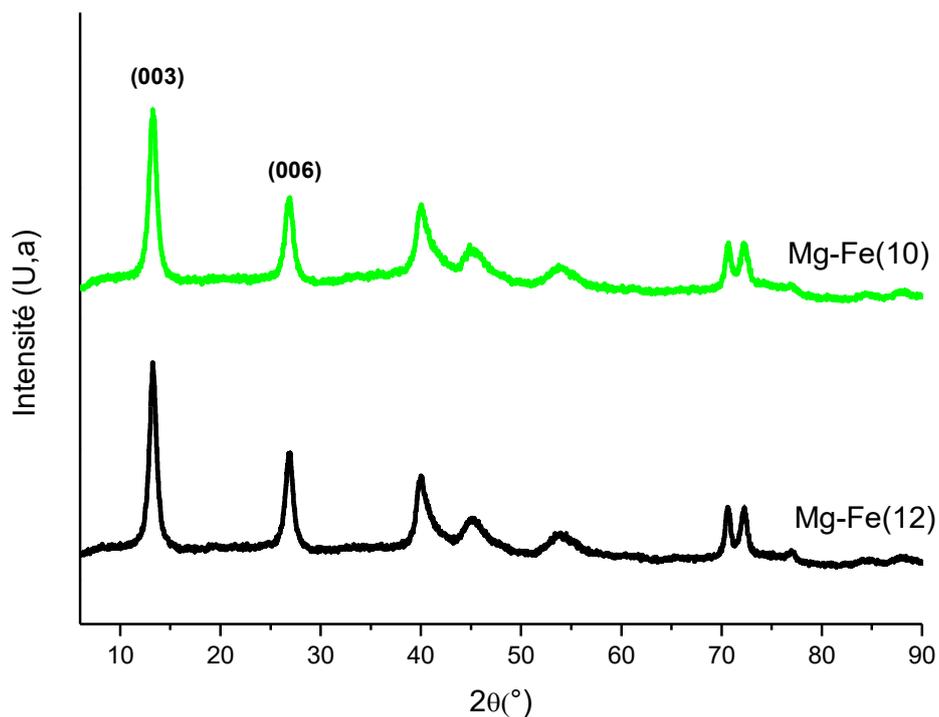


Figure 24: Protocole de synthèse des HDLs Mg-Fe

## Préparation et caractérisation des matériaux

Les solides préparés ont été caractérisés par analyse DRX à l'aide d'un diffractomètre de type Thermo Electron ARL'XTRA équipé d'un détecteur GPS 120 et d'une anticathode de cobalt ( $\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ ), par analyse thermique en utilisant un appareil Setaram Labsys TG avec une vitesse de chauffage de  $10 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$  sous air d'azote, par analyse BET en utilisant un appareil de type ASAP 2020 Micromeritics, et par la détermination du pH de point de charge zéro en utilisant la méthode du dérivé de pH. Dans cette méthode, des suspensions des hydroxydes double lamellaire préparés dans une solution de NaCl (0,01M) à différents pH ont été agitées pendant 48 heures, puis le pH final a été mesuré dans chaque cas.

Les diffractogramme des matériaux Mg-Fe non calcinés préparés (Figure 25) montrent qu'ils ont la structure des hydroxydes doubles lamellaires, identifiée par la présence des pics observés à  $2\Theta$ :  $13,37^\circ$  et  $26,76^\circ$  et qui correspondent aux plans (003) et (006) rencontrés dans les composés lamellaires (Rives, 2002). Le pH de préparation n'a pas d'effet sur la nature cristallographique des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination.



**Figure 25:** Spectres DRX des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

La position angulaire de la première raie (003) donne accès de manière directe à la distance interlamellaire ( $d=d(003)$ ). Les distances interlamellaires calculées sont de  $7,6 \text{ \AA}$  dans le cas de

## Préparation et caractérisation des matériaux

l'hydroxyde double lamellaire Mg-Fe préparé à pH: 12 et de 7,8 Å dans le cas de celui préparé à pH: 10. Dans les deux cas, la distance interréticulaire ( $d(110)$ ) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans les feuillets est égale à 1,9 Å.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont généralement décrits dans une maille hexagonale, dont les paramètres  $a$  et  $c$  peuvent être calculés à partir de la distance interfoliaire  $d$  ( $a=2d(110)$  et  $c=3d(003)$ ) (Allmann, 1968). Les paramètres cristallographiques calculés des HDLs Mg-Fe (12) et Mg-Fe (10) préparés (Tableau 9) se rapprochent de ceux de la pyroaurite naturelle ( $a=3.109$  Å ;  $c=23.411$  Å) (Alman, 1968). Par conséquent, ils ont la structure de la pyroaurite ( $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}^{12+}][\text{CO}_3.4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ), dont la séquence des couches OH est -BC-CA-AB-BC- (Allmann, 1968). Les deux HDL(s) Mg-Fe(12) et Mg-Fe(10) se constituent de couches type brucite ( $(\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}})(\text{OH})_2$ ) formées d'octaèdres. La distance entre deux couches métalliques adjacentes est égale à  $c/3$ , soit 7,678 dans le cas de l'HDL préparé à pH: 12, et 7,813 Å dans le cas de l'HDL préparé à pH: 10.

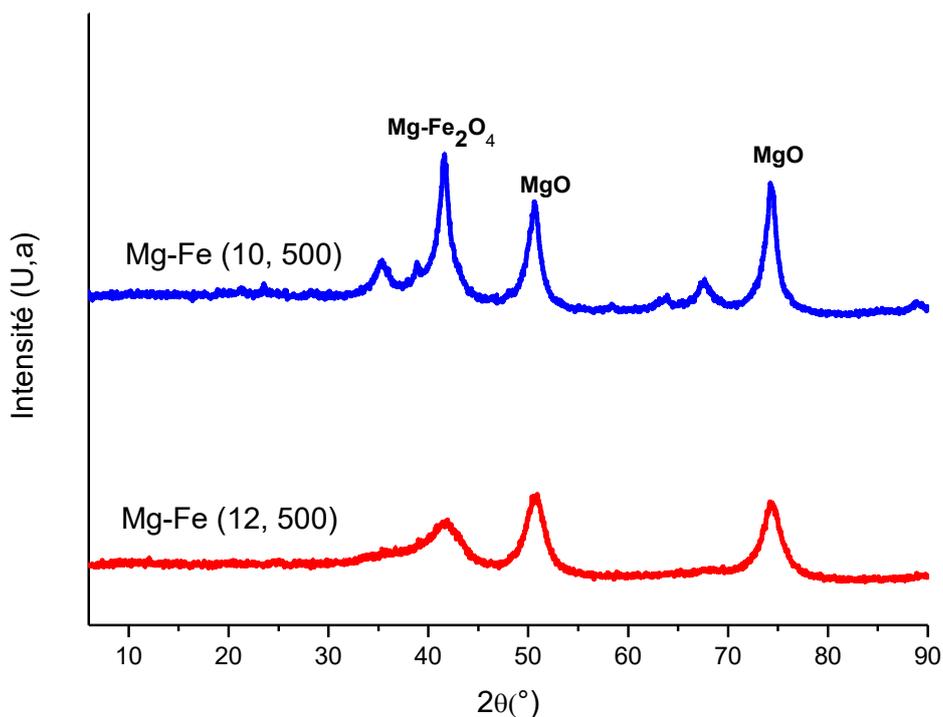
**Tableau 9:** Paramètres cristallographiques des HDLs préparés sans calcination

HDL	$2\Theta(^{\circ})$	hkl	Distance inter lamellaire calculée (Å)	Paramètres de la maille
Mg-Fe (12)	13,37	003	7,678	a= 3,626 c= 23,035
	54,08	110	1,967	
Mg-Fe (10)	13,14	003	7,813	a= 3,950 c= 23,439
	53,85	110	1,975	

Dans les spectres DRX des solides préparés avec calcination à 500°C (Figure 26), les pics caractéristiques de la structure lamellaire disparaissent. Les réflexions (003) et (006) disparaissent et de nouveaux pics apparaissent. Les pics observés à  $2\Theta$ : 50,6° et 74° correspondent à l'oxyde de magnésium (MgO) (ASTM E1652-15). Les pics observés à 41,57° et à 35,29° correspondent à la formation de la spinelle (Mg-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (JCPDS 73-2410). Lors du

## Préparation et caractérisation des matériaux

traitement thermique d'une phase HDL, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice qui se transforme alors en oxydes mixtes. Les pics de l'oxyde de magnésium et de la spinelle ont été également observés dans les spectres des HDLs Mg-Fe (4:1) calciné à 450°C, et calciné à 550° (pH de la préparation non identifié) (Hudcova et al., 2019), ainsi que dans le spectre de l'HDL Mg-Fe (3:1) calciné à 500 °C (pH de la préparation non identifié) (Dabholkar et al., 2016). Par ailleurs, après calcination à 500°C de l'HDL Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 7, seul l'oxyde de magnésium MgO à été identifié, et aucun pic correspondant à la formation du spinelle n'a été observé (Elmoubarki et al., 2017).

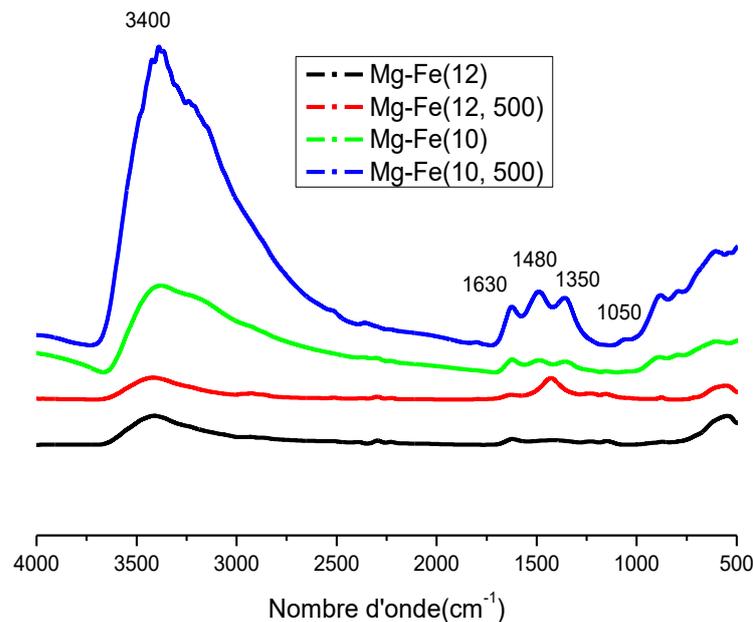


**Figure 26:** Spectres DRX des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

Les spectres ATR-FTIR des HDL(s) Mg-Fe préparés sont semblables à ceux des phases de type hydroxydes doubles lamellaires carbonatés cités dans la littérature (Benselka-Hadj Abdelkader et al., 2011; Dabholkar et al., 2016). Les principales bandes d'absorption observées (Figure 27), correspondent aux vibrations des liaisons: O-H, Mg-O, Fe-O, Mg-OH et Fe-OH, et à l'anion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). La bande large et intense située au alentour de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles ( $\nu(\text{OH})$ ) et aux liaisons hydrogène. La largeur de cette bande révèle les multitudes liaisons des différents groupements OH, tels que les hydroxyles appartenant aux feuillets (Mg-OH; Fe-OH) et ceux existants dans

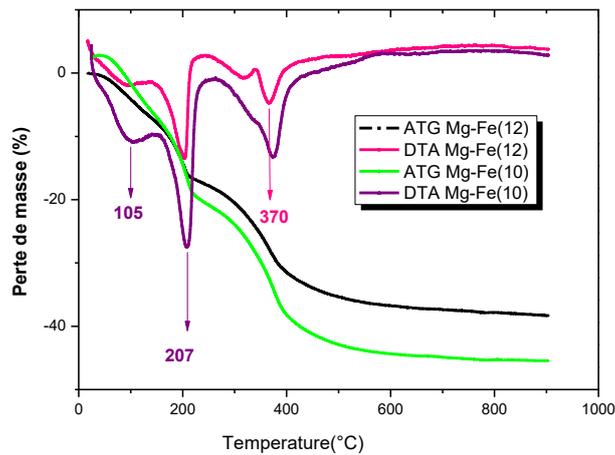
## Préparation et caractérisation des matériaux

les molécules d'eau. La bande d'absorption localisée aux alentours de  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation HOH dans les molécules d'eau ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ). Les bandes d'absorption observées dans le domaine  $1480\text{ cm}^{-1} - 1050\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux ions carbonate. Les bandes observées à des nombres d'onde inférieurs à  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de valence des liaisons métal-oxygène  $\nu(\text{M}-\text{O})$  (Hofmeister et al., 2003), et aux vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène ( $\delta(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ ) (Benselka hadj Abdelkader et al., 2011).

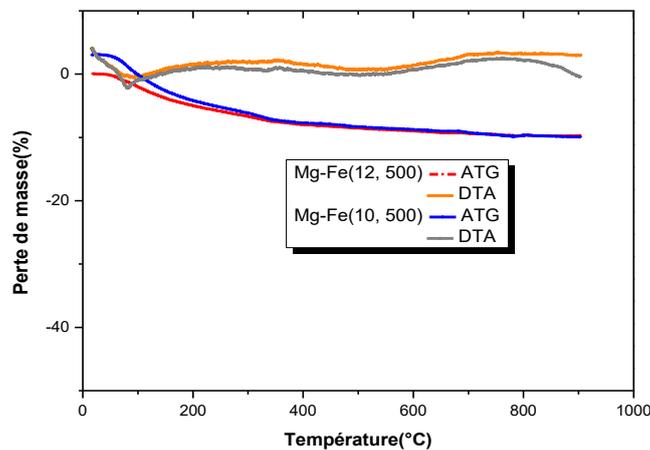


**Figure 27:** Spectres ATR-FTIR des HDLs Mg-Fe préparés

La perte de masse totale des HDLs préparés sans calcination, enregistrée à température inférieure à  $900^{\circ}\text{C}$  est de 32% dans le cas de l'HDL Mg-Fe (12) et de 29% dans le cas de l'HDL Mg-Fe (10) (Figure 28). Pour des températures inférieures à  $200^{\circ}\text{C}$ , une perte de masse de 15% est observée dans les deux cas. Elle correspond à la perte de l'eau. Le pic endothermique observé à  $207^{\circ}\text{C}$  est attribué à la formation de l'oxyde ( $\text{MgO}$ ) (Ferreira et al, 2004; Hajek et al., 2017; Benselka-Hadj Abdelkader et al., 2011). Le pic endothermique observé à  $370^{\circ}\text{C}$  peut être attribué à la formation de la spinelle (Traversa et al., 1992). A des températures supérieures à  $500^{\circ}\text{C}$ , une stabilité est observée dans le cas des deux HDLs. Par conséquent, toutes les transformations se font à des températures inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$ . Les spectres des HDLs Mg-Fe calcinés confirment ce comportement (Figure 29).

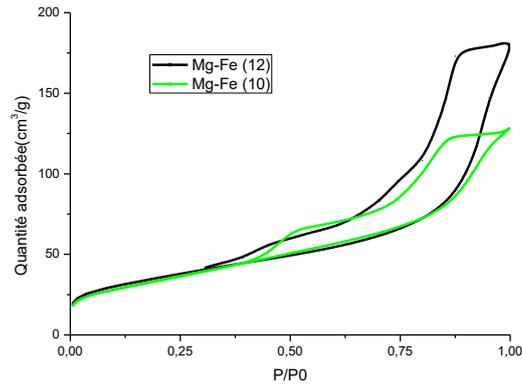


**Figure 28:** Courbes ATG des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

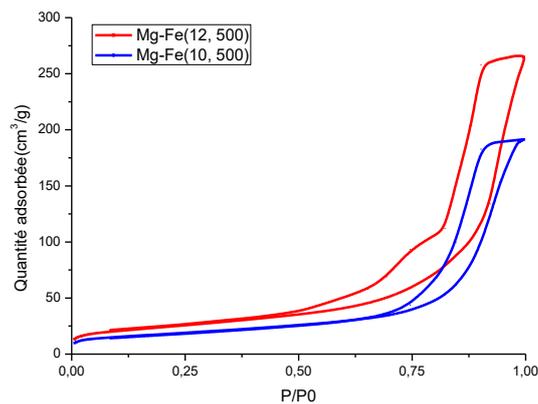


**Figure 29:** Courbes ATG des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des quatre solides Mg-Fe préparés sont de type IV (Figures 30, 31). Elles sont caractérisées par une hystérésis de type H1, qui montre des structures mésoporeuses. L'hystérésis H1 est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur variable peut être parfois réduite à un point d'inflexion (Soubeyrand-Lenoir, 2012). La partie initiale des isothermes est attribuée à l'adsorption en monocouche et la deuxième partie est associée à la condensation capillaire ayant lieu dans les mésopores. Les branches des isothermes d'adsorption et de désorption des HDLs Mg-Fe(12), Mg-Fe(10), Mg-Fe (12, 500) et Mg-Fe (10, 500) sont superposées jusqu'à une pression relative ( $P/P_0$ ) de 0,3, 0,4, 0,45 et 0,65 respectivement. Par conséquent la présence des mésopores est plus importante dans le cas des HDLs non calcinés.



**Figure 30** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination



**Figure 31:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

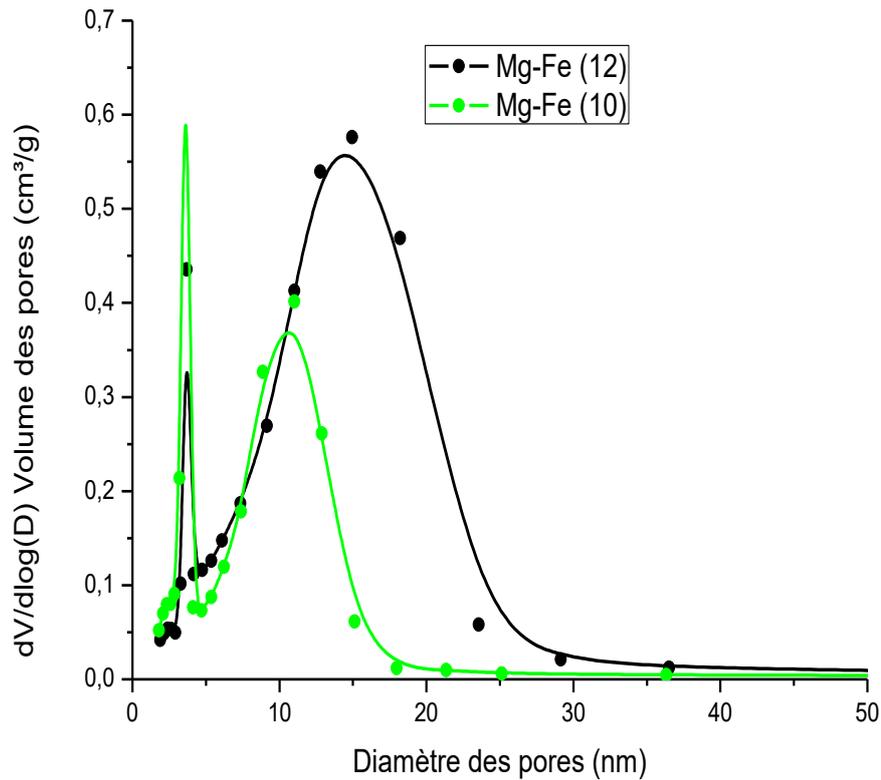
Les surfaces spécifiques des HDLs Mg-Fe(12) et Mg-Fe(10) mesurées sont de 125 m<sup>2</sup>/g et 123 m<sup>2</sup>/g respectivement. Elles sont plus élevées que celles des HDLs calcinés (85 m<sup>2</sup>/g et 62 m<sup>2</sup>/g). Les valeurs des surfaces spécifiques de différents Mg-Fe HDLs ne montrent pas la même évolution enregistrée après calcination dans notre étude. Des surfaces spécifiques élevées ont été enregistrées aussi bien sans calcination qu'avec calcination (Tableau 10).

## Préparation et caractérisation des matériaux

**Tableau 10:** Valeurs des surfaces spécifiques de différents HDLs Mg-Fe

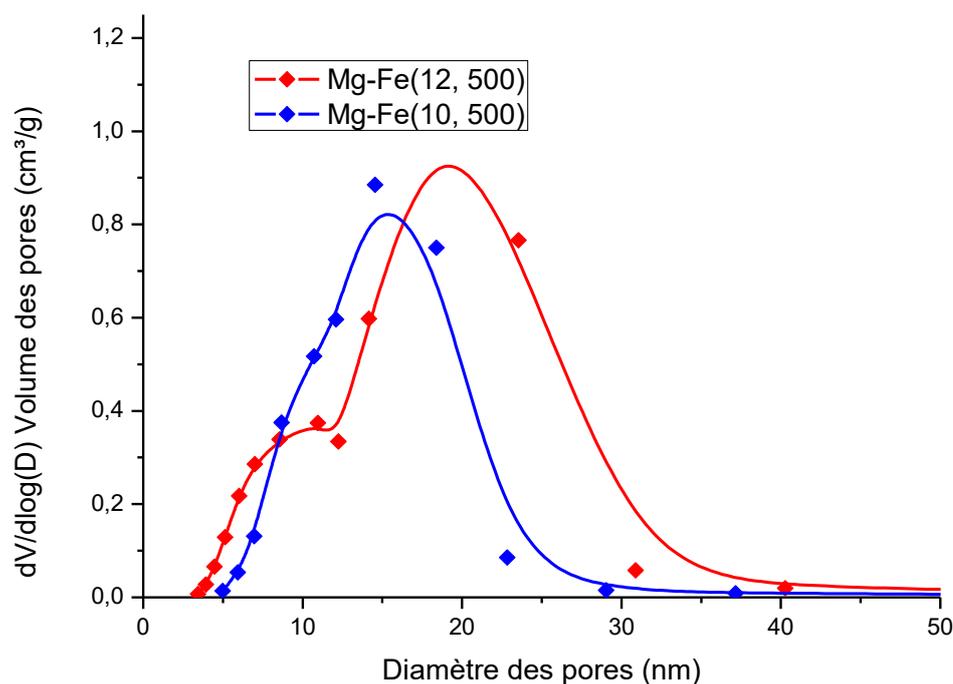
HDL	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10, non calciné	60	Das et al., 2007
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10, calciné à 500°C	168	
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 9,6–9,9, calciné à 500°C	105	Hadnadev-kostić et al., 2011
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 13, non calciné	136,4	Santo et al., 2019
Mg-Fe (0,42) préparé à pH: 9,6–9,9, calciné à 500°C	50	Hadnadev-kostić et al., 2011
Mg-Fe (4:1) préparé à pH: 10, non calciné	21	Halajnia et al., 2012
Mg-Fe (3:1) non calciné (pH de préparation non identifié)	35,4	Guo et al., 2013
Mg-Fe (3:1) calciné à 500°C (pH de préparation non identifié)	131	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9, non calciné	77,91	Jiao et al., 2014
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9, calciné à 500°C	136,42	
Fe-Mg (3:1) non calciné (pH de préparation non identifié)	22,4	Ogata et al., 2019
Fe-Mg (5:1) non calciné (pH de préparation non identifié)	13,1	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 12, non calciné	125	Présente étude
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10, non calciné	123	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 12, calciné à 500°C	85	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10, calciné à 500°C	62	

La distribution du volume des pores des deux HDLs préparés sans calcination, obtenue à partir du modèle de BJH, montre que les mésopores de diamètre inférieur à 15 nm représentent 91% dans le cas de l'HDL Mg-Fe (12) et 65% dans le cas de l'HDL Mg-Fe (10) (Tableau 11). Les mésopores de diamètre petit (~5nm) sont majoritaires (Figure 32). Des mésopores de diamètre petit (2 nm et 3 nm) ont été aussi observés dans le cas de l'HDL Mg-Fe préparé sans calcination à pH: 9,6-9,9 (Hadnadev-kostić et al., 2011).



**Figure 32:** Distribution du volume poreux des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

La calcination implique la diminution du taux des mésopores des HDLs préparés (Figure 33). Le taux des mésopores de diamètre inférieur à 15 nm diminue à 79% après calcination de l'HDL préparé à pH: 12, et à 57% après calcination de l'HDL préparé à pH: 10 (Tableau 11). Le taux des pores de diamètre inférieur à 5 nm diminue aussi après calcination (Figure 32), ce qui explique la diminution des surfaces spécifiques des HDLs préparés après calcination. Dans l'étude faite par Hadnadev-kostic (2011), il a été montré que la calcination de l' HDL Mg-Fe préparé à pH: 9,6-9,9 implique l'augmentation dans les diamètres des mésopores de 3 nm à 70 nm et la diminution de la surface spécifique de  $105 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le résultat a été expliqué par l'effondrement des petits mésopores dans les oxydes mixtes et la formation de mésopores de plus grand diamètre pendant le traitement thermique.



**Figure 33:** Distribution du volume poreux des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

**Tableau 11:** Volumes des pores des HDLs préparés

HDL	Volume des pores $\leq 15\text{nm}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Volume des pores $\geq 15\text{nm}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Taux des pores $\leq 15\text{nm}$ (%)	Taux des pores $\geq 15\text{nm}$ (%)
Mg-Fe(12)	6,95	0,67	91,16	8,83
Mg-Fe(12,500)	6,07	2,25	79,64	29,58
Mg-Fe(10)	5,02	0,13	97,47	2,51
Mg-Fe(10,500)	4,36	0,97	57,25	12,78

Les valeurs de pH<sub>pzc</sub> des HDLs préparés sont supérieures à 9 (Mg-Fe(12): 9,96; Mg-Fe(10): 9,73; Mg-Fe (12, 500): 9,91; Mg-Fe (10, 500): 10,13), impliquant que leur surfaces sont chargées positivement à pH < 9, et qu'ils sont de bons adsorbants physiques pour les anions. Elles sont comparables à celles d'autres HDLs Mg-Fe (Tableau 12).

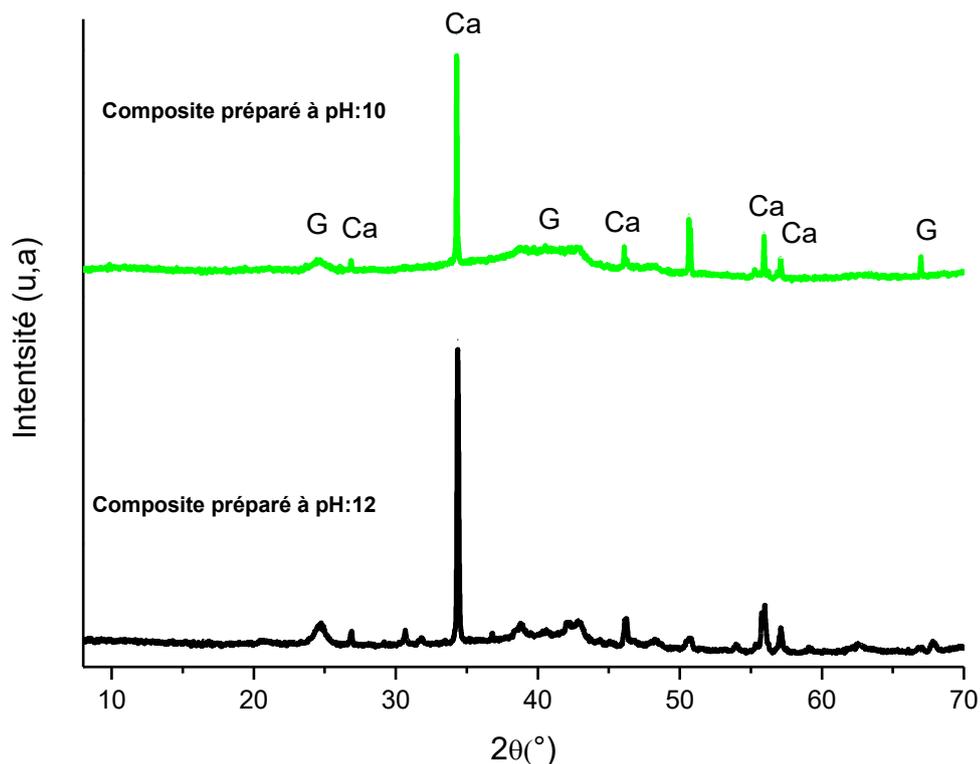
**Tableau 12:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de différents HDLs Mg-Fe

Hydroxyde double lamellaire	$pH_{pzc}$	Référence
Mg-Fe (5:1) calciné à 400°C (pH de la préparation non identifié)	7	Kang et al., 2013
Fe-Mg (5:1) (pH de la préparation non identifié)	10	Ogata et al., 2019
Mg-Fe (2:1) (pH de la préparation non identifié)	8,65	Das et al., 2004
Mg-Fe (2:1) (pH de la préparation non identifié)	9,8	Ogata et al., 2015
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10-10,5, calciné à 270°C pendant 3h	10,42	Wu et al., 2015
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10	10,8	Halajnia et al., 2012
Mg-Fe (3:1) (pH de la préparation non identifié)	9	Elmoubarki et al., 2017
Fe-Mg (3:1) (pH de la préparation non identifié)	9,8	Ogata et al., 2019
Mg-Fe (3:1) calciné à 500°C (pH de la préparation non identifié)	9,6	Elmoubarki et al., 2017
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 12	9,96	Présente étude
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10	9,73	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH:12 et calciné à 500°C	9,91	
Mg-Fe (3:1) préparé à pH:10 et calciné à 500°C	10,13	

### II.2. Préparation et caractérisation des composites calcite-goethite

Les composites calcite-goethite ont été préparés par ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH: 1M) à un mélange de chlorure de calcium dihydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M)) et de chlorure de fer(III) ( $\text{FeCl}_3$  (0,2 M)) jusqu'à pH: 10 dans un cas et pH: 12 dans un deuxième cas. La suspension formée dans chaque cas a été maintenue à 50 °C pendant 6 heures. Après séparation par filtration, le solide obtenu dans chaque cas a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 105° C pendant 24 heures.

Les diffractogrammes des composites préparés confirment bien qu'il s'agit d'un mélange calcite-goethite (Figure 34). Les pics observés à  $2\theta$ : 34,31-55,93-57,07-26° (ASTM D4373-21) correspondent à la calcite; ceux observés à  $2\theta$ : 24,64-38,66-41,9-67,9 correspondent à la goethite (ASTM cards 17-536).

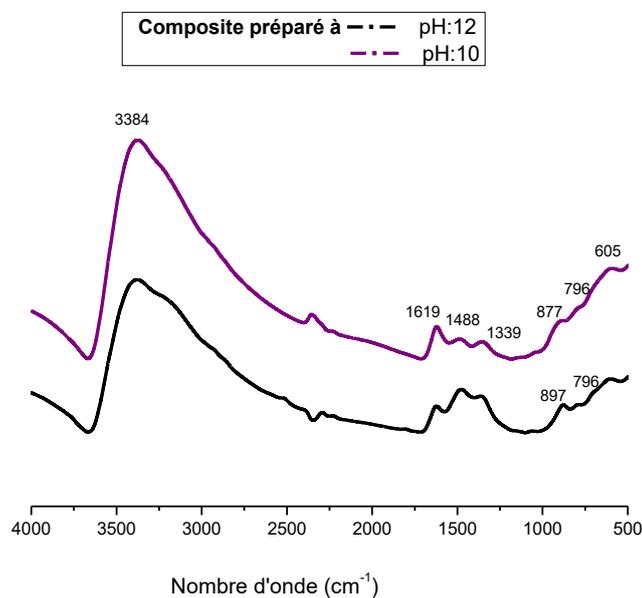


**Figure 34:** Spectres DRX des composites calcite-goethite préparés  
(Ca: calcite; G: goethite)

Dans les spectres ATR-FTIR des composites calcite-goethite préparés (Figure 35), la bande observée à  $3384 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles de la

## Préparation et caractérisation des matériaux

goethite ( $\nu_{O-H}$ ) et à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau adsorbées en surface. La bande observée à  $1619\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison OH ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ) dans les molécules d'eau. La bande au alentours de  $605\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation Fe-O de la goethite (Pigna et al., 2006). Les bandes observées à  $897\text{ cm}^{-1}$ ;  $877\text{ cm}^{-1}$  et à  $796\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de déformation angulaire ( $\nu(\text{OH})$ ) dans et hors plan de la goethite (Cornell et Schwertmann, 2003; Mohapatra et al., 2010). Les bandes caractéristiques de la calcite sont observées dans le domaine de nombre d'onde  $2600\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques des carbonates sont observées à  $1339\text{ cm}^{-1}$  et à  $1488\text{ cm}^{-1}$ .

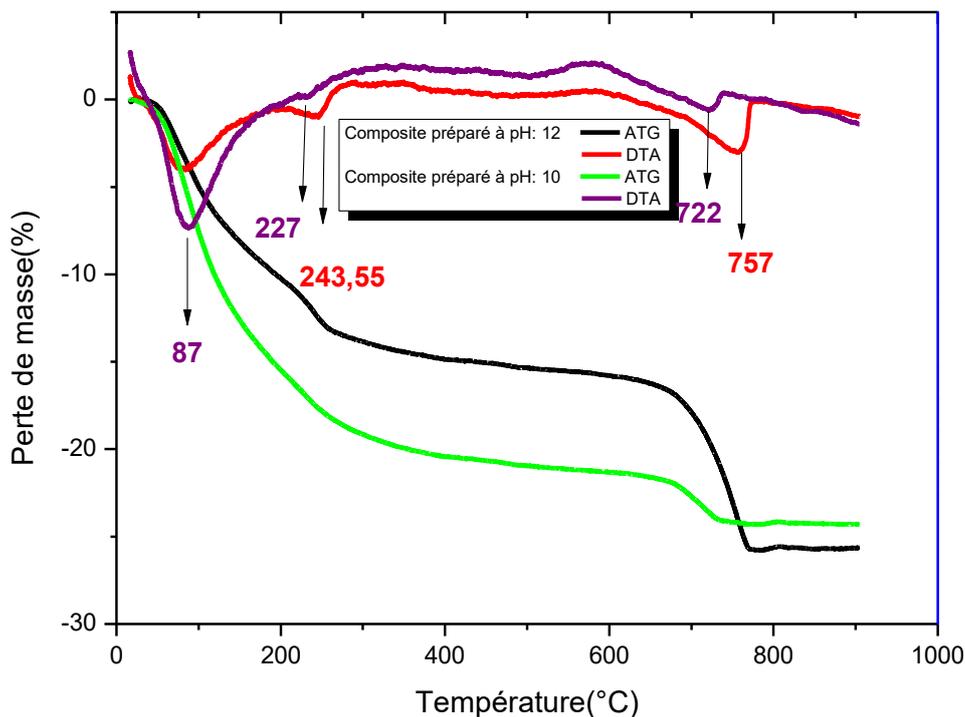


**Figure 35:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-goethite

L'évolution de la perte de masse des composites calcite-goethite préparés en fonction de la température (Figure 36), montre qu'à température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , la perte de masse ne dépasse pas 7%. Elle correspond à la perte de l'eau physisorbée. Elle est accompagnée du pic endothermique enregistré à  $80^\circ\text{C}$  dans la courbe DTA dans le cas du composite préparé à pH: 12 et à  $87^\circ\text{C}$  dans le cas du composite préparé à pH: 10. La perte de masse enregistrée dans le domaine de température  $200$ - $300^\circ\text{C}$  correspond à la transformation de la goethite en hématite. Elle est accompagnée du pic endothermique observé dans la courbe DTA à  $243,55^\circ\text{C}$  dans le cas du composite préparé à pH: 12 et à  $227^\circ\text{C}$  dans le cas du composite préparé à pH: 10. La température exacte de la déshydroxylation de la goethite et la formation de l'hématite dépend principalement de sa cristallinité, de la taille et de la morphologie de ses

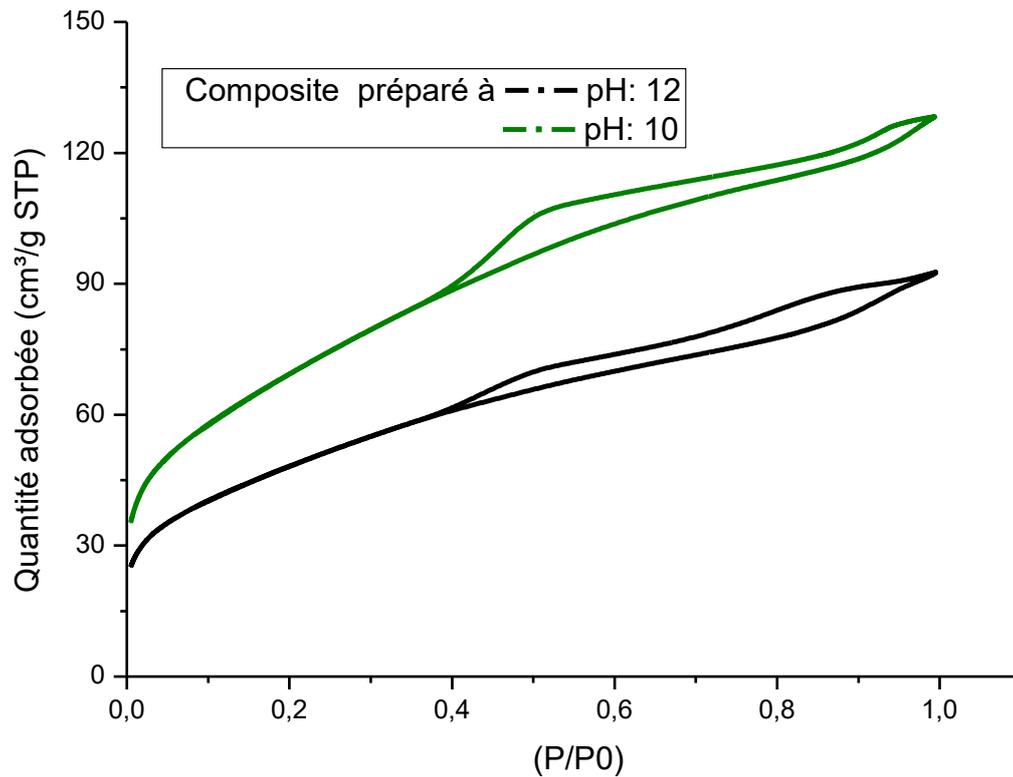
## Préparation et caractérisation des matériaux

cristaux. Une transformation directe goethite-hematite a été observée à 220°C (Walter et al., 2001). La perte de masse enregistrée dans le domaine de température 700-800°C correspond à la décarbonation de la calcite (Baumer et al., 1993; Montes-Harnadez et al., 2013). Elle est accompagnée du pic endothermique enregistré à 757 °C dans le cas du composite préparé à pH: 12 et à 722°C dans le cas du composite préparé à pH: 10.



**Figure 36:** Courbes ATG des composites calcite-goethite préparés  
(Vitesse de chauffage: 10°C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

Les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> des composites calcite-goethite préparés présentent une combinaison d'isothermes de type I et type II (Figure 37). Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées jusqu'à une pression relative P/P<sub>0</sub> > 0,4. L'hystérésis observée est de type H3. Elle est liée à la prédominance des micropores (Fan et al., 2015). La taille de la boucle d'hystérésis est plus importante dans le cas du composite préparé à pH: 10, indiquant une mésoporosité plus élevée.



**Figure 37 :** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des composites calcite-goethite préparés

Les surfaces spécifiques des composites calcite-goethite préparés à pH: 10 et à pH: 12 sont 245 m<sup>2</sup>/g et 172 m<sup>2</sup>/g respectivement. Elles sont plus importantes que celles de la goethite seule et de la calcite seule (Tableau 13). Généralement la surface spécifique de la calcite est faible, elle varie de 0,23 à 25,8 m<sup>2</sup>/g; celle de la goethite varie de 29,6 à 104 m<sup>2</sup>/g. Les surfaces spécifiques des composites calcite-goethite préparés dans notre étude, sont aussi supérieurs à celles d'un nanocomposite goethite-calcite préparé à 30°C (92 m<sup>2</sup>/g) (Montes-Hernandez et al., 2013).

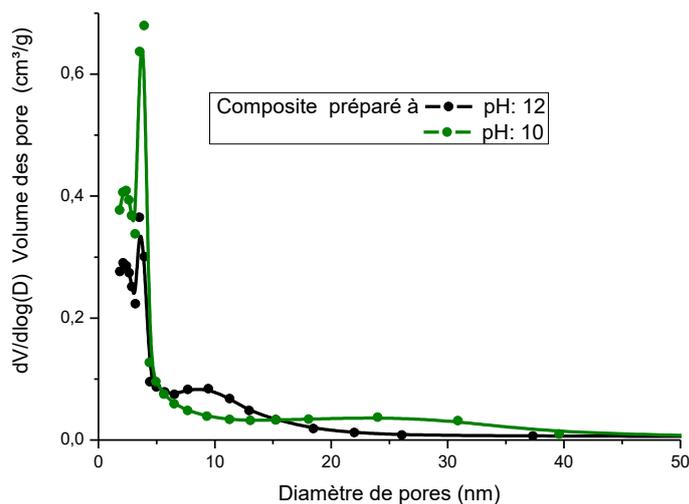
**Tableau 13:** Valeurs des surfaces spécifiques de la calcite et de la goethite

Matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
Calcite	0,23	Plant et al., 2002
	10,64	Tsai, 2013
	0,3	Mavromatis et al., 2015
	25,8	Abbas et al., 2020
	24	Ghiasi et al., 2020
	3	Ulusoy et al., 2023
Goethite	87	Waltham et Eick, 2002
	104	Lin et al., 2004
	72	Jaiswal et al., 2013
	29,6	Boukemara et al., 2016
	24,92	Zhang et al., 2020
	36,6	Li et al., 2023

Les diamètres des pores des particules du composite calcite-goethite préparé à pH: 12, obtenues à partir du modèle de BJH, varient de 1,84 à 99,55 nm, et ceux du composite préparé à pH: 10 varient de 1,70 à 101,13 nm (Figure 38). La moyenne des diamètres des micropores est de 1,79 nm avec un volume de 0,218 cm<sup>3</sup>/g dans le cas du composite préparé à pH: 12 et de 1,84 nm avec un volume de 0,264 cm<sup>3</sup>/g dans le cas du composite préparé à pH: 10 (Tableau 14); ce qui est en bon accord avec la forme des hystérésis des isothermes d'adsorption-desorption de N<sub>2</sub> (Figure 37) qui indiquent que le volume mésoporeux est plus important dans le cas du composite calcite-goethite préparé à pH: 10. Dans le cas des deux composites, une large zone des mésopores de diamètres inférieurs à 12 nm est observée. La moyenne des

## Préparation et caractérisation des matériaux

diamètres des mésopores est proche de 10 nm mais le diamètre des particules du composite calcite-goethite préparé à pH: 12 est inférieur à celui des particules du composite calcite-goethite préparé à pH: 10.



**Figure 38:** Distribution du volume poreux des composites calcite-goethite préparés

**Tableau 14:** Volumes des pores des composites calcite-goethite préparés

Composite	Volume des pores $\leq 12\text{nm}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume des pores $\geq 12\text{nm}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Taux des pores $\leq 12\text{nm}$ (%)	Taux des pores $\geq 12\text{nm}$ (%)
Calcite-goethite préparé à pH: 12	3,9749	0,1855	95,53	4,45
Calcite-goethite préparé à pH: 10	5,5326	0,2593	95,52	4,48

## Préparation et caractérisation des matériaux

---

Les composites calcite-goethite préparés ont le même  $pH_{pzc}$  (8,6), qui est proche de ceux de la calcite et de la goethite (Tableau 15).

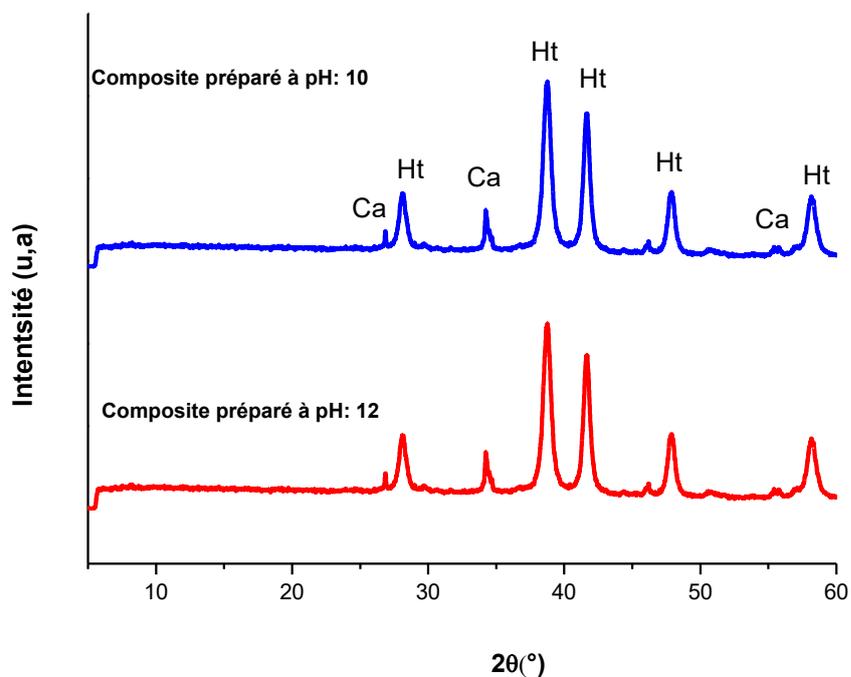
**Tableau 15:** Valeurs de  $pH_{PZC}$  de la calcite et de la goethite

Matériau	$pH_{pzc}$	Référence
Calcite	8,8	Gomez del Rio et al., 2004
	8,5	Zhao et al., 2013
	9,1	Al Mahrouqi et al., 2017
	8,5	Talhi et al., 2019
Goethite	8,4	Kosmulski et al., 2003
	8,2	Boukemara et al., 2016

### II.3. Préparation et caractérisation des composites calcite-hématite

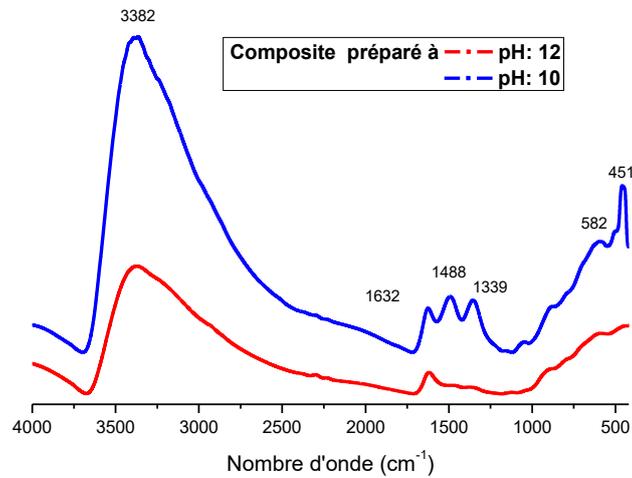
Les mêmes étapes suivies durant la préparation des composites calcite-goethite ont été utilisées pour la préparation des composites calcite-hématite avec l'étape supplémentaire de calcination à 500°C.

Les diffractogrammes des composites calcite-hématite préparés, montrent que le pH de la préparation n'a aucun effet. Ils confirment qu'il s'agit d'un mélange calcite-hématite (Figure 39). Les pics de l'hématite sont observés à  $2\theta$ : 38,9-41,89-58,49-27,86-47,87° (ASTM Card 13-534), et les pics de la calcite sont observés à  $2\theta$ : 34,31-26,94-57,07 (ASTMD4373-21).



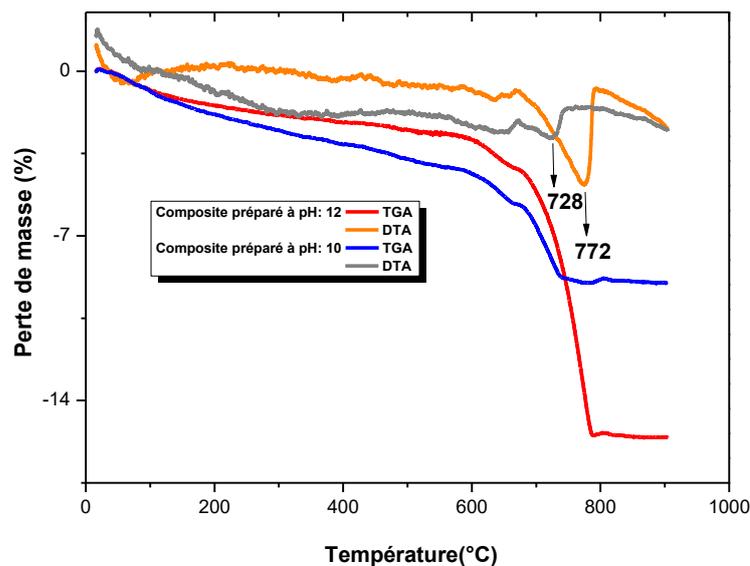
**Figure 39:** Spectres DRX des composites calcite-hématite préparés  
(Ca: calcite; Ht : hématite)

Dans les spectres ATR-FTIR des composites calcite-hématite préparés (Figure 40), les bandes observées à  $3382\text{cm}^{-1}$  et à  $1632\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au groupement OH des molécules d'eau adsorbées en surface. Les bandes observées à  $582\text{cm}^{-1}$  et à  $451\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration Fe-O de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Jarlbring et al., 2005). Les bandes caractéristiques des carbonates sont observées à  $1488$  et  $1339\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 40:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-hématite préparés

L'évolution de la perte de masse des composites calcite-hématite préparés en fonction de la température, montre une stabilité thermique jusqu'à 670°C (Figure 41). La perte de masse observée dans le domaine de température 700-800°C est accompagnée du pic endothermique enregistré à 772°C dans le cas du composite préparé à pH: 12 et à 728°C dans le cas du composite préparé à pH: 10. Elle correspond à la décarbonation de la calcite (Baumer et al., 1993; Montes-Harnadez et al., 2013).

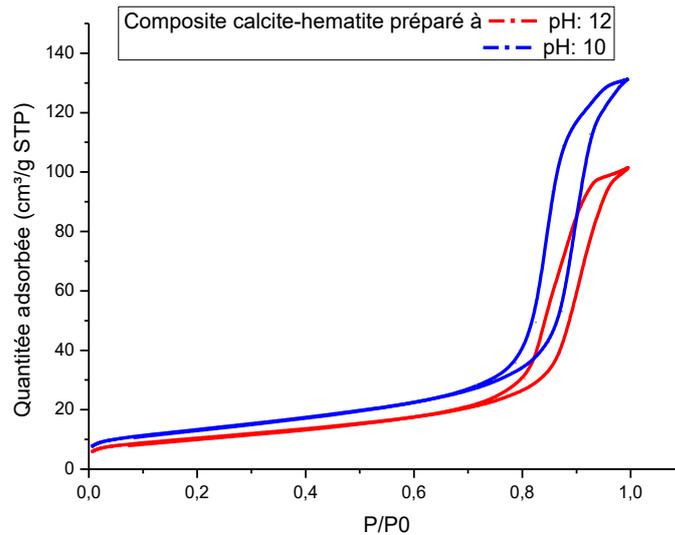


**Figure 41:** Courbes ATG des composites calcite-hématite préparés

(Vitesse de chauffage: 10°C. min<sup>-1</sup>; sous N<sub>2</sub>)

## Préparation et caractérisation des matériaux

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des composites calcite-hématite préparés sont de type IV (Figure 42). Elles présentent une hystérésis de type H1, caractéristique des solides mésoporeux (Cuong et al., 2014; Tompsett et al., 2005). Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées jusqu'à une pression relative P/P<sub>0</sub> > 0,7.



**Figure 42:** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K des composites calcite-hématite préparés

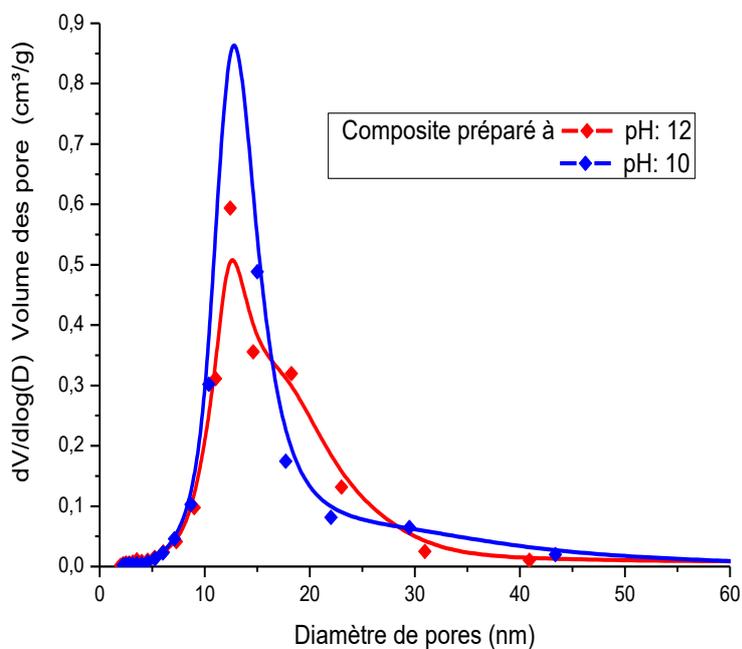
Les surfaces spécifiques des composites calcite-hématite préparés à pH: 12 et à pH: 10 sont de 37 m<sup>2</sup>/g et de 47 m<sup>2</sup>/g respectivement. Elles sont plus importantes que celle de la calcite seule (Tableau 13), et de celle de l'hématite seule, à l'exception de celle de l'hématite synthétisée à partir de la ferrihydrite et qui est de 57 m<sup>2</sup>/g (Tableau 16).

**Tableau 16:** Valeurs des surfaces spécifiques de l'hématite

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
0,59	Pourganahramani et al., 2008
6,8	
7,64	Chin et al., 2013
18	Boukemara et al., 2014
57	Macera et al., 2020

## Préparation et caractérisation des matériaux

Les pores ayant un diamètre inférieur à 12 nm sont majoritaires dans les composites calcite-hématite préparés, ce qui confirme leurs structures mesoporeuse (Figure 43). Ils représentent 61% dans le cas du composite préparé à pH: 12 et 56% dans le cas de celui préparé à pH: 10 (Tableau 17).



**Figure 43:** Distribution du volume poreux des composites calcite-hématite préparés

**Tableau 17:** Volumes des pores des composites calcite-hématite préparés

Composite	Volume des pores $\leq 12\text{nm}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume des pores $\geq 12\text{nm}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Taux des pores $\leq 12\text{nm}$ (%)	Taux des pores $\geq 12\text{nm}$ (%)
préparé à pH: 12	2,6625	1,6393	61,89	38,10
préparé à pH: 10	2,9222	2,2585	56,40	43,59

## Préparation et caractérisation des matériaux

---

Les composites calcite-hématite préparés, se caractérisent par la même valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (8,8 et 8,72) qui est proche de celle de la calcite (Tableau 15), et de celle de l'hématite (Tableau 18).

**Tableau 18:** Valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de l'hématite

$\text{pH}_{\text{pzc}}$	Référence
8,1	Kosmulski et al., 2003
8,8	Wong et al., 2013a
9,17	Quin et al., 2014
8,7	Kedra et al., 2021

### Conclusion

Les résultats de la caractérisation des matériaux préparés montrent qu'ils sont des solides mésoporeux.

Dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires, la structure lamellaire de la pyroaurite ( $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}^{12+}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ) est obtenue avant calcination. Après calcination à  $500^\circ\text{C}$ , la structure lamellaire est remplacée par la formation de l'oxyde de magnésium (MgO) et de la spinelle ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ). Les HDLs non calcinés préparés se caractérisent par des surfaces spécifiques élevées supérieures à  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Les composites calcite-goethite préparés sont thermiquement stables jusqu'à une température de  $227^\circ\text{C}$ . Le composite calcite-goethite préparé à pH: 12 se caractérise par une surface spécifique ( $245,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) plus élevée que celle de celui préparé à pH: 10 ( $172,96 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Les composites calcite-hématite préparés sont thermiquement stables jusqu'à une température de  $670^\circ\text{C}$ . Le composite calcite-hématite préparé à pH: 10 se caractérise par une surface spécifique ( $47,62 \text{ m}^2/\text{g}$ ) légèrement plus élevée que celle du composite préparé à pH: 12 ( $37,30 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

**Chapitre III**  
**Elimination des ions phosphate par les**  
**matériaux préparés**

### III.1. Elimination des ions phosphate par les hydroxydes doubles lamellaires

Les essais d'élimination ont été réalisées en batch dans des bouteilles fermées de 250 mL. Les solutions mélanges ont été préparées par la combinaison des solutions des ions phosphate préparées à partir du phosphate monopotassique ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et des doses des HDLs préparés. Les pHs initiaux des mélanges ont été ajustés à l'aide des solutions de HCl ou NaOH (0,1M et/ou 1M). Une agitation magnétique des suspensions formées (210 rpm) a été réalisée à la température ambiante pendant la période de temps désirée. Les pHs d'équilibre ont été mesurés et les suspensions ont été centrifugées durant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Hettich UNIVERSAL. Les effets du pH, de la température, des ions compétiteurs, du temps de contact et de la concentration initiale des ions phosphate ont évalués. Les ions phosphate ont été dosés dans les surnageant récupérés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux SHIMADZU 1650 PC par la méthode au molybdate d'ammonium décrite par Rodier (2009). Dans cette méthode, les ions phosphate réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique de couleur jaune. Après réduction par l'acide ascorbique, une coloration bleue se développe. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation du tartrate double d'antimoine et de potassium comme catalyseur. Le dosage est réalisé à la longueur d'onde 700 nm. Une droite d'étalonnage a été préalablement établie (Annexe 7).

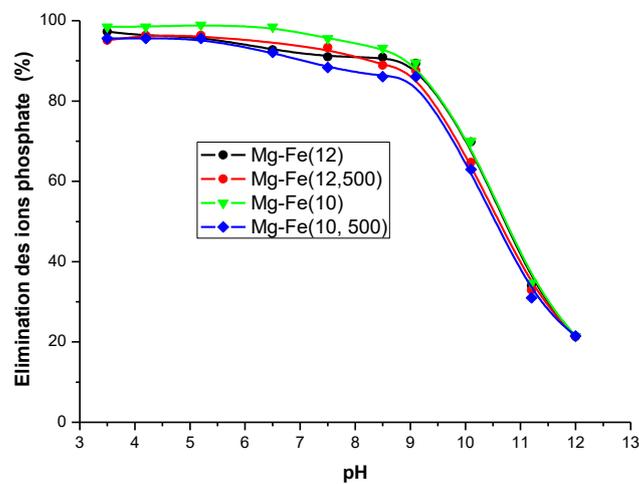
#### III.1.1. Effet du pH

Une élimination importante des ions phosphate par les HDLs préparés est observée dans le domaine de pH: 3-9 (Figure 44). Dans ce domaine, les surfaces des HDLs Mg-Fe préparés sont chargées positivement car les valeurs de leurs  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  sont supérieurs à 9, favorisant l'attraction électrostatique avec les espèces anioniques des ions phosphate. L'augmentation du pH implique une diminution progressive du taux d'élimination des ions phosphate. La faible diminution de l'élimination observée dans le domaine de pH: 6,5-9, est en relation avec la spéciation des ions phosphate (Figure 45). L'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  qui prédomine à  $\text{pH} < 7$  est plus facile à adsorber que l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$  qui prédomine à pH supérieur. À  $\text{pH} > 9$ , l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les sites de surface des HDLs plus négativement chargés et les anions phosphates entraîne une adsorption plus faible.

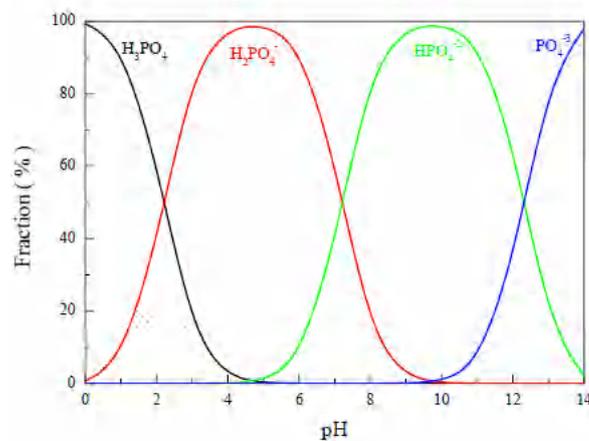
L'évolution de l'élimination des ions phosphate par les HDLs préparés est en bon accord avec ce qui a été obtenu dans d'autres études. Dans le cas de l'HDL Mg-Fe-Cl (2:1) préparé à

## Elimination des ions phosphate

pH: 10 et calciné à 450°C, une stabilité de la fixation des ions phosphate a été observée dans le domaine de pH:  $3 < \text{pH} < 7$ , alors qu'à  $\text{pH} > 7$ , une légère diminution a été observée (Ashekuzzaman et Jiang, 2014). Dans le cas des HDLs Mg-Fe (3:1) et Mg-Fe (5:1) (pH de préparation non identifié), une bonne élimination des ions phosphate a été observée dans le domaine  $3 < \text{pH} < 10$  (Ogata et al., 2019). Dans le cas de l'HDL Mg-Fe (4:1) préparé à pH: 10 et calciné à 450°C, une diminution négligeable de l'élimination a été observée dans le domaine de pH: 4-10 (Xu et al., 2020). Dans les conditions opératoires utilisées dans la présente étude, le pH de préparation des hydroxydes et la calcination ne montrent pas un effet important sur l'élimination des ions phosphate.



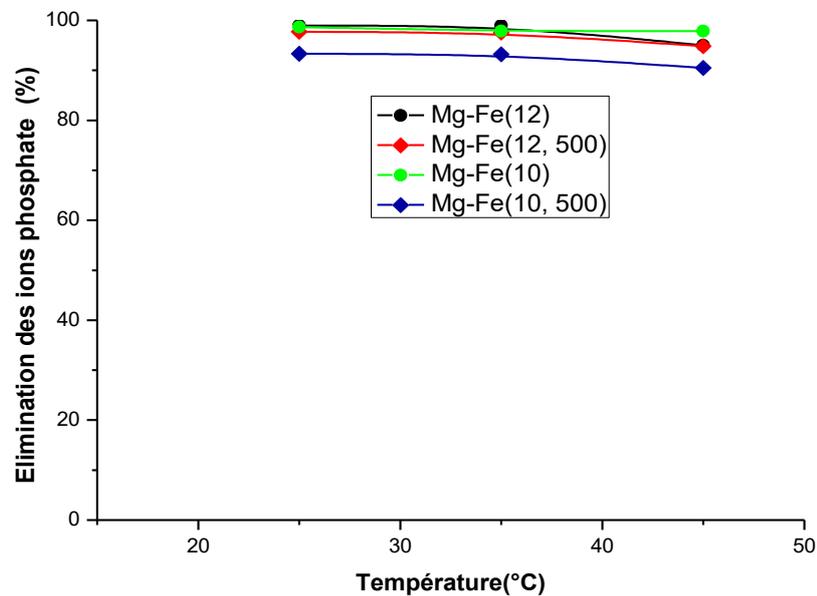
**Figure 44:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5 g/L;  $C_0$ : 5mg/L; t: 1h)



**Figure 45:** Diagramme de spéciation des ions phosphate en solution aqueuse

### III.1.2. Effet de la température

L'élimination des ions phosphate par les HDLs préparés diminue légèrement avec l'augmentation de la température (Figure 46), impliquant un processus exothermique. L'élimination des ions phosphate a été décrite comme exothermique dans le cas de l'HDL Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9-10 (Sheng et al., 2019), de l'HDL Mg-Al (2:1) calciné à 500°C (Das et al., 2006), de l'HDL Mg-Al (3:1) et de l'HDL Zn-Al (3:1) (Sheng et al., 2019). Cependant, elle a été décrite comme endothermique dans le cas des HDLs Mg-Fe (3:1), Mg-Fe (5:1) (pH de préparation non identifié) (Ogata et al., 2019) et Mg-Al (4:1) non calciné (Halajania et al., 2013).



**Figure 46:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5g/L; t: 2h; pH: 4,25)

En définissant le rapport de distribution ( $K$ ) qui représente le rapport des concentrations de phosphate adsorbée (mg/L) et en solution (mg/L), on peut calculer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ).

$$K_d = C_{ads}/C_{sol} \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln K = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (3)$$

## Elimination des ions phosphate

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées à partir du tracé des droite  $\ln K = f(1/T)$  sont résumés dans le Tableau 19. Selon les valeurs calculées de  $\Delta G$ , le processus d'élimination des ions phosphates par les HDLs Mg-Fe préparés est spontané. Le même résultat a été aussi obtenu dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'HDL Mg-Fe (4:1) calciné à 450°C (Xu et al., 2020), par l'HDL Mg-Al (2:1) calciné à 500°C (Das et al., 2006), et par l'HDL Mg-Al (4:1) non calciné (Halajania et al., 2013). Les valeurs de  $\Delta H$  calculées confirment un processus exothermique, ce qui peut impliquer une interaction électrostatique des ions phosphate avec les HDLs préparés. Généralement, l'adsorption physique est un processus exothermique, et l'adsorption chimique est un processus endothermique, mais quand il s'agit d'un mécanisme multiple, c'est difficile de le déterminer (Johnston et al., 2021). Les valeurs calculées de  $\Delta S$ , impliquent une diminution du degré de liberté et une diminution du désordre dans le système phosphate-HDLs pendant le processus d'adsorption. Le même résultat a été aussi obtenu dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'HDL Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9-10 (Sheng et al., 2019). Par contre, une augmentation du caractère aléatoire a été enregistrée dans le cas d'autres HDLs Mg-Fe (Ogata et al., 2019; Xu et al., 2020)

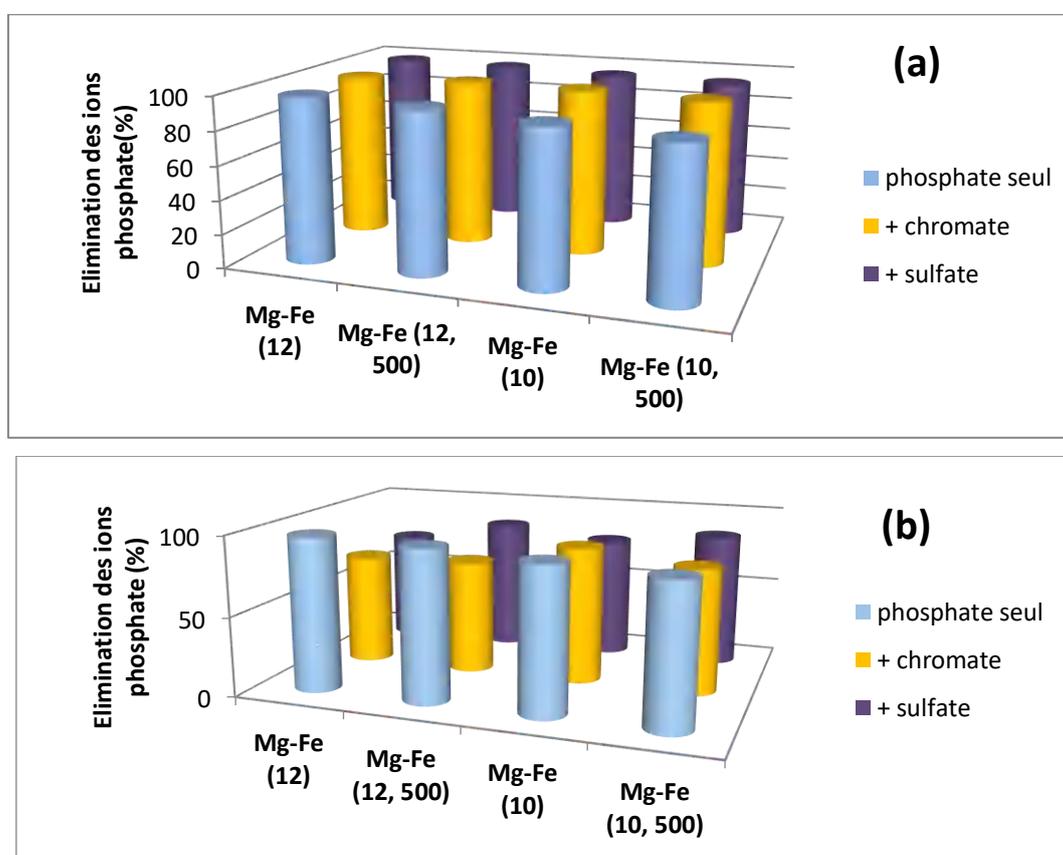
**Tableau 19:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés

HDL	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (Kj.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
Mg-Fe(12)	-60,686	-0,181	-7,249	-7,493	-3,529
Mg-Fe (12, 500)	-33,096	-0,092	-5,331	-5,340	-3,446
Mg-Fe(10)	-18,647	-0,039	-6,690	-6,841	-5,875
Mg-Fe (10, 500)	-15,223	-0,042	-2,550	-2,574	-1,690

## Elimination des ions phosphate

### III.1.3. Effet des ions compétiteurs

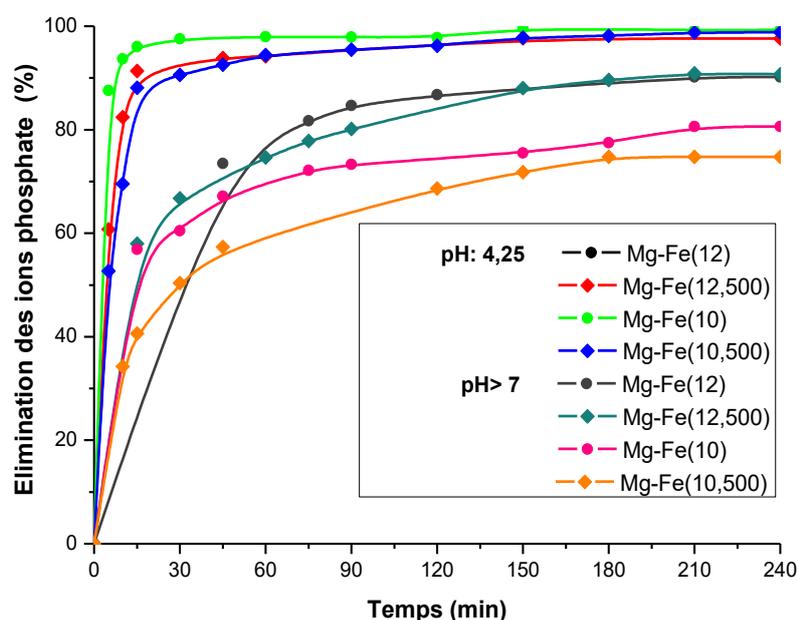
A pH: 4,25, la présence des ions sulfate ou chromate avec une concentration égale à celle des ions phosphate n'a pas d'effet sur l'élimination de ces derniers par les HDLs Mg-Fe préparés (Figure 47). Aors qu'à  $\text{pH} > 7$ , une diminution du taux d'élimination est enregistrée. En présence des ions sulfate, la diminution du taux d'élimination n'est enregistrée que dans le cas des HDLs non calcinés. En présence des ions chromate, la diminution est plus importante dans le cas de l'HDL préparé à pH: 12. Selon l'ordre rapporté de la force de liaison entre les couches lamellaires et les anions en solutions aqueuses ( $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{B}(\text{OH})_4^- > \text{NO}_3^-$ ) (Zhang et al., 2019), la variation de l'effet des ions sulfate en fonction du pH ne paraît pas en relation avec la spéciation des ions phosphate, puisqu'à pH acide, l'espèce prédominante est  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Il a été aussi reporté que l'effet des ions sulfate à pH: 6 est important dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'HDL Mg-Al; une diminution du taux d'élimination de 25% a été enregistré (Das et al., 2006). Dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'HDL Mg-Fe (3:1) calciné à  $450^\circ\text{C}$ , une faible diminution a été observée en présence des ions sulfate à  $4 < \text{pH} < 10$  (Xu et al., 2020).



**Figure 47:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe (a) à pH: 4,25 (b) à pH > 7 (dose de l'HDL: 0,5g/L;  $C_{\text{phosphate}}$ : 5 mg/L;  $C_{\text{ions}}$ : 5 mg/L; t: 2 h)

### III.1.4. Etude cinétique

L'élimination des ions phosphate par les HDL(s) Mg-Fe préparés en fonction du temps de contact est caractérisée par deux étapes; une première étape rapide suivie d'une deuxième lente (Figure 48). L'adsorption initiale rapide pourrait être attribuée à l'attraction électrostatique. La diminution de la vitesse d'adsorption dans la deuxième étape est due d'une part à la diminution des sites de fixation et d'autre part à la diminution de la vitesse de diffusion des ions phosphate vers les surfaces des hydroxydes. L'élimination par les HDLs non calcinés est plus rapide. A pH acide, le temps d'équilibre est de 30 minutes dans le cas des HDLs non calcinés et de 90 minutes dans le cas des HDLs calcinés. Aux pH des suspensions HDLs-phosphate sans ajustement de pH ( $\text{pH} > 7$ ), l'équilibre n'est atteint qu'après un temps de contact de 210 min quelque soit l'HDL utilisé. L'effet du pH de préparation des HDLs est observé quand l'élimination des ions phosphate est réalisée à  $\text{pH} > 7$ . Les temps d'équilibre enregistrés dans la présente étude sont supérieurs dans certains cas et inférieurs dans d'autres cas aux temps obtenus lors de l'élimination des ions phosphate par d'autres HDLs Mg-Fe (Tableau 20).



**Figure 48:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5 g/L;  $C_0$ : 5mg/L)

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 20:** Temps d'équilibre de l'élimination des ions phosphate par des HDLs Mg-Fe

HDL	pH de l'élimination	Concentration des ions phosphate (mg/L)	Temps d'équilibre	Référence
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10 et calciné à 300°C	non identifié	15,5	72 h	Sun et al., 2013
Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 8	7	10 mg/L	2 h	Ashekuzzaman et Jiang., 2014
Mg-Fe (3:1) magnétite préparé à pH: 9-10	non identifié	2 mg/L	6 h	Sheng et al., 2019

Afin de décrire la cinétique d'adsorption des ions phosphate par les HDLs préparés, différents modèles cinétiques sont appliqués aux données expérimentales. Les paramètres calculés sont résumés dans les Tableau 21-24. D'après les coefficients de corrélation calculés ( $R^2$ ), à pH: 4,25, les cinétiques de fixation des ions phosphate par les HDLs préparés suivent les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-deuxième ordre >diffusion intra-particulaire > Elovich > pseudo-premier ordre>diffusion inter particulaire. A pH > 7, elles suivent l'ordre: pseudo-second ordre >Elovich > diffusion intra-particulaire > pseudo-premier ordre> diffusion inter particulaire. Dans tous les cas, les capacités d'adsorption calculées par l'équation du modèle de pseudo-premier ordre sont différentes des capacités expérimentales, montrant que ce modèle ne décrit pas les cinétiques d'adsorption des ions phosphate. Alors que celles calculées par l'équation du modèle de pseudo-deuxième ordre coïncident bien (Tableau 22, 23). Les constantes de vitesse calculées par l'équation de ce modèle dans le cas des HDLs non calcinés sont plus élevées. Le modèle de pseudo-deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption et suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et aucune interaction entre les molécules adsorbées. L'équation d'Elovich peut également décrire la cinétique de fixation des ions phosphate à pH > 7, par contre elle n'est pas applicable à pH acide; ce qui montre qu'à pH acide le processus d'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés est probablement électrostatique.

## Elimination des ions phosphate

**Tableaux 21:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH: 4,25

Modèle cinétique	Equation linéaire	Paramètres	HDL			
			Mg-Fe(12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe(10)	Mg-Fe (10, 500)
Pseudo premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - Kt$	$Q_e$ (mg/g)	2,53	2,85	2,10	3,43
		$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,025	0,034	0,040	0,025
		$R^2$	0,610	0,932	0,691	0,882
Pseudo deuxième ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{KQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$	$Q_e$ (mg/g)	10,03	9,97	9,97	10,04
		$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,0002	0,036	0,109	2,543
		$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovich	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	9,930	$2,019 \cdot 10^3$	$2,349 \cdot 10^{15}$	$1,61 \cdot 10^2$
		$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	0,685	1,296	4,215	1,0212
		$R^2$	0,628	0,638	0,746	0,768

$Q_e$ : capacité d'adsorption à l'équilibre;  $Q_t$ : capacités d'adsorption à l'instant  $t$ ;

$K$ : constante de vitesse;  $\alpha$ : vitesse d'adsorption initiale;

$\beta$ : constante reliée à la surface extérieure et à l'énergie d'activation de chimisorption.

**Tableaux 22:** Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH > 7

Modèles cinétiques	Paramètres	HDL			
		Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10,500)
Pseudo premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	$Q_e$ : 5,636	$Q_e$ : 4,878	$Q_e$ : 4,441	$Q_e$ : 5,533
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K$ : 0,021	$K$ : 0,010	$K$ : 0,007	$K$ : 0,007
	$R^2$	$R^2$ : 0,950	$R^2$ : 0,887	$R^2$ : 0,795	$R^2$ : 0,895
Pseudo deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	9,485	9,765	9,251	8,98
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$9,062 \cdot 10^{-3}$	$6,248 \cdot 10^{-3}$	$4,705 \cdot 10^{-3}$	$3,683 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	1	0,999	0,999	0,999
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1,825	1,812	1,613	1,462
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	0,548	0,552	0,62	0,684
	$R^2$	0,996	0,996	0,990	0,999

À pH acide, le modèle de diffusion intra particulaire peut aussi décrire les cinétiques d'élimination des ions phosphate par les HDLs préparés sans ou avec calcination (Tableau 24).

Alors qu'il ne peut la décrire que dans le cas des HDLs préparés après calcination à pH > 7 (Tableau 25). Dans le modèle de diffusion intra particulaire, le soluté est supposé migrer par

## Elimination des ions phosphate

diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. La diffusion dépend de la taille et du nombre des pores à l'intérieur du matériau adsorbant. La constante  $C$  représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion, est plus élevée quand l'élimination est réalisée à  $\text{pH} > 7$ ; ce qui implique que l'effet dû à la couche limite est plus important (Kannan et Sunndaram, 2001).

**Tableau 23:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à  $\text{pH}: 4,25$

Modèle de diffusion	Equation linéaire	Paramètres	HDL			
			Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12,500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
intra particulaire	$Q_t = K\sqrt{t} + C$	$K \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	2,199	2,429	2,600	1,742
		$C$	0,685	0,233	0,905	0,878
		$R^2$	0,855	0,982	0,839	0,887
inter particulaire	$\ln(1-F)^2 = -K t$	$K$	0,016	0,040	0,043	0,028
		$R^2$	0,466	0,701	0,736	0,914

$K$  : constante de diffusion;

$C$  : constante;

$F$ : rapport des capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

**Tableau 24:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à  $\text{pH} > 7$

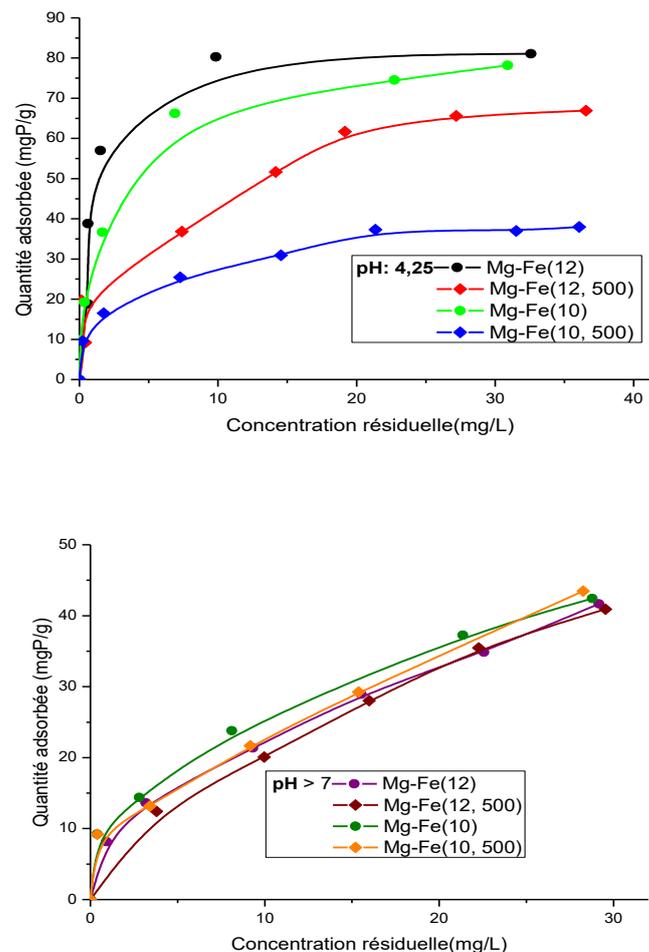
Modèle de diffusion	Equation linéaire	Paramètres	HDL			
			Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
intra particulaire	$Q_t = K\sqrt{t} + C$	$K \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	0,325	0,208	0,390	0,134
		$C$	4,809	5,105	2,620	7,123
		$R^2$	0,971	0,902	0,937	0,892
inter particulaire	$\ln(1-F)^2 = -K t$	$K$	0,141	0,121	0,086	0,152
		$R^2$	0,805	0,628	0,500	0,651

### III.1.5. Etude d'équilibre

La capacité d'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale (Figure 40). La saturation n'est observée qu'à  $\text{pH}$  acide. Cependant, à  $\text{pH} > 7$ , aucune saturation n'est observée, impliquant que dans le domaine de concentration utilisé, l'adsorption des ions phosphate n'est pas limitée par le

## Elimination des ions phosphate

nombre de sites actifs. Les isothermes d'adsorption obtenues à pH acide sont de type H (Figure 49 a). Elles décrivent une forte interaction entre les ions phosphate et les HDLs préparés avec des forces d'attraction faibles entre les espèces adsorbées (Crini et Badot, 2007). A  $\text{pH} > 7$ , les isothermes obtenues sont de type L (Figure 49 b), qui se caractérise par la diminution du rapport entre la concentration dans la solution et celle adsorbée lorsque la concentration du soluté augmente.



**Figure 49:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe (dose de l'HDL: 0,5g/L ; t:2h à pH : 4,25 ; t:24h à pH >7)

Dans l'objectif de modéliser l'évolution de la capacité d'adsorption des ions phosphate par les HDLs préparés, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été appliqués aux données expérimentales.

## Elimination des ions phosphate

---

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basée sur l'hypothèse que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation. L'isotherme de Langmuir sous forme linéaire peut être représentée par l'équation:

$$1/Q = [1/(Q_{\max} \times K) \times 1/C_r] + 1/Q_{\max} \dots \dots \dots (4)$$

L'isotherme de Freundlich est une équation basée sur la sorption sur une surface hétérogène. Elle suggère que les sites d'adsorption ne sont pas équivalents. Elle peut être représentée par l'équation:

$$\ln Q = \frac{1}{n} \ln C_r + \ln K \dots \dots \dots (5)$$

L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de sorption due aux interactions adsorbant-adsorbat. Elle est exprimée par l'équation suivante:

$$Q = Q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln K_T + Q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln C_e \dots \dots \dots (6)$$

Les paramètres calculés des modèles appliqués sont résumés dans les Tableaux 26 et 27. Les valeurs des coefficients de corrélations révèlent que les isothermes d'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe préparés peuvent être décrites par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir > Freundlich ~ Temkin à pH acide (Tableau 25), et selon l'ordre: Freundlich > Langmuir ~ Temkin à pH > 7 (Tableau 26). Dans les deux cas, les valeurs calculées du coefficient de Freundlich sont supérieures à 1, montrant une affinité des HDLs préparés pour les ions phosphate. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont bien décrit aussi les isothermes d'adsorption des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe (3:1) et Mg-Fe (5:1) (pHs de préparation non identifiés) (Ogata et al., 2019). Les capacités maximales d'adsorption des ions phosphate par les HDLs préparés, calculées par l'équation de Langmuir à pH acide, sont beaucoup plus élevées que celles calculées à pH > 7. A pH acide, le pH de préparation des HDLs a un effet plus important sur l'adsorption des ions phosphate que la calcination (Tableau 25). Les capacités d'adsorption maximales des HDLs préparés à pH: 12 sont deux fois plus élevées que celles obtenus dans le cas des HDLs préparés à pH: 10. A pH > 7, les effets du pH de préparation des HDLs et de leur calcination sont beaucoup moins significatifs (Tableau 26).

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 25:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe à pH: 4,25

Modèle	Equation linéaire	Paramètres	HDL			
			Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
Langmuir	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} K} \times \frac{1}{C_r} + \frac{1}{Q_{\max}}$	$Q_{\max}$ (mg/g)	102,88	63,01	53,24	33,16
		$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,544	3	2,880	1,780
		$R^2$	0,923	0,978	0,927	0,840
Freundlich	$\ln Q = \frac{1}{n} \ln C_r + \ln K$	n	2,59	3,01	2,86	3,02
		$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	29,55	22,31	27,21	14,51
		$R^2$	0,698	0,785	0,964	0,956
Temkin	$Q = Q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln K + Q \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln C_r$	$\Delta Q$ (J. mol <sup>-1</sup> )	1,71.10 <sup>4</sup>	1,45.10 <sup>4</sup>	1,07.10 <sup>4</sup>	1,01.10 <sup>4</sup>
		$K_T$ (L. mg <sup>-1</sup> )	2,628	16,524	19,718	7,499
		$R^2$	0,858	0,891	0,965	0,777

$Q$  (mg/g): quantité adsorbée

$C_r$ (mg/L): concentration résiduelle dans la solution à l'équilibre ;

$Q_{\max}$ : capacité maximale d'adsorption

$K, n$ : Constantes

$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$ : Température absolue (K)

$\Delta Q$ : Variation de l'énergie d'adsorption

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 26:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les HDL(s) Mg-Fe à pH>7

Modèle	Paramètres	HDL			
		Mg-Fe(12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe(10)	Mg-Fe (10, 500)
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	32,60	25,37	28,10	24,62
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,348	1,062	1,216	1,457
	$R^2$	0,925	0,788	0,776	0,677
Freundlich	n	2,15	2,54	2,76	2,83
	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	8,15	9,42	11,74	11,01
	$R^2$	0,992	0,922	0,96	0,881
Temkin	$\Delta Q$ (J. mol <sup>-1</sup> )	8,66.10 <sup>3</sup>	8,5.10 <sup>3</sup>	8,96.10 <sup>3</sup>	8,41.10 <sup>3</sup>
	$K_T$ (L. mg <sup>-1</sup> )	1,813	3,773	4,902	4,637
	$R^2$	0,892	0,754	0,847	0,697

Les capacités maximales d'adsorption des ions phosphate par les HDLs préparés obtenues à pH > 7, sont comparables à celles obtenues par d'autres HDLs où l'élimination des ions phosphate a toujours été réalisée à pH des solutions mélanges HDL-phosphate (Tableau 27).

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 27:** Capacités d'adsorption des ions phosphate par différents HDLs

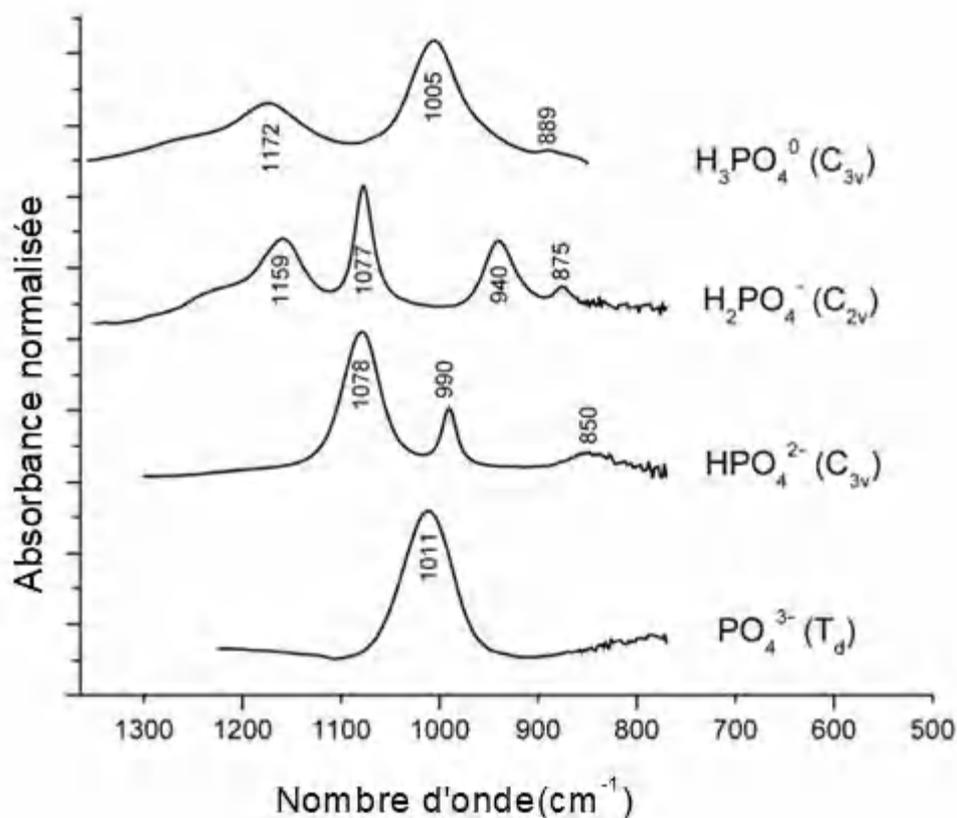
HDL	pH de l'élimination	Capacité d'adsorption maximale (mgP/g)	Référence
Magnetic Mg-Fe (3 :1) préparé à pH: 9-10	non identifié	30,81	Sheng et al., 2019
Mg-Fe(3:1) (pH de préparation non identifié)	non identifié	51,8	Ogata et al., 2019
Mg-Fe(5 :1) (pH de préparation non identifié)	non identifié	39,2	
Mg-Fe (4:1) préparé à pH: 10 et calciné à 450°C	non identifié	28,30	Xu et al., 2020
Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 10 et calciné à 300°C	non identifié	156,67	Sun et al., 2013
Mg-Al (2 :1) préparé à pH:10 et calciné à 500°C	non identifié	18,582	Das et al.,2006
Mg-Al (2 :1) calciné à 500°C (pH de preparation non idetifié)	pH: 6	55,43	Cai et al., 2012
Magnétite Mg-Al (3 :1) préparé à pH: 9-10.	non identifié	72,72	Sheng et al., 2019
Mg-Al (3:1) (pH de préparation non identifié)	non identifié	46,82	Maia et al., 2020
Magnetite Zn-Al (3:1) préparé à pH: 9-10	non identifié	206,31	Sheng et al., 2019
Zn-Al (3:1) (pH de préparation non identifié)	non identifié	67,24	Maia et al., 2020
Zn-Fe (2 :1) préparé à pH: 11	non identifié	37,98	Gupta et al., 2020

### III.1.6. Etude spectroscopique

La spectroscopie infra rouge est sensible à la protonation de l'ion phosphate en solution aqueuse (Figure 50). L'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) possède une symétrie  $C_{3V}$  avec les éléments de symétrie:  $2C_3$ ,  $3\sigma_v$ . La vibration  $\nu_3$  donne deux bandes à  $1172\text{ cm}^{-1}$  et à  $1005\text{ cm}^{-1}$ ; la bande de vibration  $\nu_1$  est observée à  $889\text{ cm}^{-1}$ . L'ion dihydrogénophosphate ( $H_2PO_4^-$ ) possède une symétrie  $C_{2V}$  avec les éléments de symétrie:  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$ . La vibration  $\nu_3$  donne naissance à trois bandes à  $1159\text{ cm}^{-1}$ , à  $1077\text{ cm}^{-1}$  et à  $940\text{ cm}^{-1}$ , et la vibration  $\nu_1$  est active et donne naissance à

## Elimination des ions phosphate

une bande à  $875\text{ cm}^{-1}$ . L'espèce monoprotonée ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a une symétrie  $\text{C}_{3v}$ ; la vibration  $\nu_3$  engendre deux bandes à  $1078\text{ cm}^{-1}$  et à  $990\text{ cm}^{-1}$ , et la bande de la vibration  $\nu_1$  apparaît à  $850\text{ cm}^{-1}$ . L'anion non protoné ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a une symétrie tétraédrique ( $\text{T}_d$ ), dont les éléments de symétrie sont:  $8\text{C}_3$ ,  $3\text{C}_2$ ,  $2\text{S}_3$ ,  $6\sigma_v$ . Il présente une seule vibration asymétrique  $\nu_3$  dont la bande est observée à environ  $1011\text{ cm}^{-1}$ , sans activation de la vibration  $\nu_1$ .

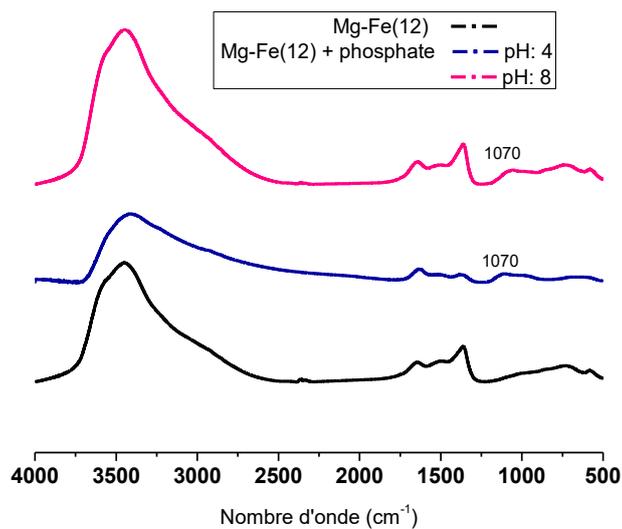


**Figure 50:** Spectres ATR-FTIR des espèces de l'ion phosphate en solution aqueuse (Tejedor-Tejedor et Anderson, 1990)

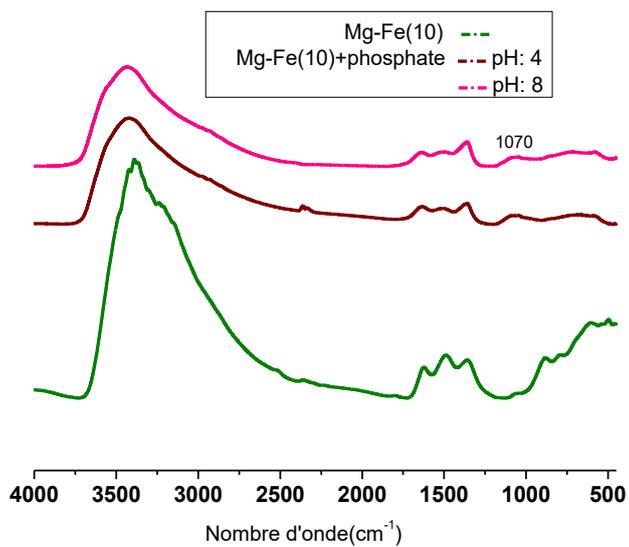
Après fixation des ions phosphate, une nouvelle bande apparaît à  $1070\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des quatre HDLs Mg-Fe préparés avec un épaulement à  $990\text{ cm}^{-1}$  (Figure 51-54), impliquant une symétrie  $\text{C}_{3v}$ . La symétrie  $\text{C}_{3v}$  est celle de l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$  qui prédomine à  $\text{pH} > 7,2$  (Figure 45), ce qui peut suggérer la formation d'un complexe de sphère externe à  $\text{pH} : 8$ . Il peut aussi s'agir de la formation d'un complexe de sphère interne monodentate ( $\text{M-OPO}_3$ ). A  $\text{pH} : 4$ , seule la formation d'un complexe de sphère interne monodentate ( $\text{M-OPO}_3$ ) est probable.

## Elimination des ions phosphate

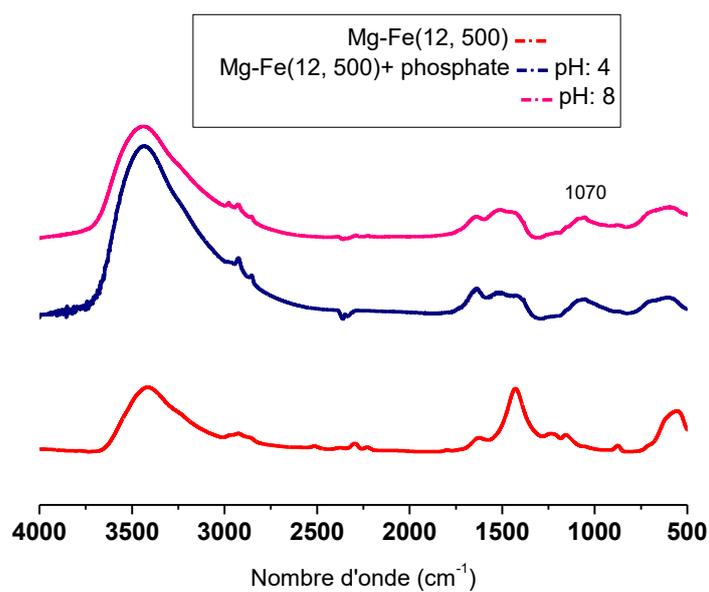
---



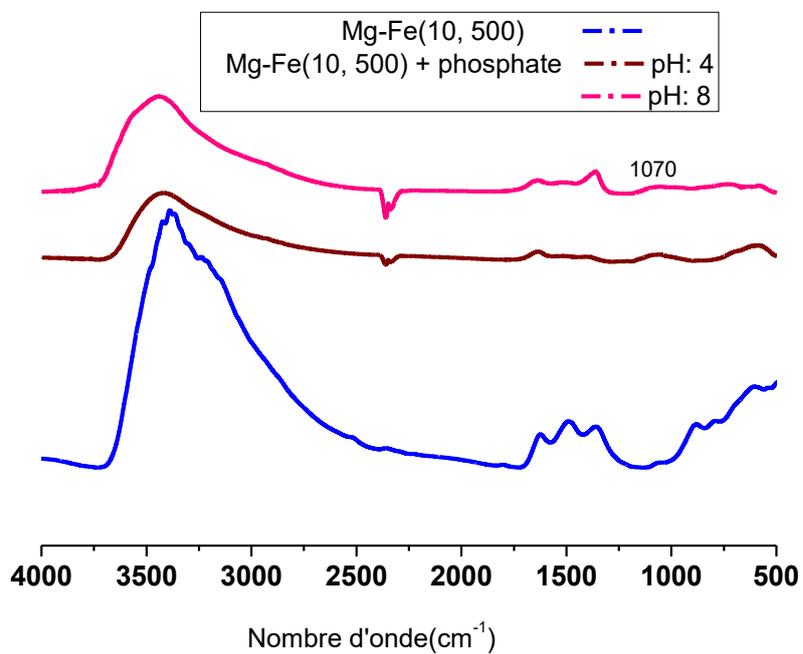
**Figure 51:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(12) après fixation des ions phosphate



**Figure 52:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(10) après fixation des ions phosphate



**Figure 53:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(12, 500) après fixation des ions phosphate



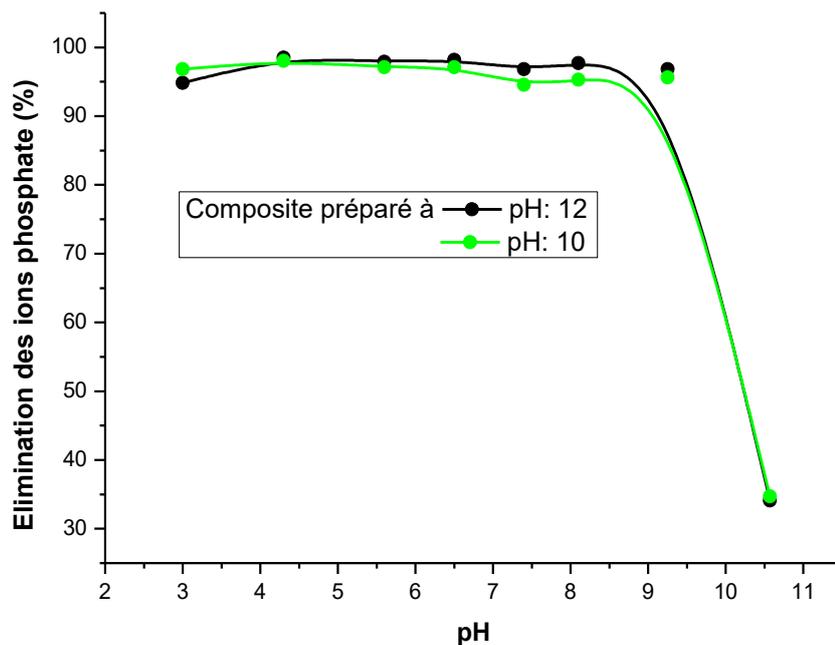
**Figure 54:** Spectres ATR-FTIR de l'HDL Mg-Fe(10, 500) après fixation des ions phosphate

### III.2. Elimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite

Les essais d'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite ont été réalisés de la même manière que ceux de l'élimination des ions phosphate par les HDLs.

#### III.2.1. Effet du pH

L'efficacité des composites calcite-goethite préparés pour l'élimination des ions phosphate est importante à  $\text{pH} < 10$ . Les espèces:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont impliquées dans l'adsorption. Un rendement maximal (98%) est observé à  $3 < \text{pH} < 9,25$  (Figure 55). Une diminution rapide du taux d'élimination est observée à pH supérieur. La valeur du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des composites préparés (8,6), montre l'intervention de l'interaction électrostatique et justifie la diminution importante de l'élimination à pH supérieur à 9.



**Figure 55:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L; t: 1h)

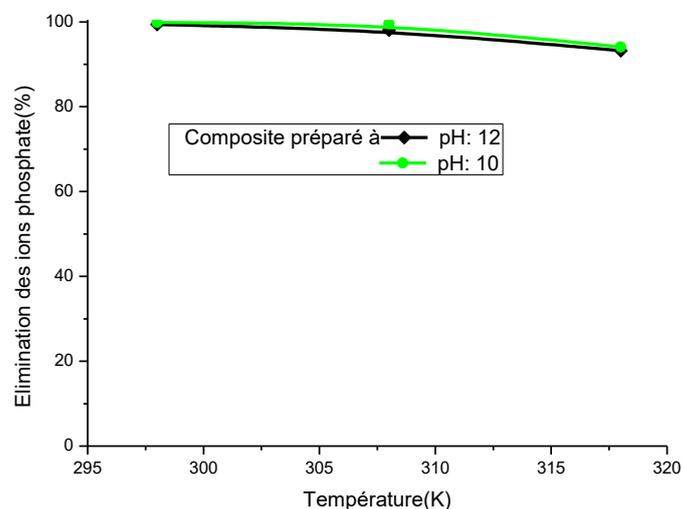
Malgré la différence des surfaces spécifiques, le pH de la préparation des composites n'a pas d'effet sur l'élimination des ions phosphate, ce qui peut impliquer la probabilité de l'existence d'une interaction chimique. Généralement, le taux d'adsorption des ions phosphate par la goethite diminue avec l'augmentation du pH, avec les taux les plus élevés à pH acide (Siwek et al., 2019; Chitrakar et al., 2006). Alors que le taux d'adsorption par la calcite est important à

## Elimination des ions phosphate

pH>7 (Karageorgiou et al., 2007) et à pH>6,5 (Ugile et al., 2011). Selon une étude réalisée sur l'élimination des ions phosphate par une calcite naturelle, il a été suggéré que les solutions acides (pH: 3-5) et les solutions fortement basiques (pH: 11-13) favorisent l'élimination des ions phosphate. Alors qu'elle est moins efficace dans le domaine de pH: 8-10 (Liu et al., 2012). Karageorgiou et al. (2007) ont rapporté que l'adsorption des ions orthophosphate sur la surface de la calcite est spécifique. Lin et Singer (2006) ont émis l'hypothèse que les ions  $PO_4^{3-}$  remplacent les molécules d'eau adsorbées à la surface de la calcite.

### III.2.2. Effet de la température

Le pH de la préparation du composite calcite-goethite n'a aucun effet sur l'évolution de l'élimination des ions phosphate à différentes température. Le même comportement est observé quand le composite est préparé à pH: 10 ou à pH: 12. Une diminution de 5 % de l'élimination des ions phosphate est observée quand la température augmente de 25°C à 45°C (Figure 56). Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux enregistrés dans le cas de la précipitation des ions phosphate sur la calcite seule (Lin et Singer, 2006), et de leur adsorption sur la goethite seule et qui montraient une augmentation de la fixation avec l'augmentation de la température (Kalaitzidou et al., 2022; Saha et al., 2010; Juang et al., 2004).



**Figure 56:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés (dose du composite: 0,5g/L, t: 2h; pH: 4)

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques (Tableau 28), montrent un processus spontané ( $\Delta G < 0$ ), une diminution du degré de liberté et une diminution du désordre dans le système phosphate-composite ( $\Delta S < 0$ ).

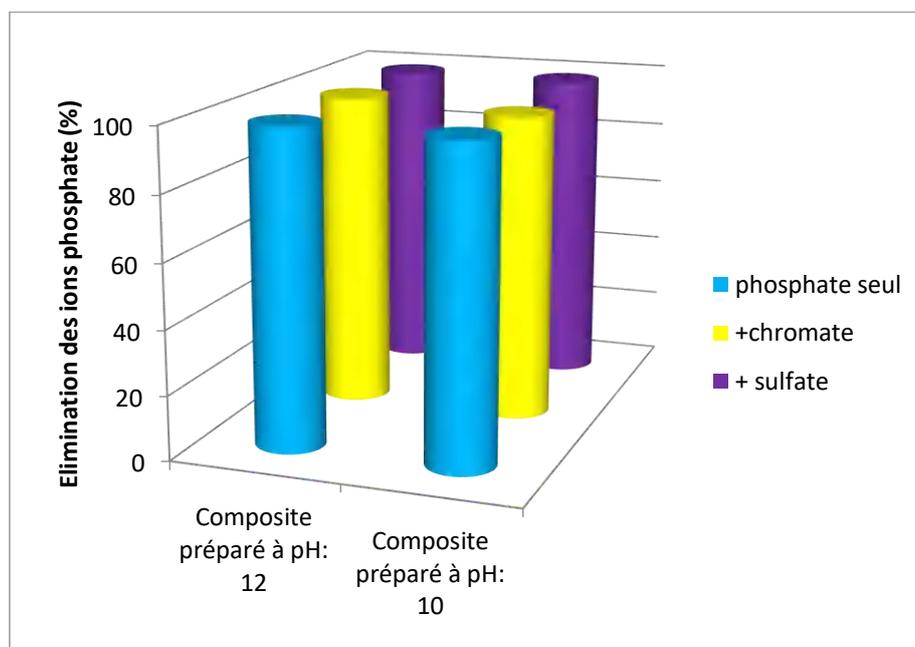
## Elimination des ions phosphate

**Tableau 28:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

Composite	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (Kj.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
préparé à pH: 12	-97,250	-0,277	-14,318	-11,816	-8,746
préparé à pH: 10	-145,960	-0,427	-17,798	-15,574	-9,150

### III.2.3. Effet des ions compétiteurs

En présence des ions chromate, aucun effet n'est observé sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés. La présence des ions sulfate implique une légère augmentation du taux d'élimination (Figure 57). Il a été rapporté que la présence des ions sulfate à faible concentration n'a aucun effet sur l'élimination des ions phosphate par la goethite à pH: 2-4 (Boukemara, 2017), alors qu'elle améliore l'élimination des ions phosphate par la calcite à pH acide (Liu et al., 2012).

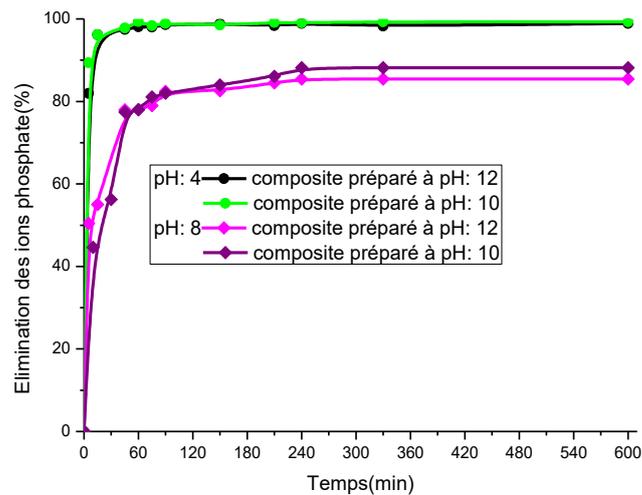


**Figure 57:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite (dose du composite: 0,5g/L;  $C_{\text{phosphate}}$ : 5 mg/L;  $C_{\text{ions}}$ : 5 mg/L ; pH: 4 ; t: 24h)

### III.2.4. Etude cinétique

Le taux de fixation des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés augmente rapidement avec le temps (Figure 58). Cette évolution suggère que l'élimination est contrôlée par la complexation de surface. La présence de sites d'adsorption vacants facilite la diffusion rapide des ions phosphate vers l'interface solution-composite et implique une élimination plus rapide initialement. À pH: 4, l'équilibre est atteint au bout de 60 min que le composite était préparé à pH: 10 ou à pH: 12. À pH: 8, après la première étape rapide, l'élimination ralentit, l'équilibre est atteint au bout de 240 min. La surface des composites devient de moins en moins protonée à pH proche de  $pH_{pzc}$ , entraînant une répulsion avec les espèces anioniques de phosphate. La diminution de la vitesse d'élimination à pH: 8 peut être aussi attribuée à la diminution de la vitesse de diffusion en relation avec la spéciation des ions phosphate. À pH: 4, l'espèce  $H_2PO_4^-$  prédomine, sa faible énergie libre facilite son adsorption. Le pH de préparation du composite n'a aucun effet sur la cinétique de l'adsorption des ions phosphate. Les temps d'équilibres de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés sont inférieurs à ceux enregistrés dans le cas de l'utilisation de la goethite. Pour une concentration de 10 mg/L, un temps d'équilibre de 48 h a été enregistré pour une dose de 10 mg de goethite (pH d'élimination non identifié) (Siwek et al., 2019), et un temps d'équilibre de 24h a été enregistré pour une dose de 25 mg/L de goethite à pH: 5 (Chitrakar et al., 2006). Des temps d'équilibre plus longs à pH acide et plus courts à  $pH \geq 7$  ont été obtenus dans le cas de l'adsorption des ions phosphate par la calcite. Le temps d'équilibre le plus long (400 h) a été enregistré à pH: 4,5 pour une dose de calcite de 20 g/L (Liu et al., 2012). Un temps d'équilibre de 15 minutes a été enregistré à pH: 8,5 et à pH: 10,5 pour une concentration de 0,21 mM/L en orthophosphate et une masse de 1g de calcite (Karageorgiou et al., 2007). A pH: 7,8 et à pH: 10, un temps d'équilibre de 3h a été enregistré pour une concentration de phosphate inférieur à 50 $\mu$ M, et une dose de calcite de 2g (Ugilt So et al., 2011).

## Elimination des ions phosphate



**Figure 58:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ :5mg/L)

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués aux données expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés sont résumés dans les Tableau 29 et 30. D'après les coefficients de corrélation calculés ( $R^2$ ), les cinétiques de fixation des ions phosphate suivent les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-second ordre >pseudo-premier ordre> diffusion intra particulaire ~ diffusion inter particulaire> Elovich. Quelque soit le pH d'élimination et quelque soit le pH de préparation des composites, les capacités d'adsorption calculées par l'équation du modèle du deuxième ordre sont proches des capacités expérimentales. Alors que celles calculées par l'équation du modèle cinétique de premier ordre sont largement différentes, impliquant que ce modèle ne peut décrire les cinétiques. Les constantes de vitesse calculées à pH: 4 sont supérieures à celles calculées à pH: 8, ce qui confirme que la cinétique de fixation des ions phosphate est plus rapide à pH: 4. Les valeurs calculées de la constante d'Elovich ( $\beta$ ) qui est en relation avec l'énergie d'activation, sont supérieures quand l'élimination est réalisée à pH acide. Dans tous les cas, les coefficients de corrélation calculés pour les modèles de diffusion sont faibles, montrant que la fixation des ions phosphate n'est pas limitée par leur diffusion vers les surfaces des composites. Différents résultats ont été obtenus concernant l'importance de la diffusion dans l'adsorption des ions phosphate par la goethite. La cinétique de fixation des ions phosphate par la goethite a été décrite par le modèle de diffusion intra particulaire (Ajmal et al., 2018). Alors qu'il a été suggéré qu'elle n'est pas contrôlée par un processus de diffusion (Luengo et al., 2006).

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 29:** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

Modèle cinétique	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Pseudo-premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	1,425	3,659	5,709	6,891
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0474	0,0082	0,0285	0,0154
	$R^2$	0,781	0,958	0,922	0,984
Pseudo-deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	9,884	9,92	8,797	9,827
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,2151	0,2448	0,0129	0,0069
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$7,49 \cdot 10^{10}$	$5,53 \cdot 10^{25}$	25,83	8,71
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	3,138	6,504	1,027	0,827
	$R^2$	0,568	0,562	0,904	0,832

**Tableau 30:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

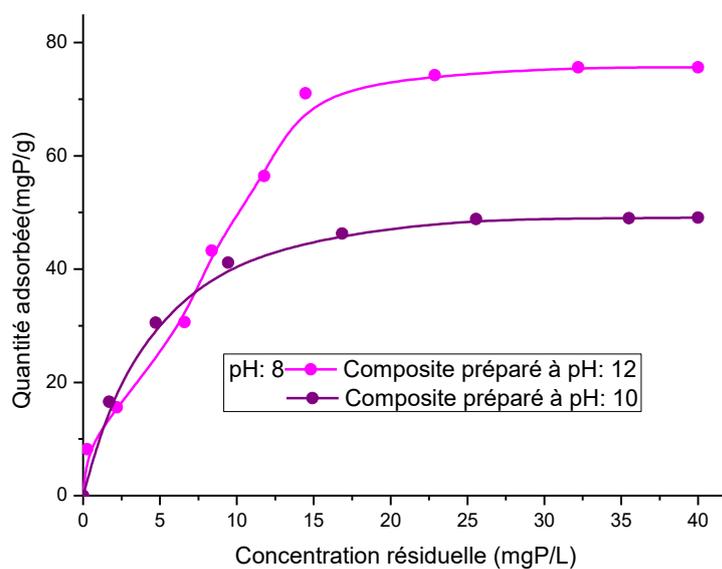
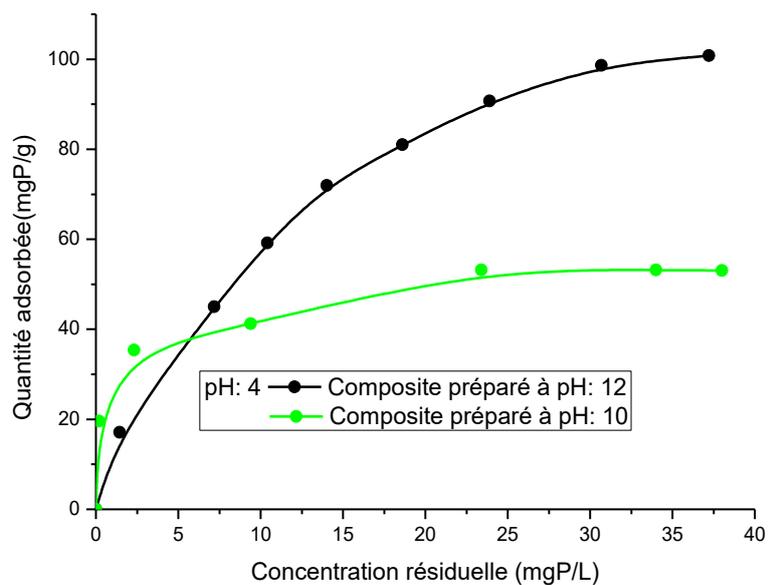
Modèle de diffusion	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
intra particulaire	$K$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,3393	0,2127	0,0730	0,4650
	$C$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	7,790	8,595	7,342	2,722
	$R^2$	0,606	0,830	0,864	0,819
inter particulaire	$K$	0,0186	0,0172	0,0846	0,0299
	$R^2$	0,538	0,878	0,794	0,987

### III.2.5. Etude d'équilibre

Dans le domaine de concentration utilisé, la capacité d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-goethite augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre. Quelque soit le pH de préparation du composite ou le pH d'élimination des ions phosphate, l'isotherme d'adsorption est de type L (Figure 59).

Quelques soit le pH de l'élimination, les isothermes d'adsorption des ions phosphate par le composite préparé à pH:12 peuvent être décrites par le modèle de Langmuir; alors que celles de l'élimination par le composite préparé à pH: 10 sont bien décrites par le modèle de Freundlich (Tableau 33). Les isothermes d'adsorption des ions phosphate par la calcite seule (Li et al., 2019) ou par la goethite seule (Saha et al., 2010) ont été bien décrites par le modèle de Langmuir. La diminution de la capacité maximale d'élimination avec l'augmentation du pH d'élimination est en relation avec le pH de préparation du composite. La capacité d'adsorption enregistrée à pH: 4 est deux fois plus élevée que celle enregistrée à pH: 8 dans le cas du composite préparé à pH: 10. Elle est trois fois plus élevée dans le cas du composite préparé à pH:12 (Tableau 31).

## Elimination des ions phosphate



**Figure 59:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite (dose du composite: 0,5g/L ; t : 2 h à pH : 4 ; t : 24h à pH : 8)

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 31:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite préparés

Modèle	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Langmuir	$Q_{\max}$	154,32	77,34	56,24	36,21
	$K_L$	0,0585	0,1194	0,2469	1,1347
	$R^2$	0,993	0,732	0,997	0,908
Freundlich	$R^2$	0,955	0,973	0,922	0,996
	$K_F$	18,484	27,887	14,844	13,437
	n	2,379	5,371	2,487	2,790
Temkin	$R^2$	0,988	0,926	0,85	0,994
	$K_T$	1,8943	0,2647	3,2698	1,4107
	$\Delta Q$	$1,08 \cdot 10^3$	$6,41 \cdot 10^3$	$8,67 \cdot 10^3$	$7,37 \cdot 10^3$

Les capacités maximales d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-goethite enregistrées à pH: 4, sont supérieures à celles enregistrées dans le cas de la calcite seule, de la goethite seule et d'autres composites (Tableau 32).

## Elimination des ions phosphate

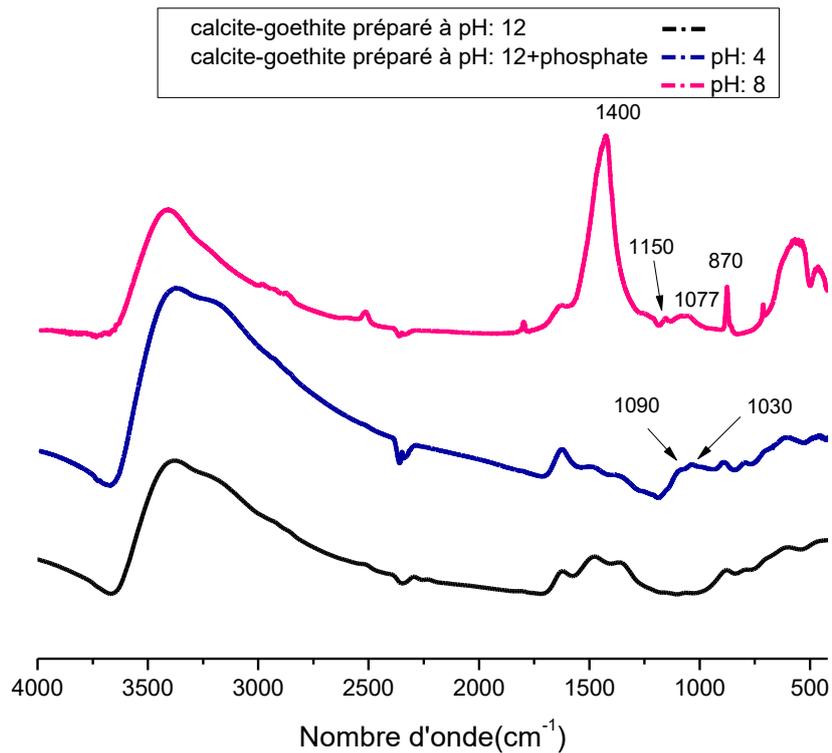
**Tableau 32:** Capacités d'adsorption des ions phosphate de quelques matériaux

Matériau	pH de l'élimination	Capacité maximale d'adsorption (mgP/g)	Référence
Calcite	6,5	40,65	Guanawan et al., 2010
	non identifié	0,197	Ugilt so et al., 2011
Goethite	7,7	10	Chitrakan et al., 2006
	7	50,5	Ajmal et al., 2018
	non identifié	24,03	Siwek et al., 2019
Composite Mg(OH) <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	7	28,4	Lin et al., 2019
(PAN/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TBAB) composite	3	8,76	Wang et al., 2021
Alginate-calcium composite	non identifié	0,12	Mahmood et al., 2015

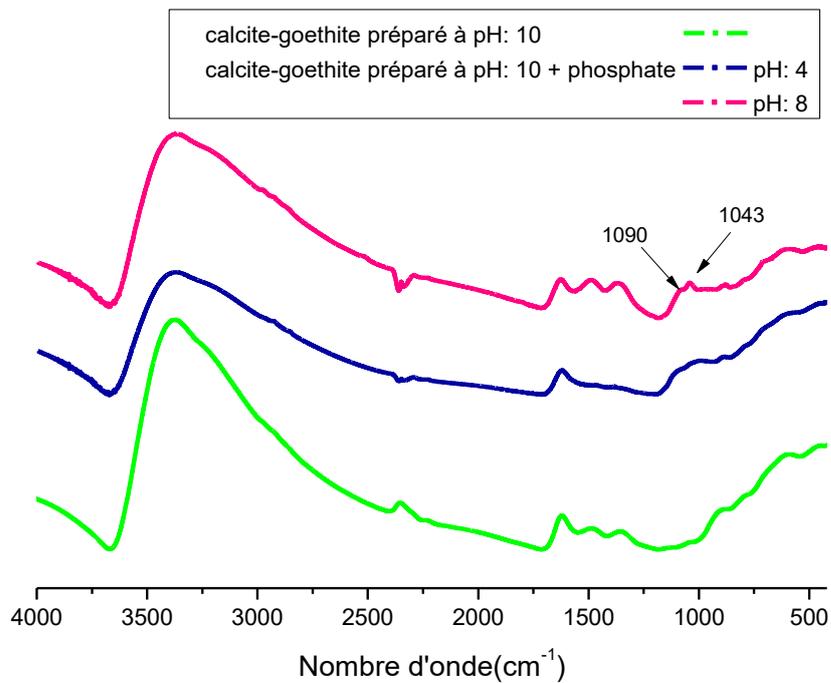
### III.2.6. Etude spectroscopique

Après fixation des ions phosphate, les spectres ATR-FTIR du composite calcite-goethite préparé à pH: 12, montrent à pH: 8, l'apparition de nouvelles bandes à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et à  $1077\text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de l'intensité de la bande observée à  $870\text{ cm}^{-1}$  (Figure 60). Elles correspondent à la symétrie  $C_{2v}$ , qui caractérise la formation d'un complexe de sphère interne bidentate. A pH: 4, les deux nouvelles bandes observées à  $1030\text{ cm}^{-1}$  et à  $1090\text{ cm}^{-1}$  montrent la formation d'un complexe de sphère interne monodentate de symétrie  $C_{3v}$ . Dans le cas du composite préparé à pH: 10, quelque soit le pH, les spectres ATR-FTIR obtenus après fixation des ions phosphate (Figure 61), montrent l'apparition de deux nouvelles bandes à  $1090\text{ cm}^{-1}$  et à  $1043\text{ cm}^{-1}$ , impliquant la formation d'un complexe de symétrie  $C_{3v}$ , qui correspond au complexe de sphère interne monodentate.

## Elimination des ions phosphate



**Figure 60:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-goethite préparé à pH: 12 après fixation des ions phosphate



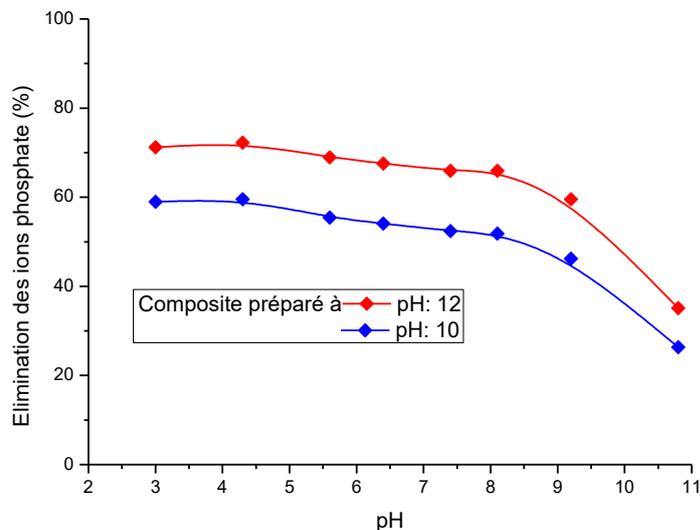
**Figure 61:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-goethite préparé à pH: 10 après fixation des ions phosphate

### III.3. Elimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite

Les essais d'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite ont été réalisés de la même manière que ceux de l'élimination des ions phosphate par les HDLs.

#### III.3.1. Effet du pH

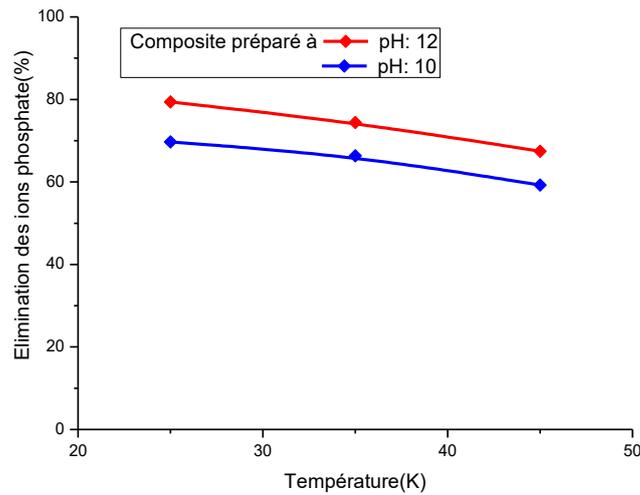
L'efficacité des composites calcite-hematite préparés pour l'élimination des ions phosphate est maximale à pH acide ( $3 < \text{pH} < 4,5$ ) (Figure 62). A  $\text{pH} > 4,5$ , le taux d'élimination diminue progressivement mais reste significatif à  $\text{pH} < 8$ , suggérant l'intervention de la calcite en même temps que l'hématite dans la fixation des ions phosphate. L'élimination des ions phosphate par l'hématite a été favorable à  $\text{pH} < 6$  (Benafqir et al., 2019; Liu et al (2021), et à  $\text{pH} < 5$  (Boukemara et al., 2014). A  $\text{pH} > 8$ , la diminution des sites de surface protonés des composites, justifie la diminution rapide de l'élimination. Le pH de préparation du composite a un effet sur le taux d'élimination des ions phosphate mais n'a pas d'effet sur l'évolution de leur élimination en fonction du pH.



**Figure 62:** Effet du pH sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L; t: 1h)

#### III.3.2. Effet de la température

Dans le cas des deux composites préparés, l'augmentation de la température de 25°C à 45°C, implique une diminution de 10% dans le taux d'élimination des ions phosphate (Figure 63).



**Figure 63:** Effet de la température sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés (dose du composite: 0,5g/L, t: 2h, pH: 4)

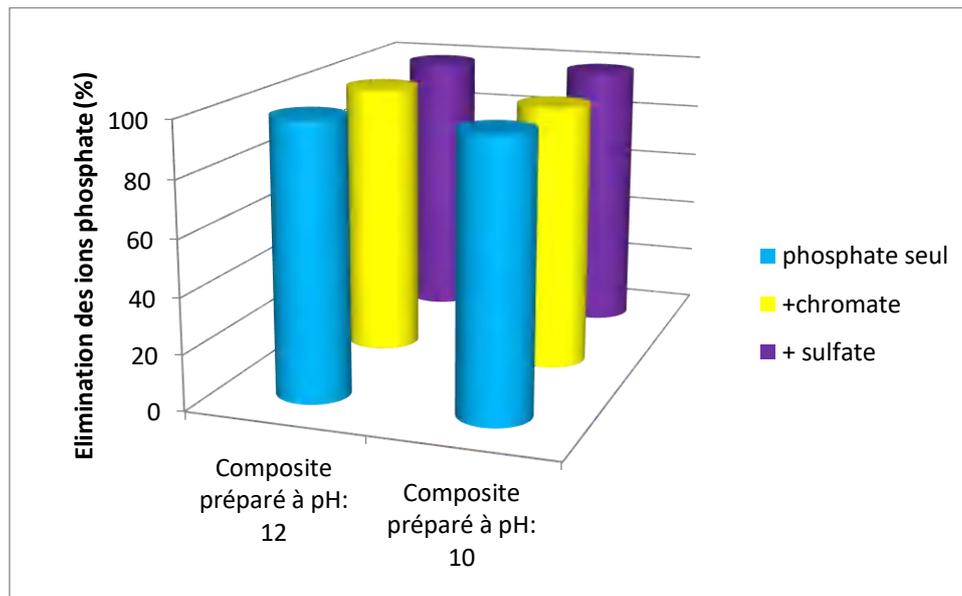
Selon les valeurs calculées de  $\Delta G$ , le processus d'élimination des ions phosphates par les composites préparés est spontané. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  calculées confirment un processus exothermique, qui peut impliquer une interaction électrostatique des ions phosphate avec les composites préparés (Tableau 33).

**Tableau 33:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

Composite	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (Kj.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
Pr éparé à pH: 12	-24,446	-0,064	-5,059	-4,506	-3,755
préparé à pH: 10	-145,960	-0,427	-17,798	-15,574	-9,150

### III.3.3. Effet des ions compétiteurs

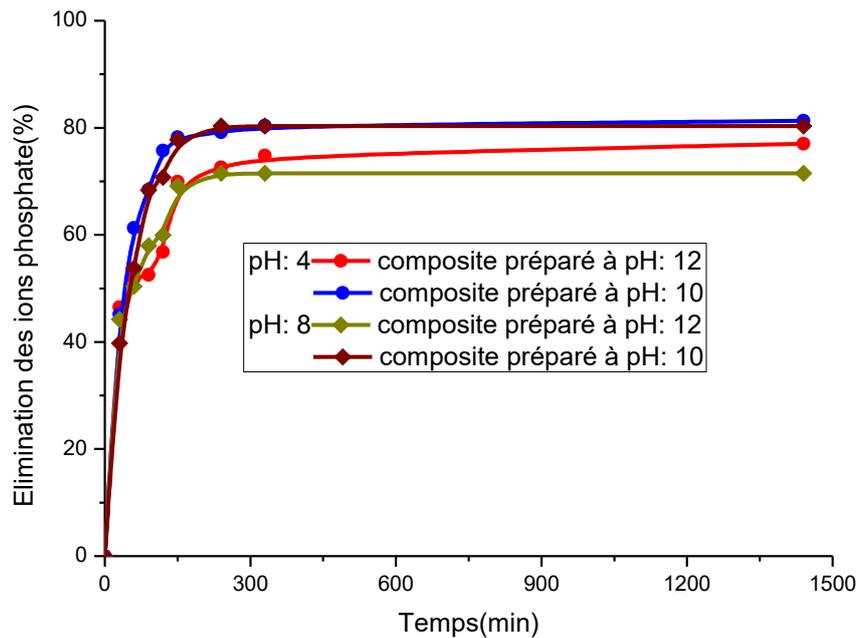
En présence des ions sulfate, une amélioration de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés est enregistrée (Figure 64). Une diminution de l'élimination des ions phosphate par l'hématite seule a été observée en présence des ions sulfate (Boukemara et al., 2014). Par conséquent, l'amélioration de l'élimination observée est en relation avec l'interaction avec la calcite. La présence des ions chromate n'a aucun effet.



**Figure 64:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite (dose du composite: 0,5g/L;  $C_{\text{phosphate}}$ : 5 mg/L;  $C_{\text{ions}}$ :5 mg/L ; pH :4; t: 24h)

### III.3.4. Etude cinétique

L'élimination des ions phosphate par les composites calcites-hematite préparés est caractérisée par une cinétique lente aussi bien à pH: 4 qu'à pH: 8. Un temps d'équilibre de 300 min est enregistré dans tous les cas (Figure 65). Il peut indiquer que l'interaction des espèces de phosphate avec la surface des composites n'est pas électrostatique. Des temps d'équilibres plus courts ont été enregistrés dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'hématite seule (Boukemara et al., 2014, Benafqir et al., 2019) ou par la calcite seule (Karageorgiou et al., 2007). Le pH de préparation du composite n'a aucun effet sur la cinétique l'élimination des ions phosphate.



**Figure 65:** Cinétiques de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L)

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués aux données expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés, sont résumés dans les Tableaux 34 et 35. D'après les coefficients de corrélation calculés ( $R^2$ ), les cinétiques de fixation des ions phosphate à pH: 4 et à pH: 8 suivent les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo-second ordre > pseudo-premier ordre > diffusion intra particulaire ~ diffusion inter particulaire > Elovich. Il a été aussi montré que la cinétique de fixation des ions phosphate par la calcite ou par l'hématite suit le modèle du deuxième ordre (Liu et al., 2012, Benafqir et al., 2019). Dans la présente étude, les constantes de vitesse calculées par l'équation du modèle pseudo deuxième ordre sont faibles, confirmant que la cinétique d'élimination est lente quel que soit le pH d'élimination ou le pH de préparation du composite.

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 34:** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés

Modèle cinétique	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Pseudo premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	4,26	6,56	4,62	8,47
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0079	0,0198	0,0248	0,0213
	$R^2$	0,980	0,985	0,925	0,955
Pseudo deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	8,78	8,21	7,39	9,02
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,0052	0,0126	0,0133	0,0033
	$R^2$	0,999	0,999	0,998	0,995
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	32,04	2,98	46,43	0,682
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	1,215	0,775	1,366	0,558
	$R^2$	0,904	0,957	0,921	0,622

**Tableau 35:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés

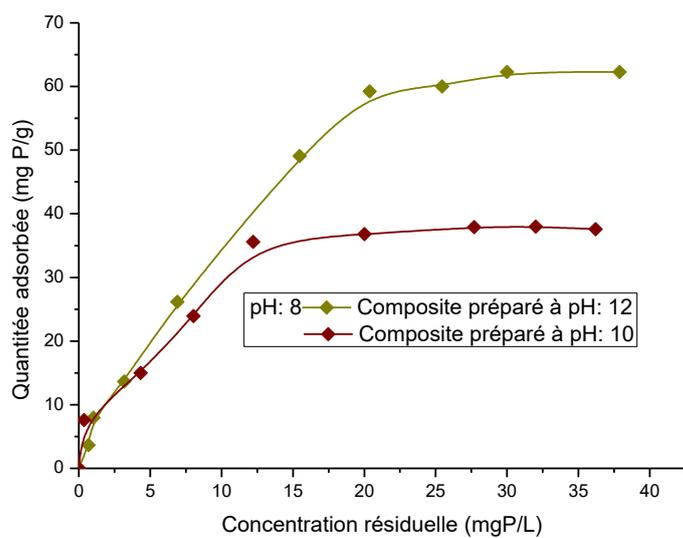
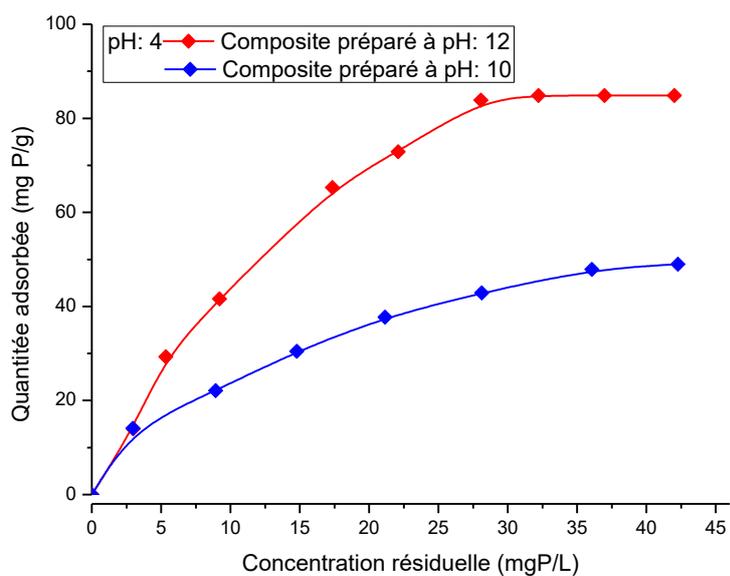
Modèle de diffusion	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
intra particulaire	$K$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,2169	0,3165	0,2942	0,562
	$C$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	4,266	3,651	2,684	1,039
	$R^2$	0,862	0,927	0,964	0,960
inter particulaire	$K$	0,0206	0,0397	0,0496	0,1090
	$R^2$	0,995	0,985	0,925	0,848

### III.3.5. Etude d'équilibre

Dans le domaine de concentration utilisé, et dans tous les cas, la capacité d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés augmente avec l'augmentation de leur concentration à l'équilibre jusqu'à atteindre la saturation (Figure 66). Quelque soit le pH d'élimination des ions phosphate ou le pH de préparation des composites, les isothermes obtenues sont de type L. Le même type d'isotherme a été aussi observé dans le cas de l'élimination des ions phosphate par l'hématite (Boukemara et al., 2014).

Selon les valeurs des coefficients de corrélation des modèles appliqués aux données expérimentales, les isothermes d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés suivent les modèles de Langmuir et de Freundlich (Tableau 36). Le modèle de Langmuir a bien décrit aussi l'isotherme d'adsorption des ions phosphate par la calcite (Gunawan et al., 2010) et par l'hématite (Wang et al., 2021). Le modèle de Freundlich a été bien adapté pour décrire l'adsorption des ions phosphate par l'hématite (Liu et al., 2021; Boukemara et al., 2014). La capacité maximale d'adsorption des ions phosphate calculée par l'équation de Langmuir la plus élevée est celle obtenue à pH: 4 (137 mg/g) dans le cas du composite préparé à pH: 12. Malgré que la surface spécifique de ce composite (37,30 m<sup>2</sup>/g) est inférieure à celle du composite préparé à pH: 10 (47,62 m<sup>2</sup>/g), son efficacité d'élimination des ions phosphate est plus importante, ce qui peut suggérer une interaction chimique.

Les capacités d'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hematite préparés dans la présente étude sont supérieures à celles obtenues dans le cas de la calcite seule (Tableau 32) ou de l'hématite seule (Tableau 37).



**Figure 66:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hématite (dose du composite: 0,5g/L, t: 24h)

## Elimination des ions phosphate

**Tableau 36:** Paramètres des isothermes de l'adsorption des ions phosphate par les composites calcite-hématite préparés

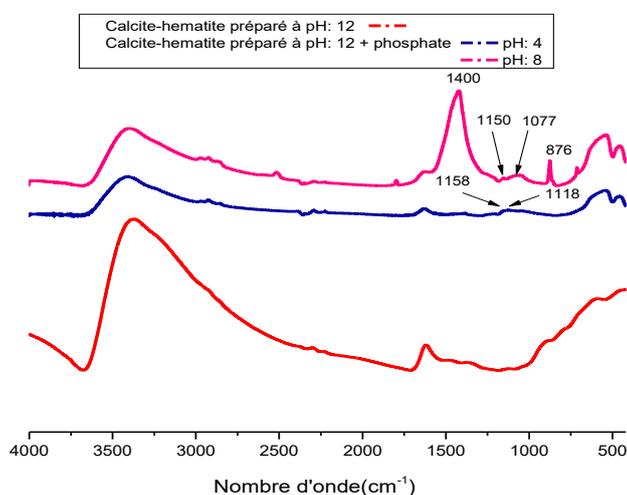
Modèle	Paramètres	pH: 4		pH: 8	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Langmuir	$Q_{max}$	137,55	51,41	63,21	31,91
	$K_L$	0,0500	0,2119	0,1329	0,8452
	$R^2$	0,995	0,943	0,942	0,886
Freundlich	$K_F$	11,494	8,066	7,582	10,793
	n	1,716	2,030	1,580	2,647
	$R^2$	0,977	0,990	0,976	0,935
Temkin	$K_T$	2,2281	0,7292	1,0017	0,8530
	$\Delta Q$	10656,733	9023,530	8652, 7917	6068,569
	$R^2$	0,986	0,951	0,934	0,864

**Tableau 37:** Capacités d'adsorption des ions phosphate par l'hématite

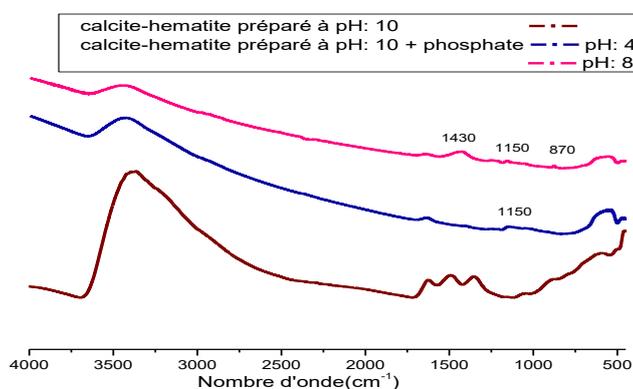
pH de l'élimination	Capacité maximale (mgP/g)	Référence
4	5,58	Xu et al., 2017
5	8	Boukemara et al., 2014
5	0,612	Benafqir et al., 2018
3	8,76	(Wang et al., 2021).
4,5	3,26	Yan et al., 2022

### III.3.6. Etude spectroscopique

Les spectres ATR-FTIR des composites calcite-hematite après fixation des ions phosphate, montrent l'apparition de nouvelles bandes à  $878\text{cm}^{-1}$ ,  $1077\text{cm}^{-1}$  et à  $1150\text{cm}^{-1}$  à pH: 8 et à  $1118\text{cm}^{-1}$  et à  $1150\text{cm}^{-1}$  à pH: 4 (Figure 67, 68). L'intensité des nouvelles bandes observées dans le cas du composite préparé à pH :10, est faible. La présence de la bande  $1150\text{cm}^{-1}$  dans tous les spectres, suggère la formation d'un complexe de sphère interne bidentate de symétrie  $C_{2v}$ . Cependant, à pH :4, il peut s'agir aussi d'un complexe de sphère externe de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Il a été montré que les ions phosphate forment avec l'hématite un complexe de pontage dans le domaine de pH: 3,5-7. Alors qu'à pH: 8,5-9, la possibilité de formation d'un complexe mononucléaire monodenté est probable (Elzinga et al., 2007).



**Figure 67:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-hematite préparé à pH: 12 après fixation des ions phosphate



**Figure 68:** Spectres ATR-FTIR du composite calcite-hematite préparé à pH: 10 après fixation des ions phosphate

### Conclusion

L'élimination des ions phosphate par les HDLs préparés est importante dans un large domaine de pH (pH: 3-9). Le pH de préparation des HDLs, a un effet significatif aussi bien sur la capacité l'élimination des ions phosphate que sur la cinétique d'élimination. A pH acide, l'élimination des ions phosphate par les HDLs non calcinés est trois fois plus rapide que l'élimination par les HDLs calcinés. La capacité d'élimination maximale enregistrée dans le cas de l'HDL préparé à pH: 12 (102,88 mgP/g) est deux fois plus élevée que celle enregistrée dans le cas de l'HDL préparé à pH: 10 (53,24 mgP/g). L'interaction des ions phosphate avec les HDLs Mg-Fe préparés ne dépend ni du pH de préparation ni de la calcination; quelque soit les conditions de préparations des HDLs, la formation d'un complexe monodentate est probable.

L'efficacité d'élimination des ions phosphate par les composites calcite-goethite est importante à pH<10. Le pH de la préparation des composites a un effet sur la capacité d'élimination. La capacité d'adsorption maximale du composite préparé à pH: 12 (154,32 mgP/g) est deux fois supérieure à celle du composite préparé à pH: 10 (77,33 Pmg/g). Le pH de préparation des composites a un effet sur le mécanisme de fixation des ions phosphate

L'élimination des ions phosphate par les composites calcite-hematite est maximale à pH<8. La capacité d'adsorption maximale (137,55 mgP/g) est obtenue à pH: 4, dans le cas du composite préparé à pH: 12. Les ions phosphates forment avec les composites calcite-hematite un complexe bidentate.

**Chapitre IV**  
**Elimination des ions Cr(VI) par les**  
**matériaux préparés**

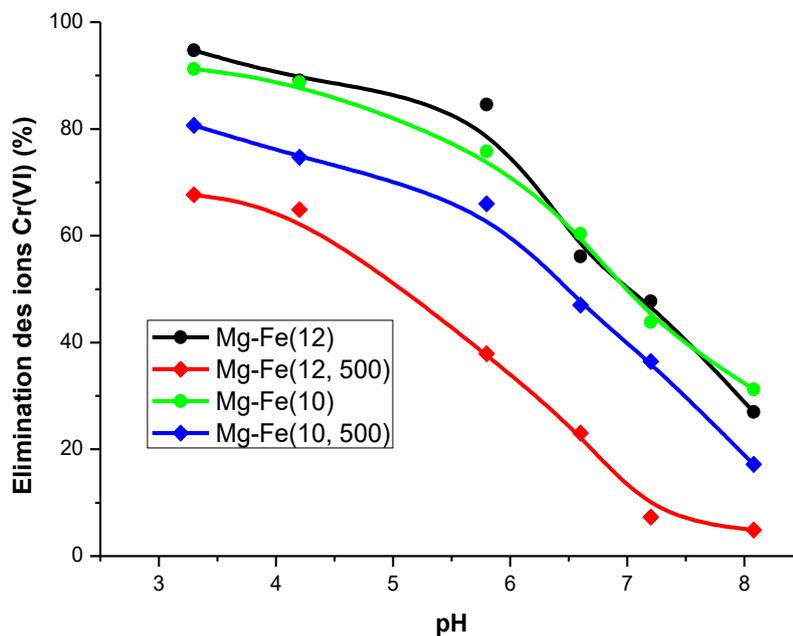
### IV.1. Elimination des ions Cr(VI) par les hydroxydes doubles lamellaires

Les essais d'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs préparés ont été réalisés de la même manière que ceux des ions phosphate. Les effets des mêmes paramètres ont été étudiés.

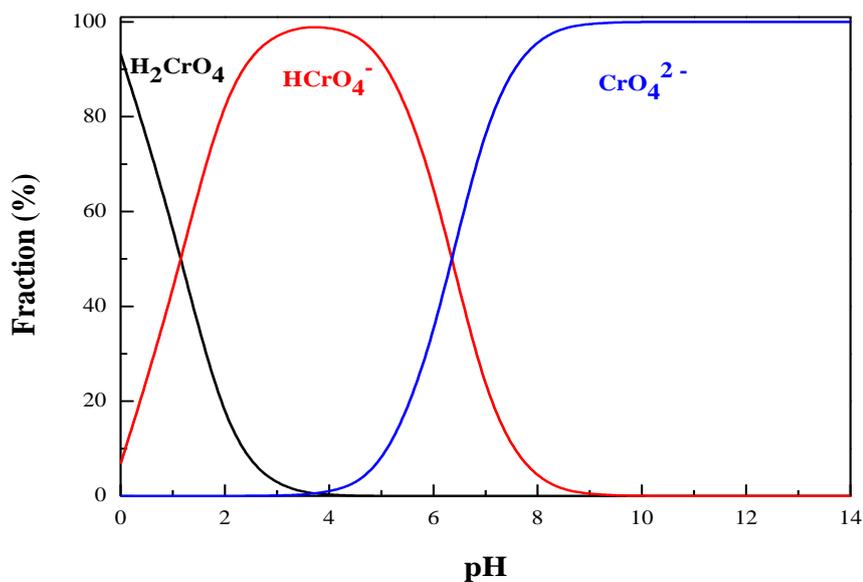
Les ions Cr(VI) ont été dosés par la méthode au diphénylcarbazine. En solution légèrement acide, les ions chrome (VI) oxydent la diphényl carbazine ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) en diphényl carbazone ( $C_{13}H_{12}N_4O$ ) et sont donc simultanément réduits en ions chrome (III). La forme énolique de la carbazone réagit avec les ions chrome (III) pour former un complexe coloré susceptible d'un dosage spectrophotométrique (UV-visible) à 540 nm. Une droite d'étalonnage a été préalablement établie (Annexe 7).

#### IV.1.1. Effet du pH

Le taux d'élimination des ions Cr(VI) par les hydroxydes doubles lamellaires Mg-Fe préparés est maximal à pH très acide (Figure 69). Dans tous les cas, l'élimination des ions Cr(VI) diminue avec l'augmentation du pH. A pH: 8, un taux d'élimination inférieur à 40 % est enregistré dans le cas des HDLs non calcinés, et un taux d'élimination inférieur à 20 % est enregistré dans le cas des HDLs calcinés. L'évolution de l'élimination des ions Cr(VI) en fonction du pH, montre l'importance de leur spéciation par rapport à l'évolution de la charge de surface des hydroxydes. Les ions Cr(VI) sont plus facilement éliminés quand ils sont sous la forme mono protonée ( $HCrO_4^-$ ) qui prédomine à  $pH < 6$  (Figure 70). La même évolution de l'élimination en fonction du pH a été observée dans le cas des HDLs Ni-Al (2:1) (Abo El-Reesh et al., 2020) et Mg-Al (2:1) (Khitous et al., 2016). Cependant, une élimination favorable à des pHs plus élevés a été obtenue dans le cas de l'HDL Fe-Al (2:1) (He et al., 2017). Elle a été justifiée par la réduction des ions Cr(VI) en Cr(III), ce qui ne peut être le cas des HDLs Mg-Fe préparés dans la présente étude.



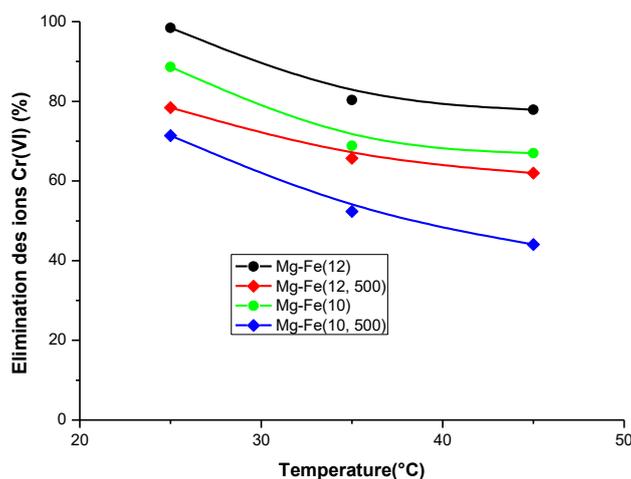
**Figure 69:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDL(s) Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5g/L,  $C_0$ : 5mg/L, t: 1h)



**Figure 70:** Diagramme de spéciation des ions Cr(VI) en solution aqueuse

### IV.1.2. Effet de la température

L'élimination des ions Cr(VI) par les HDL(s) Mg-Fe préparés diminue avec l'augmentation de la température (Figure 71). L'augmentation de la température jusqu'à 45°C, implique une diminution de 20 % du taux de l'élimination dans le cas des HDLs Mg-Fe (12), Mg-Fe(10) et Mg-Fe (12, 500), et de 30 % dans le cas de l'HDL Mg-Fe (10, 500).



**Figure 71:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDL Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5g/L; t:2h; pH: 4,25)

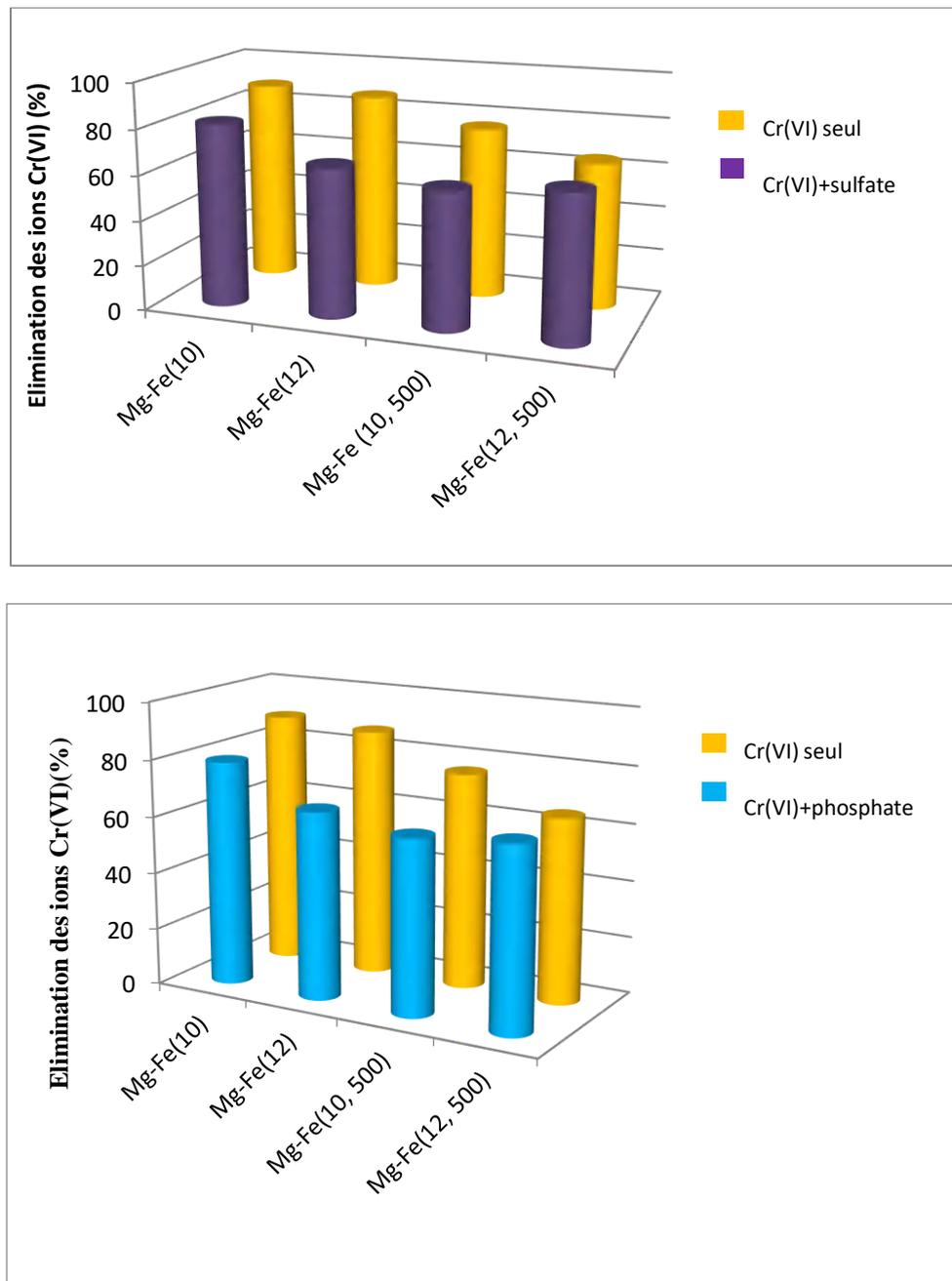
Les valeurs des paramètres thermodynamique calculées à partir du tracé des droites  $\ln K = f(1/T,)$  sont résumés dans le Tableau 38. Ils montrent que le processus d'élimination est spontané et exothermique.

**Tableau 38:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

HDL	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (j.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
Mg-Fe(12)	-113,935	-5,082	-3,922	-3,603	-3,333
Mg-Fe (12, 500)	-276,340	-1,195	-1,820	-1,662	-1,590
Mg-Fe (10)	-66,840	-3,010	-5,086	-2,032	-1,990
Mg-Fe (10, 500)	-45,617	-2,113	-2,666	-0,239	+0,629

## IV.1.3. Effet des ions compétiteurs

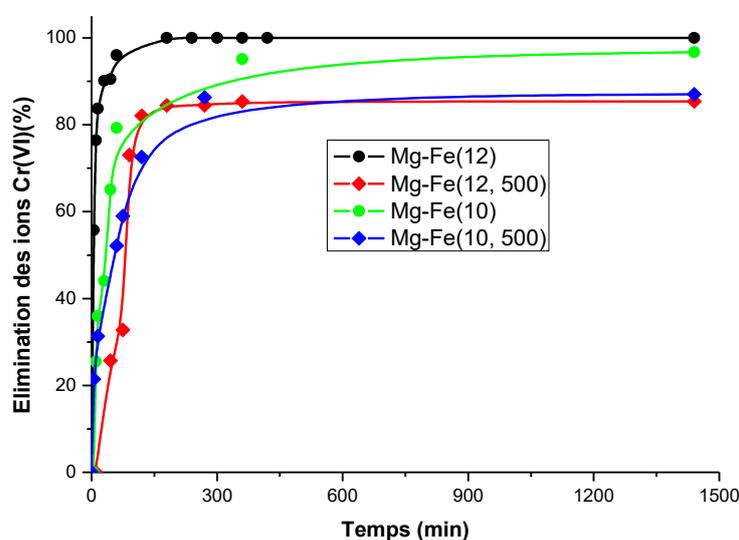
L'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs préparés en présence des ions phosphate ou des ions sulfate diminue (Figure 72). L'effet compétiteur des ions sulfate dans l'adsorption des ions Cr(VI) a été aussi observé dans le cas de l'HDL Ni-Fe (2:1) (Abo El-Reesh et al., 2020).



**Figure 72:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparées (dose de l'HDL: 0,5g/L,  $C_{Cr(VI)}$ : 5 mg/L;  $C_{ions}$ : 5 mg/L; t: 24h ; pH: 4,25)

### IV.1.4. Etude cinétique

Dans tous les cas, le processus de fixation des ions Cr(VI) par les HDL(s) Mg-Fe préparés est lent (Figure 73). Le temps d'équilibre le plus court (180 min) est enregistré dans le cas de l'HDL non calciné préparé à pH: 12 (Mg-Fe (12)). Le pH de préparation paraît avoir un effet significatif. Les temps d'équilibre obtenus dans le cas de l'HDL préparé à pH: 10 dépasse 300 min. Dans une étude réalisée sur l'élimination des ions Cr(VI) par l'HDL Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10, un temps d'équilibre de 120 min a été enregistré à pH: 6 (Das et al., 2004).



**Figure 73:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5 g/L;  $C_0$ : 5mg/L; pH: 4,25)

Les cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe suivent les modèles cinétiques utilisés selon l'ordre: pseudo-deuxième ordre > diffusion intra-particulaire > diffusion inter-particulaire > pseudo-premier ordre > Elovich (Tableaux 39, 40). Les capacités d'adsorption calculées par l'équation du modèle de pseudo-deuxième ordre coïncident bien avec les capacités expérimentales, confirmant l'adéquation de ce modèle. Les constantes de vitesse calculées par l'équation de ce modèle sont plus élevées dans le cas des HDLs préparés à pH: 12, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle du deuxième ordre a été aussi appliqué avec succès à l'élimination des ions Cr(VI) à pH: 6 par l'HDL Mg-Al-Fe préparé à pH: 5 (Zhang et al., 2014), par l'HDL Mg-Al (2:1) préparé à pH: 10 (Khitous et al., 2016) et par l'HDL Mg-Al-diethyldithiocarbamate (Zhang et a., 2020). Les valeurs des coefficients de corrélation

## Elimination des ions Cr(VI)

calculées par l'équation du modèle de diffusion intra-particulaire, montrent l'intervention de l'adsorption physique. Par conséquent, le mécanisme d'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés est complexe. Il peut s'agir d'une combinaison d'adsorption chimique et d'adsorption physique.

**Tableau 39:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

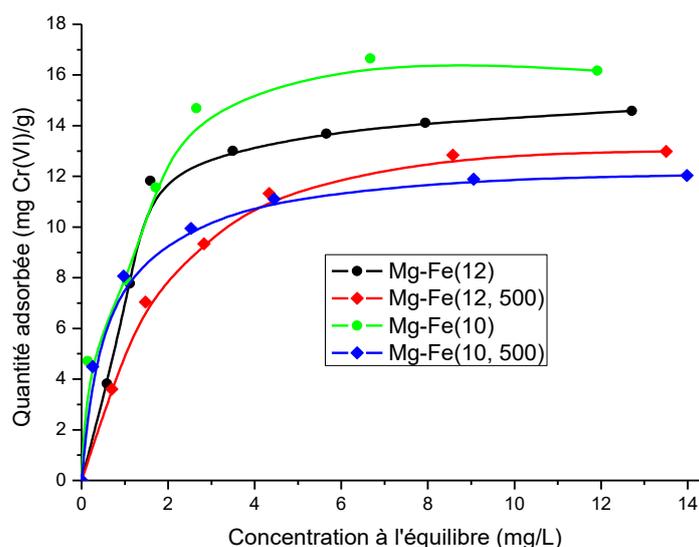
Modèle cinétique	Paramètres	HDL			
		Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
Pseudo premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	5,14	7,74	6,97	8,57
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,044	0,0189	0,0109	0,0169
	$R^2$	0,824	0,896	0,963	0,985
Pseudo deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	9,57	8,89	9,85	8,87
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,006	0,008	0,004	0,004
	$R^2$	0,992	0,998	0,999	0,999
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	69,57	33,75	1,54	1,44
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	0,875	1,061	0,671	0,755
	$R^2$	0,819	0,537	0,816	0,897

**Tableau 40:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions phosphate par les HDLs Mg-Fe

Modèle de diffusion	Paramètres	HDL			
		Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
intra particulaire	$K$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,374	0,041	1,300	0,471
	$C$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	6,716	7,763	2,154	1,459
	$R^2$	0,879	0,993	0,945	0,956
inter particulaire	$K$	0,0886	0,0397	0,0219	0,0219
	$R^2$	0,886	0,896	0,915	0,915

### IV.1.5. Etude d'équilibre

Les isothermes expérimentales de l'adsorption des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés sont de type L (Figure 74). Elles montrent une diminution progressive des sites d'adsorption jusqu'à saturation. La même évolution a été aussi observée dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par l'HDL Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9 (Garcia-Sosa et al., 2015), et par les HDL(s) Mg-Al-Fe préparés avec différents rapport molaires (Zhang et al., 2014).



**Figure 74:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés (dose de l'HDL: 0,5g/L, t: 24h, pH: 4,25)

Les valeurs des coefficients de corrélation (Tableau 41), révèlent que les isothermes d'adsorption des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe peuvent être décrites par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir > Temkin > Freundlich. L'adéquation de l'équation de Langmuir suggère que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation. Dans les études faites sur l'adsorption des ions Cr(VI) sur différents HDLs, il a été montré que l'isotherme d'adsorption peut suivre le modèle de Langmuir (Leite et al., 2019; Das et al., 2004), ou le modèle de Freundlich (Garcia-Sosa et al., 2015; Zhang et al., 2020), ou les deux (Zhang et al., 2014). Dans la présente étude, les capacités d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir, montrent que les HDLs non calcinés sont

## Élimination des ions Cr(VI)

plus efficaces que les HDLs calcinés pour l'élimination des ions Cr(VI). L'effet du pH de préparation est significatif dans le cas des HDLs calcinés. Une capacité maximale de 24 mg/g est obtenue dans le cas des deux HDLs non calcinés. Cependant, dans le cas des HDLs calcinés, la capacité d'élimination diminue de 17 mg/g dans le cas de l'HDL préparé à pH: 12 à 12 mg/g dans le cas de l'HDL préparé à pH: 10. Les capacités d'élimination des ions Cr(VI) enregistrées dans la présente étude sont supérieures à celles obtenues dans le cas de l'utilisation des HDLs Mg-Fe avec d'autres conditions de préparation. Une capacité d'élimination de 5,57 mg/g a été obtenue dans le cas de l'HDL Mg-Fe (2:1) préparé à pH: 10 (Das et al., 2004), et une capacité de 6,2 mg/g a été obtenue dans le cas de l'HDL Mg-Fe (3:1) préparé à pH: 9 (Gracia-Sosa et al., 2015).

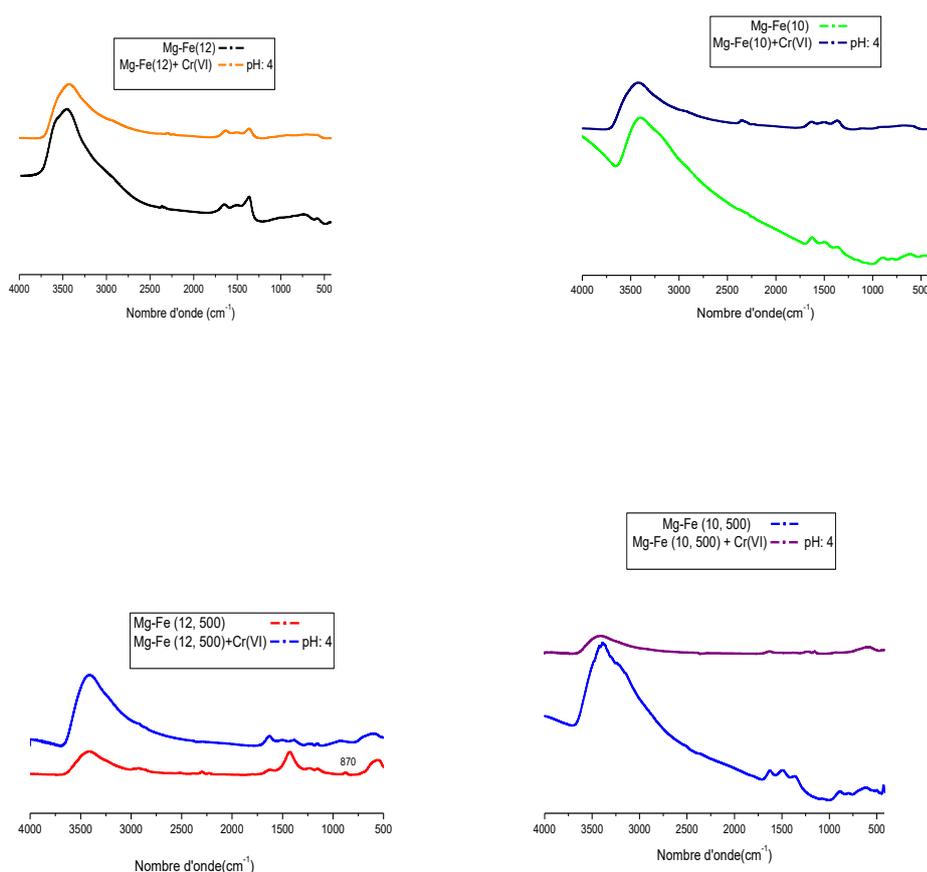
**Tableau 41:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés

Modèle	Paramètres	HDL			
		Mg-Fe (12)	Mg-Fe (12, 500)	Mg-Fe (10)	Mg-Fe (10, 500)
Langmuir	$Q_{max}$	23,42	17,65	24,19	12,05
	$K_L$	0,365	0,379	0,485	2,316
	$R^2$	0,900	0,982	0,942	0,996
Freundlich	$K_F$	9,164	5,255	8,953	7,197
	$n$	4,699	2,385	3,153	4,140
	$R^2$	0,665	0,848	0,924	0,884
Temkin	$K_T$	29,520	56,525	25,287	5,477
	$\Delta Q$	18446,291	22627,966	17083,782	9048,524
	$R^2$	0,882	0,953	0,908	0,944

### IV.1.6. Etude spectroscopique

L'ion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) à l'état libre appartient au groupe ponctuel moléculaire de symétrie tétraédrique (Td). Son spectre ATR-FTIR montre que la vibration asymétrique  $\nu_3$  se caractérise par deux bandes à  $880\text{ cm}^{-1}$  et  $848\text{ cm}^{-1}$ . L'ion  $\text{HCrO}_4^-$  a une symétrie  $\text{C}_{3v}$ , les vibrations symétrique et asymétrique se caractérisent par deux bandes à  $898\text{ cm}^{-1}$  et à  $950\text{ cm}^{-1}$ . L'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) possède une symétrie  $\text{C}_{3v}$ , les bandes des vibrations sont observées à  $950$ ,  $882$  et  $772\text{ cm}^{-1}$  (Ramsey et al., 2001; Huang et al., 2016; Hoffmann et al., 2001; Hsia et al., 1993).

Après fixation des ions Cr(VI), aucune nouvelle bande n'a pu être détectée dans les spectres des HDLs préparés (Figures 75). Le chevauchement avec les bandes des HDLs bruts ne permet pas de déterminer la symétrie des complexes formés.



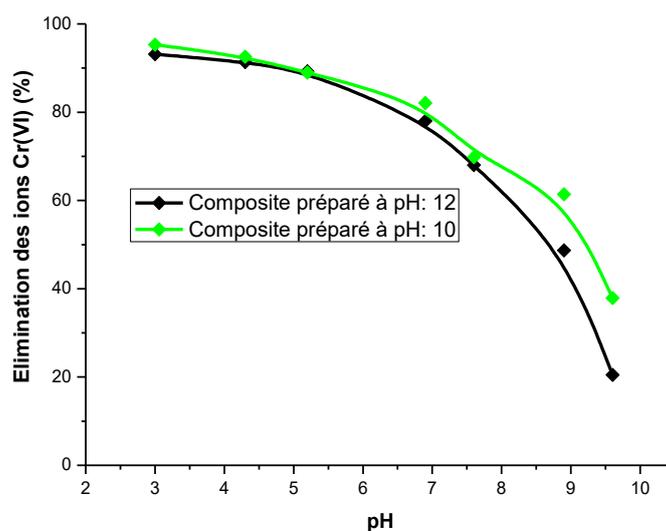
**Figure 75:** Spectres ATR-FTIR des HDLs Mg-Fe après fixation des ions Cr(VI)

### IV.2. Elimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

Les essais d'élimination ont été réalisés de la même manière que les essais précédents.

#### IV.2.1. Effet du pH

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés en fonction du pH (Figure 76) diminue quand le pH augmente. Le taux d'élimination maximal est obtenu à pH très acide. Malgré que la surface des composites est chargée positivement à  $\text{pH} < 8$ , l'interaction des ions Cr(VI) diminue rapidement avec l'augmentation du pH dans ce domaine de pH. Le comportement des ions Cr(VI) vis-à-vis du composite calcite-goethite est comparable à celui enregistré dans le cas de la calcite seule (Tang et al., 2007; Saslow et al., 2019), et de la goethite seule (Kar and Equeenuddin, 2019; Ugbe et al., 2018; Nguyen et al., 2017). Dans les deux cas, l'adsorption maximale des ions Cr(VI) a été enregistrée à pH très acide.



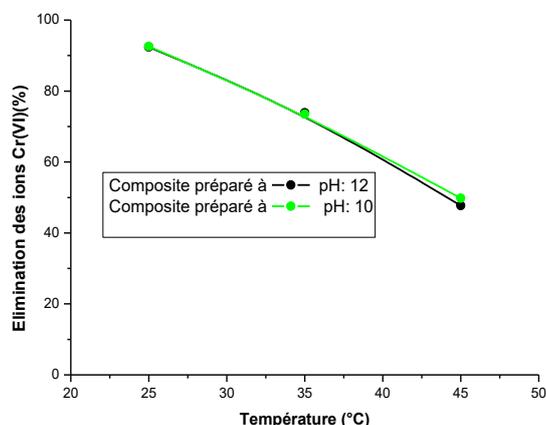
**Figure 76:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L; t: 1h)

#### IV.2.2. Effet de la température

L'augmentation de la température implique une diminution importante du taux d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite. Le rendement d'élimination diminue de 40% quand la température est élevée à 45°C quelque soit le pH de la préparation du composite (Figure 77). Le comportement du composite est différent de

## Elimination des ions Cr(VI)

celui de la goethite ou de la calcite. Le caractère endothermique a été enregistré dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par la calcite seule (Granados-Correa et al., 2013), et par la goethite seule (Kar and Equeenuddin, 2019).



**Figure 77:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés (dose du composite: 0,5g/L; t: 2h; pH: 4)

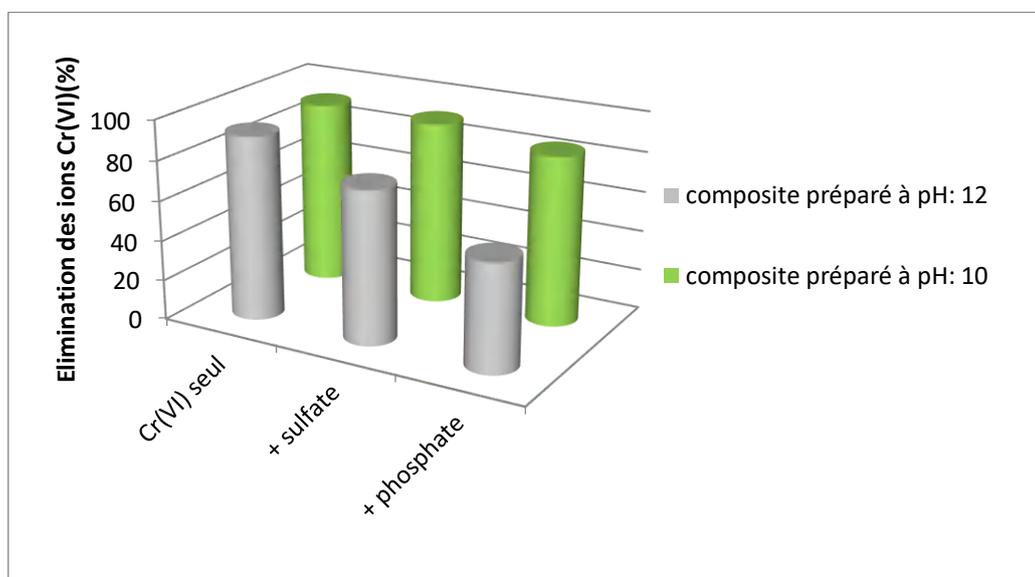
Selon les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) (Tableau 42), le processus d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés devient moins spontané à des températures élevées. Les valeurs calculées de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) sont faibles, témoignant d'une adsorption physique. Généralement, pour des valeurs inférieures à  $84 \text{ kJ.mol}^{-1}$  l'adsorption est considérée physique (Debnath et al., 2019). Les variations faibles de l'entropie ( $\Delta S$ ) montrent la diminution modérée du caractère aléatoire pendant l'adsorption des ions Cr(VI) par le composites calcite-goethite.

**Tableau 42:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

Composite	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (Kj.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
préparé à pH: 12	-12,296	-0,322	-6,197	-2,660	0,240
préparé à pH: 10	-12,038	-0,315	-6,265	-2,610	0,020

### IV.2.3. Effet des ions compétiteurs

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés, diminue en présence des ions sulfate ou des ions phosphate (Figure 78). La diminution est plus importante dans le cas où le composite est préparé à pH: 12. La compétition des ions phosphate et des ions sulfate pour les sites d'adsorption des ions Cr(VI) a été enregistrée dans le cas de différents composites (Ha et al., 2016; Thathsara et al., 2019; Xiao et al., 2018 ; Thathsara et al., 2019). Généralement, pour la même charge des ions compétiteurs, la concurrence pour les sites actifs et l'effet électrostatique auront une influence mutuelle négative sur l'interaction des ions avec les oxydes de métaux (Bouhouf et al., 2017).

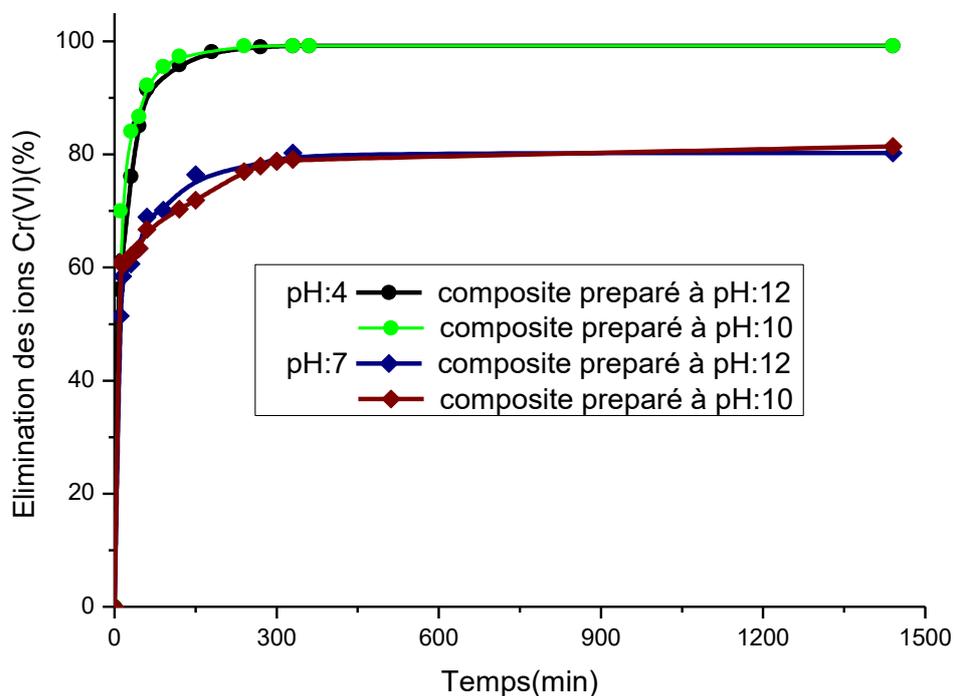


**Figure 78:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

(dose du composite: 0,5g/L,  $C_{Cr(VI)}$ : 5 mg/L;  $C_{ions}$ : 5 mg/L; pH :4; t: 24h)

### IV.2.4. Etude cinétique

La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés est lente (Figure 79). Le pH de l'élimination a un effet significatif. L'équilibre est atteint après 150 min de contact à pH: 4. Il dépasse 300 min à pH: 7. Des cinétiques lentes ont été aussi enregistrées dans le cas de la calcite seule à pH: 6,5 (3h) (Granados-Correa et al., 2013), et de la goethite seule à pH: 4 (240 min) (Tzou et al., 2003).



**Figure 79:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L)

Selon les valeurs des coefficients de corrélation (Tableaux 43, 44), les cinétiques d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite, suivent les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo deuxième ordre > diffusion inter-particulaire > diffusion intra-particulaire ~ Elovich. Les constantes de vitesse calculées par l'équation du modèle pseudo deuxième ordre confirment que la fixation des ions Cr(VI) est plus rapide à pH: 4 par rapport à pH: 7. Quelque soit le pH de l'élimination, les capacités d'adsorption calculées à l'équilibre par l'équation du modèle de pseudo-deuxième ordre s'accordent avec les données expérimentales. Le même modèle a aussi bien décrit l'élimination des ions Cr(VI) par la goethite (Nguyen et al., 2017, Kar and Equeenuddin, 2019), et par la calcite (Granados-Correa et al., 2013; Lee et al., 2013). Le modèle de diffusion inter particulaire peut aussi décrire la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite à pH: 7, impliquant que la diminution de la vitesse d'élimination à ce pH est aussi en relation avec la diminution de la diffusion des ions Cr(VI) vers les surfaces des composites.

## Elimination des ions Cr(VI)

**Tableau 43:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

Modèle cinétique	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Pseudo premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	4,81	5,17	3,35	2,95
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0212	0,0298	0,01615	0,0079
	$R^2$	0,964	0,919	0,948	0,778
Pseudo deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	9,97	9,95	8,09	8,02
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,019	0,028	0,014	0,012
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$1,62 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^2$
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	1,117	1,714	1,588	1,682
	$R^2$	0,812	0,735	0,958	0,899

**Tableau 44:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite

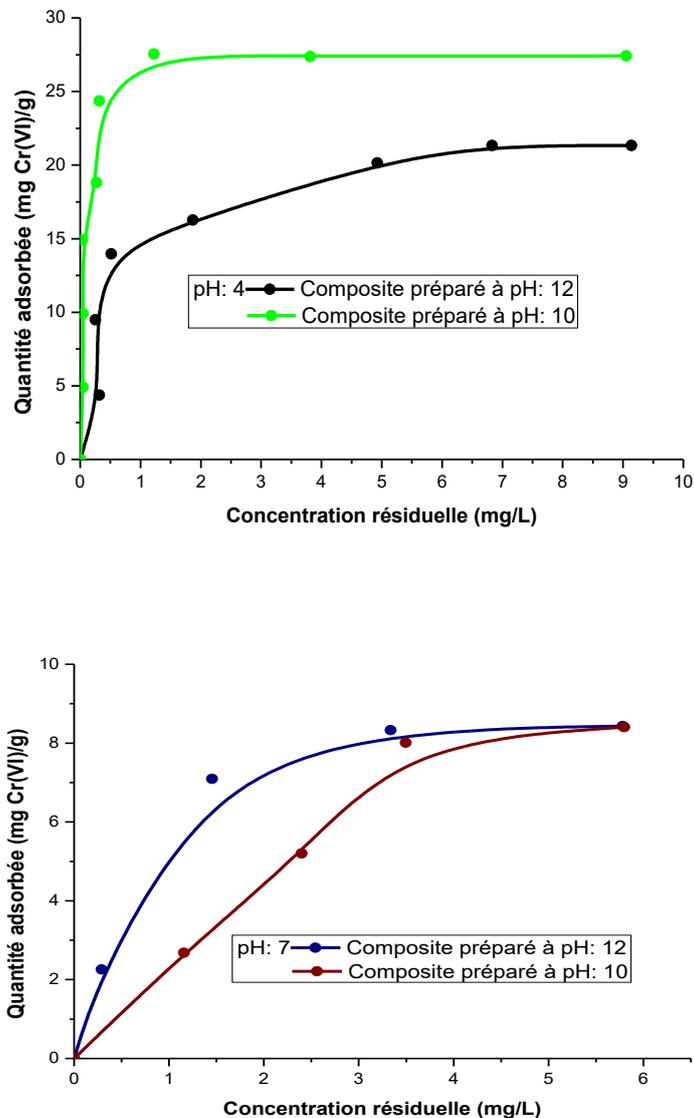
Modèle de diffusion	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
intra particulaire	$K$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,5033	0,3451	0,1065	0,1048
	$C$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	4,66	6,26	6,11	5,93
	$R^2$	0,883	0,906	0,909	0,831
inter particulaire	$K$	0,0194	0,0597	0,0198	0,0207
	$R^2$	0,932	0,919	0,998	0,989

### IV.2.5. Etude d'équilibre

Quelque soit le pH de préparation du composite calcite-goethite, les isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) à pH: 4 sont de type H, alors qu'à pH: 7, elles sont de type L (Figure 80). Dans les deux cas, elles peuvent être mieux décrites par l'équation de Langmuir (Tableau 45). L'adsorption des ions Cr(VI) par la goethite a été bien

## Élimination des ions Cr(VI)

décrite par le modèle de Langmuir (Nguyen et al., 2017; Ugbe et al., 2018; Kar and Equeenuddin, 2019), tandis que l'adsorption des ions Cr(VI) par la calcite a été bien décrite par le modèle de Freundlich à pH: 6,5 (Granados-Correa et al., 2013).



**Figure 80:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite (dose du composite: 0,5g/L, t: 24h)

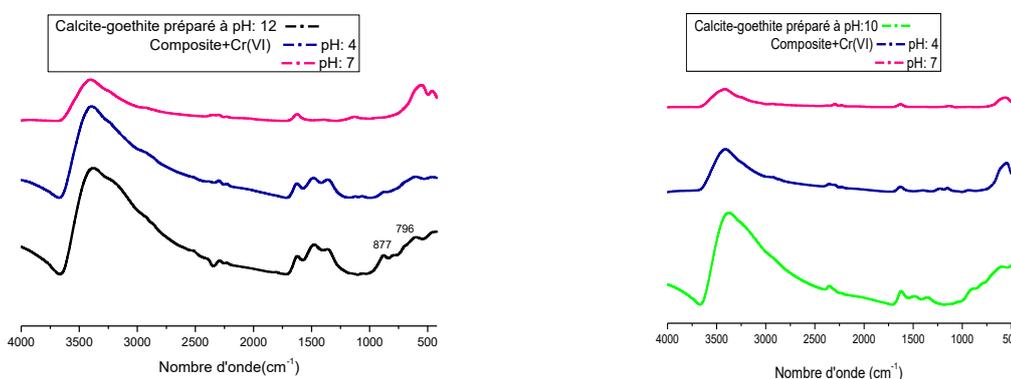
La capacité maximale d'élimination des ions Cr(VI) enregistrée (28 mg/g) est plus importante que celle de la calcite seule (Granados- correa et al., 2013), et de la goethite seule (Kar and Equeenuddin, 2019; Ugbe et al., 2018).

**Tableau 45:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite préparés

Modèle	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Langmuir	$Q_{max}$	21,50	28,08	9,19	17,73
	$K_L$	3,301	1,137	2,366	0,185
	$R^2$	0,950	0,977	0,937	0,679
Freundlich	$K_F$	9,830	22,069	6,854	3,603
	$n$	0,437	8,380	7,641	1,930
	$R^2$	0,727	0,970	0,776	0,510
Temkin	$K_T$	82.188	521,709	1,725	2.1893
	$\Delta Q$	$1,51 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^4$
	$R^2$	0,971	0,729	0,776	0,547

### IV.2.6. Etude spectroscopique

Dans les spectres ATR-FTIR des composite calcite-goethite préparés obtenus après fixation des ions chromate (Figure 81), les bandes caractéristiques des espèces du Cr(VI) ne peuvent être détectées à cause du chevauchement avec les bandes de la goethite.



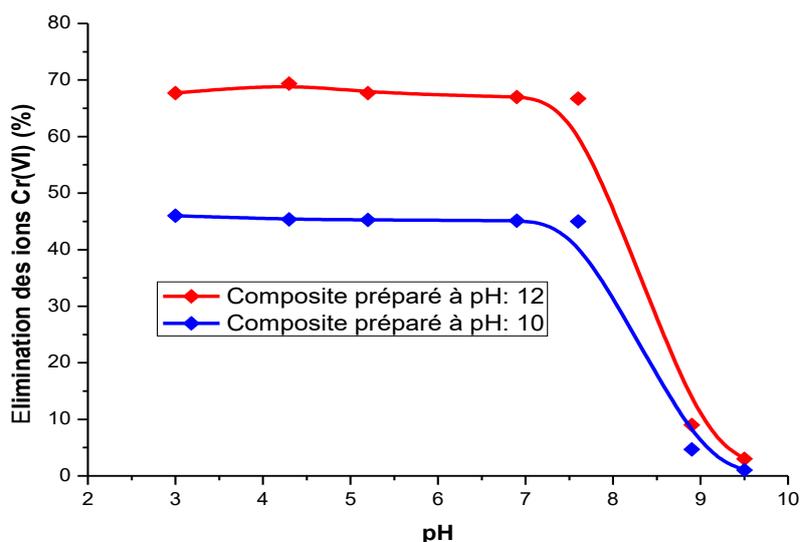
**Figure 81:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-goethite après fixation des ions Cr(VI)

### IV.3. Elimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite

Les essais d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés ont été réalisés de la même manière que les essais précédents.

#### IV.3.1. Effet du pH

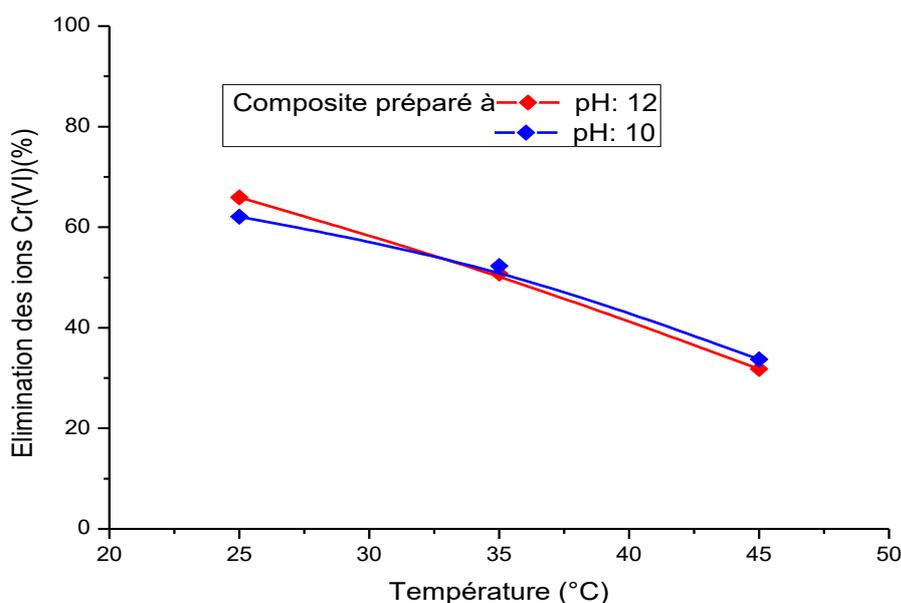
Le taux d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite en fonction du pH est maximal à  $\text{pH} < 7$ . A  $\text{pH} > 8,5$ , le taux d'élimination diminue significativement, ce qui peut avoir une relation avec la charge de surface des composites, qui favorise la repulsion des espèces anioniques de Cr(VI) (Figure 82). Le pH de préparation du composite n'a pas d'effet sur l'évolution de l'élimination des ions Cr(VI), mais il a un effet sur le taux d'élimination. Le composite préparé à  $\text{pH}: 12$  paraît plus efficace malgré que sa surface spécifique est inférieure à celle du composite préparé à  $\text{pH}: 10$ . L'étalement du pH du maximum d'élimination des ions Cr(VI), montre que la calcite ainsi que l'hématite interviennent dans la fixation des ions Cr(VI) car il a été montré que l'adsorption des ions Cr(VI) par l'hématite est favorable à pH très acide (Adegoke et Adekola, 2012; Debnath et al, 2017). Le domaine de pH de l'adsorption optimale des ions Cr(VI) par les composites calcite hematite préparés dans la présente étude est plus large que celui obtenu dans le cas du composite nanotube d'hematite encapsulé dans du carbone ( $\text{pH}: 2,0-3,0$ ) (Trang et al., 2020).



**Figure 82:** Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L; t: 1h)

### IV.3.2. Effet de la température

L'augmentation de la température implique une diminution importante du taux d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés. Quelque soit le pH de préparation du composite, l'augmentation de la température jusqu'à 45°C implique une diminution du rendement d'élimination de 30% (Figure 83).



**Figure 83:** Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés (dose du composite: 0,5g/L; t: 2h; pH: 4)

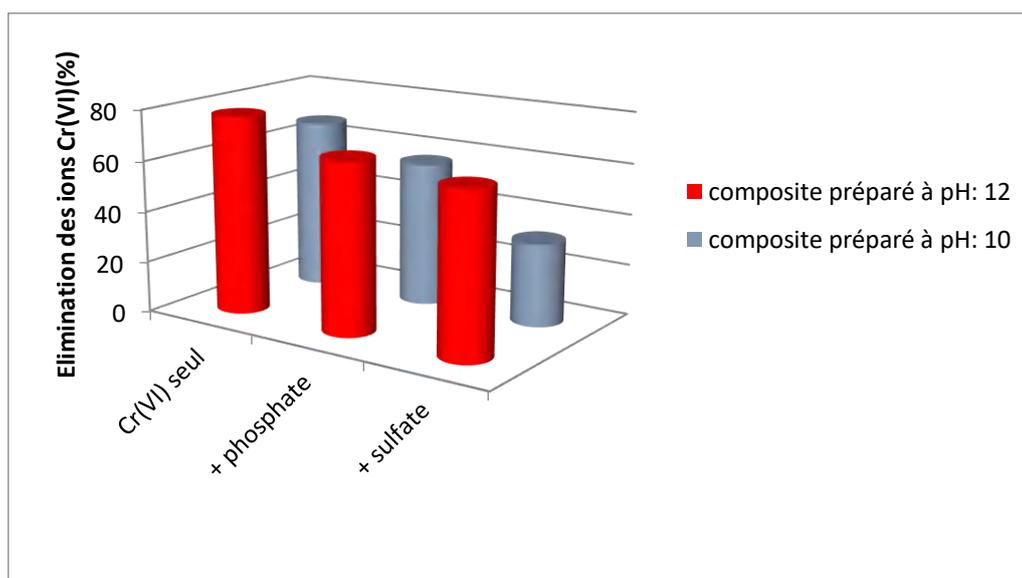
La variation de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) diminue avec l'augmentation de la température (Tableau 46), quand la température est augmentée à 45°C, elle devient positive ( $\Delta G > 0$ ); ce qui montre que le processus d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite devient moins spontané. Les valeurs négatives de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) confirment que le processus d'adsorption est exothermique. Le processus d'élimination des ions Cr(VI) par l'hématite a été décrit comme exothermique dans certains cas (Debnath et al., 2017) et endothermique dans d'autres cas (Singh et al., 1993; Kar and Equeenuddin, 2019). L'élimination des ions Cr(VI) par la calcite a été décrite comme endothermique (Granados-Correa et al., 2013). L'adsorption des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparait paraît physique ( $\Delta H < 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les faibles valeurs négatives de  $\Delta S$  montrent une diminution modérée du caractère aléatoire pendant l'adsorption des ions Cr(VI).

**Tableau 46:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite

Composite	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (Kj.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
<b>préparé à pH: 12</b>	-45,952	-0,017	-1,225	-0,232	1,787
<b>préparé à pH: 10</b>	-66,991	-0,026	-0,128	1,019	4,383

### IV.3.3. Effet des ions compétiteurs

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite diminue en présence des ions sulfate ou des ions phosphate (Figures 84). L'ordre des effets des deux ions dépend du pH de préparation des composites. Dans le cas du composite préparé à pH: 12, l'effet des ions phosphate est plus important que celui des ions sulfate. L'élimination diminue de 14% en présence des ions sulfate et de 41% en présence des ions phosphate. Alors que, dans le cas du composite préparé à pH: 10, l'effet des ions sulfate est plus significatif. Le taux d'élimination diminue de 35% en présence des ions sulfate et de 11% en présence des ions phosphate.

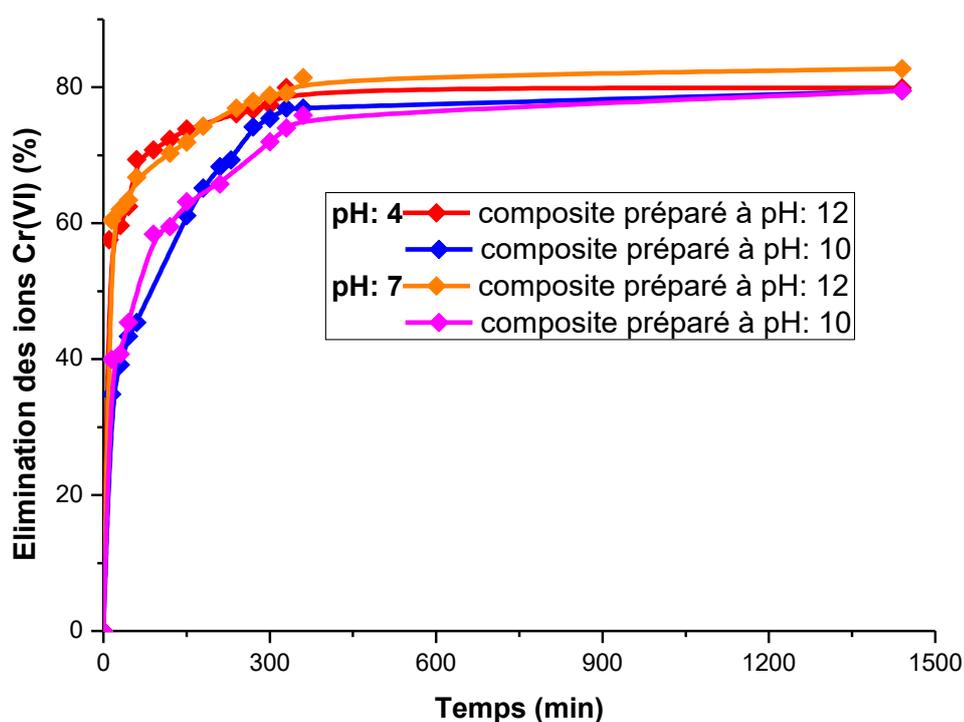


**Figure 84:** Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite

(dose du composite: 0,5g/L,  $C_{Cr(VI)}$ : 5mg/L;  $C_{ions}$ :5 mg/L; pH :4; t: 24h)

### IV.3.4. Etude cinétique

Quelque soit le pH de préparation du composite calcite-hematite, et quelque soit le pH de l'élimination des ions Cr(VI), le temps d'équilibre enregistré est de 300 min (Figure 85). Une cinétique plus rapide a été observée dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par la calcite (3h) (Granados-Correa et al., 2013). Dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par l'hématite, des temps d'équilibres de 2h (Sing et al., 1993) et de 350 min (Han et al., 2012) ont été enregistrées. Le pH de l'élimination des ions Cr(VI) semble avoir plus d'effet sur le processus d'adsorption que le pH de préparation du composite. Au même pH d'élimination, l'évolution de la cinétique d'élimination par les deux composites préparés est identique.



**Figure 85:** Cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés (dose du composite: 0,5g/L;  $C_0$ : 5mg/L)

Selon les valeurs des coefficients de corrélation (Tableau 47, 48), les cinétiques d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés, suivent les modèles utilisés dans l'ordre: pseudo deuxième ordre > diffusion inter-particulaire > diffusion intra-particulaire ~ Elovich. Dans tous les cas, et quelque soit le pH de l'élimination, les

## Elimination des ions Cr(VI)

coefficients de corrélation calculés dans le cas du modèle du pseudo deuxième ordre sont supérieurs à 0,99 et les quantités de Cr(VI) éliminées à l'équilibre sont proches des données expérimentales. Le même modèle cinétique a également été appliqué avec succès pour décrire l'élimination des ions Cr(VI) par la calcite (Granados-Correa et al., 2013), par l'hématite (Adegoke et Adekola, 2012; Han et al., 2012; Aquino et al., 2018) et par d'autres matériaux composites à base de calcite (Mishra et al., 2020) ou à base d'hématite (Trang et al., 2020; Zhu et al., 2020). Les cinétiques d'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés dans la présente étude, peuvent être aussi décrites par les deux modèles de diffusion appliqués, quelque soit le pH d'élimination ou le pH de préparation (Tableau 50). La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) par l'hématite a été aussi bien décrite par le modèle de diffusion intra-particulaire (Kar and Equeenuddin, 2019).

**Tableau 47:** Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hématite préparés

Modèle cinétique	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Pseudo premier ordre	$Q_e$ (mg/g)	2,77	6,17	3,40	4,93
	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0086	0,0088	0,0077	0,0070
	$R^2$	0,819	0,976	0,879	0,946
Pseudo-deuxième ordre	$Q_e$ (mg/g)	8,05	8,17	8,36	5,55
	$K$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,011	0,003	0,007	0,002
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,994
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$1,73 \cdot 10^3$	$3,34 \cdot 10^2$	$7,06 \cdot 10^2$	0,213
	$\beta$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	1,802	1,146	1,654	1,021
	$R^2$	0,876	0,904	0,928	0,900

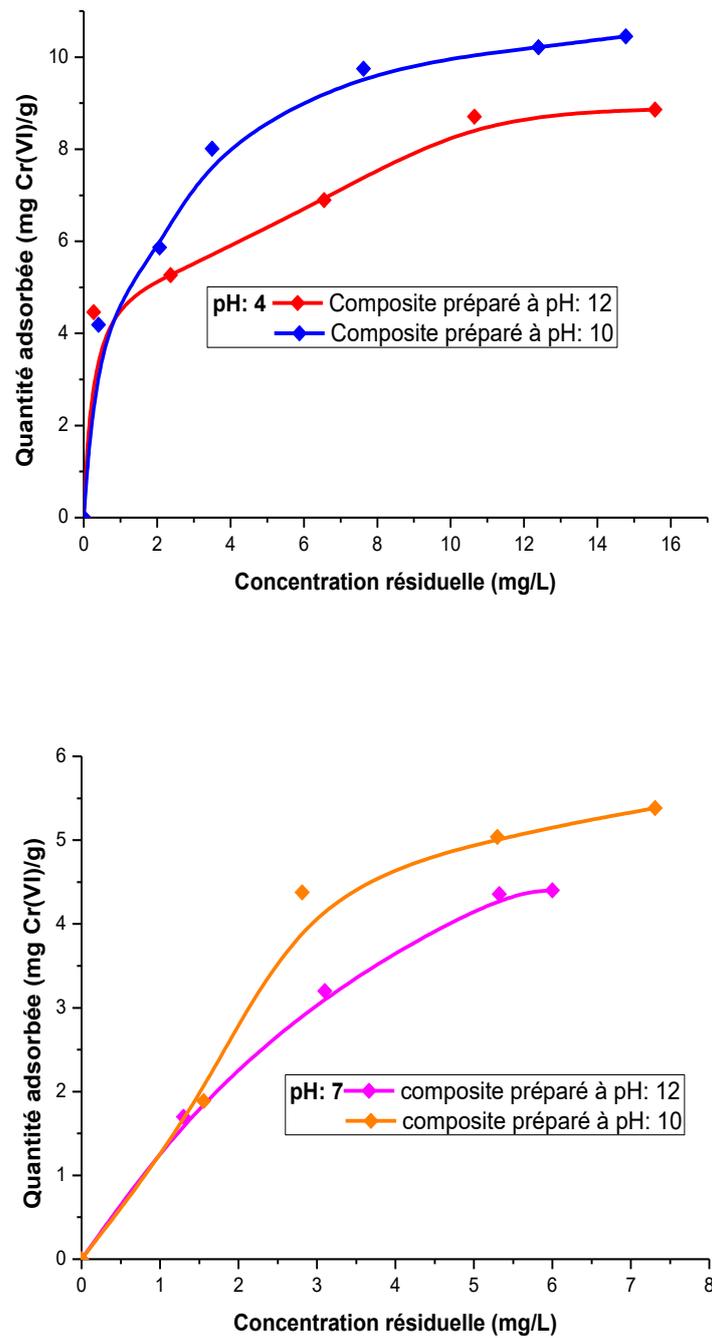
**Tableau 48:** Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés

Modèle de diffusion	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
intra particulaire	K ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	0,0883	0,298	0,1310	0,1054
	C ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	6,957	2,359	5,619	6,249
	R <sup>2</sup>	0,957	0,987	0,981	0,927
inter particulaire	K	0,0184	0,0205	0,0191	0,0202
	R <sup>2</sup>	0,987	0,995	0,986	0,984

### IV.3.5. Etude d'équilibre

L'augmentation de la quantité éliminée des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés avec l'augmentation de leur concentration est plus importante à pH: 4 (Figure 86).

L'adéquation des equations des modèles appliqués dépend à la fois du pH d'élimination des ions Cr(VI) et du pH de préparation du composite (Tableau 49); ce qui peut être en relation avec le comportement différent de la calcite et de l'hematite vis-à-vis de l'élimination des ions Cr(VI). L'adsorption des ions Cr(VI) sur l'hematite a été bien décrite par le modèle de Langmuir (Adegoke et Adekola, 2012 ; Aquino et al., 2018), tandis que l'adsorption sur la calcite a été bien décrite par le modèle de Freundlich (Granados-Correa et al., 2013). Bien que la surface spécifique du composite préparé à pH: 10 est supérieure à celle du composite préparé à pH: 12, leurs capacités maximales d'élimination des ions Cr(VI) sont proches à pH: 4, ce qui confirme l'intervention d'une adsorption chimique. L'augmentation du pH de l'élimination de 4 à 7, a plus d'effet sur la capacité d'adsorption maximale dans le cas du composite préparé à pH: 10. La capacité d'adsorption diminue dans ce cas de 9,5mg/g à pH: 4 à 5,2mg/g à pH: 7. Cependant, dans le cas du composite préparé à pH: 12, la capacité diminue seulement de 9,8 mg/g à pH: 4 à 8,3 mg/g à pH: 7. Par conséquent, l'effet du pH de préparation du composite calcite-hematite est plus important lorsque les ions Cr(VI) sont éliminés à pH neutre.



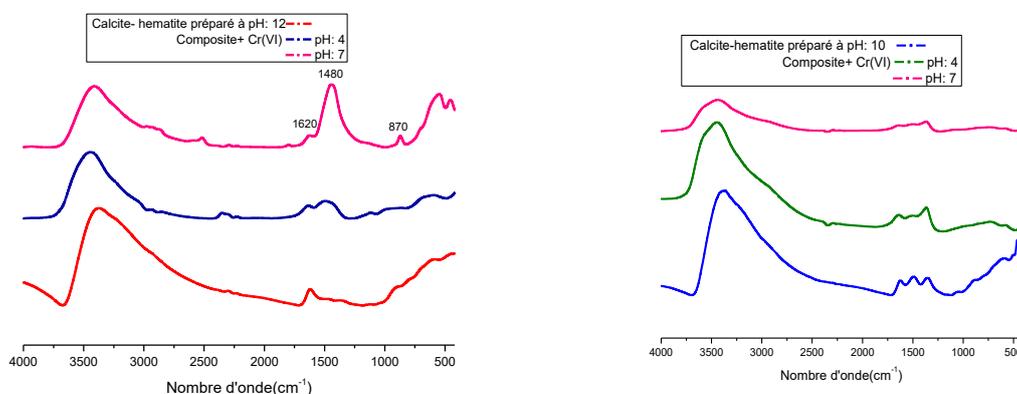
**Figure 86:** Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés (dose du composite: 0,5g/L, t: 24h)

**Tableau 49:** Paramètres des isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite préparés

Modèle	Paramètres	pH: 4		pH: 7	
		Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10	Composite préparé à pH: 12	Composite préparé à pH: 10
Langmuir	$Q_{\max}$	9,87	9,51	8,36	5,20
	$K_L$	0,4707	1,8495	0,1960	0,1121
	$R^2$	0,932	0,851	0,998	0,992
Freundlich	$K_F$	5,2332	5,2967	1,4494	1,6955
	n	5,652	3,732	1,502	1,557
	$R^2$	0,856	0,961	0,994	0,730
Temkin	$K_T$	120,04	19,084	1,8450	1,9066
	$\Delta Q$	$2,15 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^4$	$1,14 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^4$
	$R^2$	0,792	0,948	0,995	0,825

### IV.3.6. Etude spectroscopique

Dans les spectres ATR-FTIR des composites calcite-hematite obtenus après fixation des ions Cr(VI), seule une nouvelle bande à  $870 \text{ cm}^{-1}$  est observée dans le spectre du composite préparé à pH: 12 après fixation des ions Cr(VI) à pH : 7 (Figure 87). Elle peut indiquer une symétrie tétraédrique et la formation d'un complexe de sphère externe de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



**Figure 87:** Spectres ATR-FTIR des composites calcite-hematite après fixation des ions Cr(VI)

### Conclusion

L'élimination des ions Cr(VI) par les HDLs Mg-Fe préparés est maximale à pH acide. La calcination a un effet sur le taux d'élimination. Les HDLs non calcinés sont plus efficaces. L'effet du pH de préparation n'est significatif que dans le cas des HDLs calcinés.

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-goethite est maximale à pH très acide. Le pH de préparation du composite a un effet significatif sur sa capacité d'élimination des ions Cr(VI), surtout à pH neutre. La capacité d'adsorption la plus élevée (28mg/g) est enregistrée dans le cas du composite préparé à pH: 10.

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites calcite-hematite est favorable à  $\text{pH} < 7$ . Quelque soit le pH de préparation ou le pH d'élimination, la cinétique d'élimination est lente. Le pH de préparation des composites n'a pas d'effet sur l'élimination des ions Cr(VI). La capacité maximale d'élimination obtenue, dépasse légèrement 9mg/g.

# Conclusion générale

Dans le présent travail, des HDLs Mg-Fe(3:1), des composites calcite-goethite, et des composites calcite-hématite ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation. Les résultats de la caractérisation des matériaux synthétisés, montrent que le pH de préparation a plus d'effet sur les caractéristiques du composite calcite-goethite. La calcination a un effet important sur les caractéristiques des HDLs.

L'application des matériaux synthétisés dans l'élimination des ions phosphate et des ions Cr(VI), montre que les taux d'éliminations dépendent du pH de préparation du matériau, et du pH de l'élimination de l'ion. Quelque soit le matériau utilisé, l'élimination des deux ions est favorable à pH acide.

L'élimination des ions Cr(VI) par les matériaux synthétisés diminue rapidement avec l'augmentation du pH, à l'inverse de celle des ions phosphate, qui reste importante sur un large domaine de pH.

L'augmentation de la température implique une diminution de l'élimination des deux ions par tous les matériaux synthétisés. Dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Fe, l'utilisation de la calcination dans leur préparation implique une diminution du taux d'élimination des deux ions.

Les matériaux (HDLs et composites) préparés sont plus efficaces pour l'élimination des ions phosphates.

Les matériaux les plus efficaces pour l'élimination des ions Cr(VI) sont les HDLs Mg-Fe non calcinés et les composites calcite-goethite. Les capacités d'élimination les plus faibles sont enregistrées dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par le composites calcite-hématite.

La présence des ions Cr(VI) n'a pas d'effet sur l'élimination des ions phosphate. Alors que la présence des ions phosphate implique une diminution de l'élimination des ions Cr(VI).

La présence des ions sulfate a un effet significatif sur l'élimination des ions Cr(VI) par tous les matériaux synthétisés.

Le mécanisme de fixation des ions phosphate par les matériaux synthétisés dépend de leur nature. L'étude spectroscopique montre une interaction plutôt chimique avec formation de complexes de sphere interne.

## Références:

- Abbas I.H., Zuryati A., Ahmad Nazeer C., Nur Atikah A., Adam H., Ismail A. 2020.** Synthesis and characterization of spherical calcium carbonate nanoparticles derived from cockle shells. *Applied Sciences*, 10, 7170, *in press*.
- Abdolmohammad-Zadeh H., Zamani-Kalajahi M. 2019.** A turn-on/off fluorescent sensor based on nano-structured Mg-Al layered double hydroxide intercalated with salicylic acid for monitoring of ferric ion in human serum samples. *Analytica Chimica Acta*, 1061, 152-160.
- Abo El-Reesh G.Y., Farghali A.A., Taha M., Mahmoud R.K. 2020.** Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxide using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal. *Scientific Reports*, 10, 587, *in press*.
- Acelas Y.N. 2015.** Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere*, 119, 1353-1360.
- Adachi Pagano M., Forano C., Besse J.P. 2003.** Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction: control of size and morphology. *Journal Mater Chem*, 13, 1988-1993.
- Adegoke H.I., Adekola F.A. 2012.** Equilibrium sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using synthetic hematite. *Colloid Journal*, 74, 420-426.
- Adegoke H.L., Adekola F.A., Fatoki O.S., Ximba B.J. 2014.** Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31, 142-154.
- Ahmadi A., Foroutan R., Esmaeili H., Tamjidi S. 2020.** The role of bentonite clay and bentonite clay-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 14044-14057.
- Ahmed A.A., Talib Z.A., Hussein M.Z., Zakaria A. 2012.** Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 271-278.
- Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W., Umetsu Y., Eiichi Narita E. 2001.** Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *Solid State Chemistry*, 162, 52-62.
- Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W., Umetsu Y., Eiichi Narita E. 2001.** Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *Solid State Chemistry*, 162, 52-62.
- Ajmal Z., Muhmood A., Usman M., Kizito S., Lu J., Dong R., Wu S. 2018.** Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 145-155.
- Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Ben Allal L., Nicolas Marmier N. 2010.** Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 616-622.
- Al Jaber M., Mallet M., Greenwell H C., Abdelmoula M., Ruby C. 2019.** Using Ca-Fe layered double hydroxide transformation to optimise phosphate removal from waste waters. *Applied Clay Science*, 182, 105281, *in press*.
- Al Mahrouqi D., Vinogradov J., Jackson Matthew D. 2016.** Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in Colloid and Interface Science*, 240, 60-76
- Alagha O., Manzar M S., Zubair M., Anil I., Muazu N D., Qureshi A. 2020.** Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using Biochar-MgAl LDH nanocomposites: coexisting anions effect and mechanistic studies. *Journal Nanomaterials*, 10, 1-19.

- Alberti G., Constantino U. 1996.** Compréhensive supramolecular chemistry: Chapter1, layered solids and their intercalation chemistry. Pergamonpress, Oxford, 7, 1-23.
- Alghamdi A.G., Ahmad J., Alasmari Z. 2023.** Removal of hexavalent chromium from contaminated soil and water by Mg/Fe layered double hydroxide and its composite with biochar. Arabian Journal of Geosciences, 16, 145, in press.
- Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M., Ramezanzadeh B., Yasaei M. 2019.** The effect of interlayer spacing on the inhibitor release capability of layered double hydroxide based nanocontainers. Journal of Cleaner Production, 251, 119676.
- Allman R. 1968.** The Crystal Structure of Pyroaurite. Acta Crystal, B24, 972-977.
- Allman R. 1977.** Refinement of the hybrid layer structure  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ . Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 136-144.
- Andrijanto E., subiyanto Gatot, Marlina N., Citra H., Lintang C. 2018.** Preparation of graphene oxide sand composites as super adsorbent for water purification application. Journal of Matec Web of Conferences, 156, 05019.
- Aquino C.E., Bongar M.C., Silvestre A.B., Balela M.L. 2018.** Synthesis of hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nanostructures by thermal oxidation of iron sheet for Cr(VI) adsorption, Key Engineering Materials, 775, 395-401.
- Arai Y., Ogawa M. 2009.** Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal ureamethodfor controlled particle size. Applied Clay Science, 42, 601-604.
- Arai Y., Sparks D.L. 2001.** ATR–FTIR Spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface. Journal of Colloid and Interface Science, 241, 317-326.
- Arrabito G., Bonasera A., Prestopino G., Orsini A., Mattoccia A., Martinelli E., Pignataro B., Medaglia P.G. 2019.** Layered double hydroxides: a toolbox for chemistry and biology. Crystals, 9,1-43.
- Ashekuzzaman S.M., Jiang J.Q. 2014.** Study on the sorption–desorption–regeneration performance of Ca-Mg and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water. Chemical Engineering Journal, 246, 97-105.
- Avcu E., Baştan F.E., Abdullah H.Z., Ur Rehman M.A., Avcu Y.Y., Boccaccini A. R. 2019.** Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review. Progress in Materials Science, 103, 69-108.
- Bai J., Liu Y., Yin X., Duan H., Ma J. 2017.** Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide. Applied Surface Science, 416, 45–50.
- Bao D., Wang H., Liao W., Li H. 2020.** Multi-metal modified layered double hydroxides for Cr(VI) and Fluoride ion adsorption in single and competitive systems: experimental and mechanism studies. Environmental Engineering Science, *in press*.
- Barquist K., Larsen S.C. 2010.** Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. Microporous and Mesoporous Materials, 130, 197-202.
- Baumer A., Ganteaume M., Bernat M. 1993.** Variations de la teneur en eau des coraux lors de la transformation aragonite-calcite. Thermochemica Acta, 221, 255-262.
- Beaudot P., De Roy M. E., Besse J. P. 2001.** Intercalation of platinum complex in LDH compounds. Journal of Solid State Chemistry, 161, 332-340.
- Benafqir M., Anfar Z., Abbaz M., El Haouti R., AL hanafi S., Azougarh Y., Ait El Fakir A., Ez-zahery M., El Alem N. 2019.** Hematite–titaniferous sand as a new low-cost adsorbent for orthophosphates removal: Adsorption, mechanism and process capability study. Environmental Technology and Innovation, 13, 153-165.
- Benício L.P.F., Constantino V.R.L., Garcia Pinto F., Vergütz L., Tronto J., Marciano da Costa L. 2016.** Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5, 399-409.

- Benselka-Hadj A.N., Bentouamib A., Derrichea Z., Bettahar N., De Ménorval L.C. 2011.** Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 169, 231-238.
- Berzina-Cimdina L., Borodajenko N. 2012.** Research of calcium phosphates using fourier transforms infrared spectroscopy. *Infrared Spectroscopy- Materials Science, Engineering and Technology*, Intechopen, DOI. 10.5772/2055 .
- Bish D. L., Livingstone A. 1981.** The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: the sulfate analogues of reevesite. *Mineralogical Magazine*, 44, 339-343.
- Bish D.L., Brindley G.W. 1977.** A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *American Mineralogist*, 62, 458-464.
- Boehm H.P., Steidle J., Vieyeger C. 1977.**  $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$ , new layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling. *Angewandte Chemie*, 16, 265-266.
- Bookin A.S., Cherkashin V.I., Drits V.A. 1993.** Polytype diversity of the hydrotalcite like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays and Clay Minerals*, 41, 558-564.
- Borgnino L., Giacomelli C.E., Avena M.J., De Pauli C.P. 2010.** Phosphate adsorbed on Fe(III) modified montmorillonite: Surface complexation studied by ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353, 238-244.
- Bouhouf L., Boukhalfa C., Reinert L., Duclaux L. 2017.** Characterization of phosphate interaction with  $\alpha-Al_2O_3$  in aqueous solution. *Der Pharma Chemica*, 9, 98-102.
- Boukemara L., Boukhalfa C., Reinert L., Duclaux L. 2014.** Characterization of phosphate adsorption on hematite in aqueous solutions. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 5, 2085-2090.
- Boukemara L., Boukhalfa C., Reinert L., Duclaux L. 2016.** Spectroscopic characterization of phosphate adsorption on hematite-Effects of pH and foreign ions. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8, 671-676.
- Boukhalfa C. 2010.** Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals and competitive anions, Macroscopic and spectroscopic analyses. *Desalination*, 250, 428-432.
- Boukhalfa N. 2014.** Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac. Thèse de Doctorat Université de Ferhat abbas- Setif Algérie.
- Boukraa Djellal Saiah F., Sub B.L., Bettahara N. 2009.** Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 206-217.
- Bouraada M., Bessaha H., De Ménorval L.C. 2014.** Removal of evans blue and yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 3, 894-906.
- Bravo J.J., Páez-Mozo E.A., Ted Oyama S .2004.** Review of the synthesis of layered double hydroxides: A Thermodynamic Approach, *Quim Nova*, 27, 601-614.
- Budhysutanto W.N., Van Agterveld D., Schomaker E., Talma A.G., Kramer H.J.M. 2010.** Stability and transformation kinetics of 3R1 and 3R2 polytypes of Mg–Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 48, 208-213.
- Cai P., Zheng H., Wang C., Ma H., Hu J., Pu Y., Liang P. 2012.** Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 213, 100-108.

- Cao F., Wang Y., Ping Q., Liao Z. 2011.** Zn–Al–NO<sub>3</sub><sup>-</sup> layered double hydroxides with intercalated diclofenac for ocular delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 404, 250-256.
- Cao Y., Shuo Fang O., Chen K., Qi H., Zhang X., Huang C., Wang J., Liu A., Liu J. 2022.** Insight into the Preparation of MgAl-Layered Double Hydroxide (LDH) Intercalated with Nitrates and Chloride Adsorption Ability Study. *Applied Science*, 12, 4492.
- Cao Y., Wu X., Li B., Tang X., Lin X., Li P., Chen H., Huang F., Wei C., Wei J., Qiu G. 2023.** Ca-La layered double hydroxide (LDH) for selective and efficient removal of phosphate from wastewater. *Chemosphere*, 325, 138378 in press.
- Cao Z., Li B., Sun L., Li L., Xu Z P., Gu Z. 2019.** 2D layered double hydroxide nanoparticles: recent progress toward preclinical/clinic alnano medicine. *Journal Small Methods*, 1900343, 1-20.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. 1991.** Hydrotalcite-type anionlcclays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Chakrabarty D., Mahapatra S. 1999.** Aragonite crystals with unconventional morphologies, *The Royal Society of Chemistry*, 9, 2953-2957.
- Chao G., Gault R. 1997.** Quintinite-2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite-manasseite group. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1541–1549.
- Chao H.P., Wang Y.C., Tran H.N. 2018.** Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis. *Environmental Pollution*, 243, 620-629.
- Cherif N., Constantino V.R.L., Hamdaoui O., Leroux F., Taviot-Guého C. 2020.** New insights on two intercalated ciprofloxacin arrangements into layered double hydroxide carrier material. *New Journal of Chemistry*, 44, 10076-10086.
- Chin S.M., Suriati S., Jeefferie A.R. 2013.** Synthesis and characterization of hematite nanoparticles as active photocatalyst for water splitting application. *Key Engineering Materials*, 594, 73-77.
- Choudary B.M., Swarna Jaya V., Ramachandra Reddy B., Lakshmi Kantam M., Mohan Rao M., Sakunthala Madhavendra S. 2005.** Synthesis, characterization, ion exchange, and catalytic properties of nanobinary and ternary metal oxy/hydroxides. *Chemistry of Materials*, 17, 2740-2743.
- Choy J.H., Choi S.J., Oh J.M., Park T. 2007.** Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, 36, 122-132.
- Choy J.H., Kwak S.Y., Jeong Y.J., Park J.S. 2000.** Inorganic layered double hydroxydes nonviral vectors. *Angewandte Chemie International*, 39, 4041-4045.
- Chung D.L. 2003.** Applications of composite materials. *Composite Materials*, 1-13.
- Ciotta E., Pizzoferrato R; Di V., Maria L., Ivan V.F., Richetta M. 2018.** *Materials science forum*, 941, 2209-2213.
- Climent J.M., Corma A., Iborra S., Epping K., Velty A. 2004.** Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*, 225, 316–326.
- Cocheci L., Barvinschi P., Pode R., Seftel E.M., Popovici E. 2010.** Chromium (VI) Ion Removal from Aqueous Solutions Using a Zn–Al-Type Layered Double Hydroxide. *Adsorption Science & Technology*, 28, 267-279.
- Cornell R.M., Schwertmann U. 2003.** *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* 2ème Edition, WILEY-VCH, Weinheim.

- Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivian R. 1998.** New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds characterisation and properties of the obtained materials. *Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 1439-1446.
- Costantino U., Nocchetti M. 2001.** Intercalation compound in photo-chemistry and in medicinal chemistry. In *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Science Publishers. New York, chapter 12, 435-468.
- Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B. 2000.** Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. *Brazilian Chemical Society*, 11, 64-70.
- Crini G., Badot P.M. 2007.** *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.* Presses Universitaires de Franche-Comté.
- Cuong N.D., Hoa N.D., Hoa T.T., Khieu D.Q., Quang D.T., Quang V.V., Hieu N.V. 2014.** Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylation of benzene and aromatic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 83-87.
- d’Espinoze de la Caillerie J.B., Kermarec M., Olivier Clause O. 1995.** Impregnation of  $\gamma$ -Alumina with Ni(II) or Co(II) Ions at neutral pH: hydrotalcite-Type coprecipitate formation and characterization *Journal of the American Chemical Society*, 117, 11471-11481.
- Dabholkar V.V., Badhe K.S., Kurade S.K. 2016.** Calcined Mg/Fe hydrotalcite catalysed synthesis of pyrano-pyrazoles at ambient temperature. *International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences*, 6, 176-186.
- Darezereshki E., Bakhtiari F., Alizadeh M., Behrad vakylabad A., Ranjbar M. 2012.** Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 91-97.
- Das J., Das D., Dash G.P., Das D.P., Parida K. 2004.** Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like – compound (htlc): removal of Chromium (VI) from aqueous solution. *International Journal of Environmental Studies*, 61, 605-616.
- Das J., Patra B.S., Baliarsingh N., Parida K.M. 2006.** Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 32, 252-260.
- Das J., Sairam Patra B., Baliarsingh N., Parida K.M. 2007.** Calcined Mg–Fe–CO<sub>3</sub> LDH as an adsorbent for the removal of selenite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 216-223.
- Daubert J.C., Behaghel A., Leclercq C., Mabo P. 2014.** Future of implantable electrical cardiac devices. *Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine*, 198, 473-488.
- De Roy A., Besse J.P. 1989.** Conductivite ionique de composes de type hydrotalcite. *Journal Solid State Ionics*, 35, 35-43.
- Debnath A., BERA A., Chattopadhyay K.K., Saha B. 2017.** Facile Additive Free Synthesis of Hematite Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Media: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study. *Journal Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47, 1605-1613.
- Debnath M.K., Rahman M.A., Minami H., Rahman M.M., Alam M.A., Sharafat M.K., Hossain M.K., Ahmad H. 2019.** Single step modification of micrometer-sized polystyrene particles by electromagnetic polyaniline and sorption of chromium (VI) metal ions from water. *Applied Polymer Science*, 136, 1-14.
- Del N.M., Galindo C., Barillon R., Halter E., Madé B. 2010.** Surface reactivity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mechanisms of phosphate sorption: In situ ATR-FTIR spectroscopy and  $\zeta$  potential studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 437-444.

- Desigaux L., Ben Belkacem M., Richard P., Cellier J., Léone P., Cario L., Leroux F., Taviot-Guého C., Pitard B. 2006.** Self-Assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids. *Nano Letters*, 6, 199-204.
- Dhawan A.K., Seyler J.W., Bohrerbcbohre B.C. 2019.** Preparation of a core-doubleshell chitosan-graphene oxide composite and investigation of Pb (II) absorption. *Heliyon*, 5, e01177, *in press*.
- Di Cosimo J.I., Diez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguia C.R. 1998.** Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*, 178, 499-510.
- Dimotakis E.D., Pinnavaia T.J. 1990.** New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. *Inorganic Chemistry*, 29, 2393–2394.
- Dinamani M. 2016.** Removal of Cr from the laboratory effluents using layered double hydroxides (LDHs) as sorbing agents. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 3, 115-118.
- Dinari M., Niamati S. 2020.** Surface modified layered double hydroxide/polyaniline nanocomposites: Synthesis, characterization and Pb<sup>2+</sup> removal. *Colloids and Surfaces*, 589, 124438, *in press*.
- Dox K., Pareijn R., Everaerta M., Smolders E. 2019.** Phosphorus recycling from urine using layered double hydroxides: A kinetic study. *Applied Clay Science*, 182, 105255, *in press*.
- Drici N. 2013.** Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d’Oran Mohamed Boudiaf.
- Drits V.A., Sokolova T.N., Sokolova G.V., Cherkashin V.I. 1987.** New members of the hydrotalcite – manasseite group. *Clays and Clay Minerals*, 35, 401-417.
- El Malki K., De Roy A., Besse J. P. 1989.** New CuCr layered double hydroxide compound: discussion of pillaring with intercalated tetrahedral anions. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 26, 339-351.
- Elbazze A., Radi B. 2019.** Comparative Study between Plastic Composites and Steel in Structural Parts of Automobile. *Openscience*, 1-8.
- Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z., Elhalil A., Tounsadi H., Abdennouri M., Sadiq M., Qourzal S., Abdeljalil Zouhri A., Barka N. 2017.** Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. *Journal of Materials Research and Technology*, 6, 271-283.
- Erofeev V. 2016.** Frame construction composites for buildings and structures in aggressive environments. *Procedia Engineering*, 165, 1444-1447.
- Evans D.G., Slade R.C.T. 2006.** Structural aspects of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*, 119, 1-87.
- Faghihian H., Rasekh M. 2014.** Removal of Chromate from Aqueous Solution by a Novel Clinoptilolite-Polyaniline Composite Iran. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33, 45-51.
- Fan C., Nguyen V., Zeng Y., Phadungbut P., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. 2015.** Novel approach to the characterization of the pore structure and surface chemistry of porous carbon with Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 79-89.
- Fang J., Li M., Li Q., Zhang W., Shou Q., Liu F., Zhang X., Cheng J. 2012.** Microwave-assisted synthesis of CoAl-layered double hydroxide/graphene oxide composite and its application in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 85, 248-255.
- Feitknecht W. 1942.** Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei und dreiwertigen Metallen. *Helvetica*, 25, 555-569.

- Feitknecht W., Feitknecht W., Fischer G. 1935.** Zur chemie und morphologie der basischen salze zweiwertiger metalle iii. über basische kobaltchloride (X. Mitteilung über basische Salze). *Helvetica Chimica Acta*, 18, 555-569.
- Feng Y, Li Y, Yang W, Huang H. 2020.** Facile synthesis of nickel cobalt layered double hydroxide nanosheets intercalated with sulfate anion for high-performance supercapacitor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 1260-1268.
- Ferencz Z., Szabados M., Adok-Sipiczki M., Kukovecz A., Konya Z., Sipos P., Palinko I. 2014.** Mechanochemically assisted synthesis of pristine Ca(II) Sn(IV)-layered double hydroxides and their amino acid intercalated nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 49, 8478-8486.
- Ferencz Z., Szabados M., Varga G., Csenedes Z., Kukovecz A., Kónya Z., Carlson S., Sipos P., Pálkó I. 2016.** Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II) Fe(III)-layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 236-243.
- Ferreira O.P., Alves O.L., Gouveia D.X., Souza Filho A.G. De Paiva J.A.C., Mendesfilho J. 2004.** Thermal decomposition and structural Reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3058-3069.
- Ferreira O.P., Gomes de Moraes S., Durán N., Cornejo L., Luiz Alves O. 2006.** Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 62, 80-88.
- Fodil Cherif N., Constantino V.R.L., Hamdaoui O., Leroux F., Guého C.T. 2020.** New insights on two intercalated ciprofloxacin arrangements into layered double hydroxide carrier material. *New journal of chemistry*, 44, 10076-10086.
- Gao X., Lei L., O'Hare D., Xie J., Gao P., Chang T. 2013.** Intercalation and controlled release properties of vitamin C intercalated layered double hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 203, 174-180.
- Garcia-Sosa A., Cabral-Prieto M.T., Olgun L., Escobar N., Nava J., Navarrete N, Nava R., Lopez-Castanares O., Olea-Cardoso R. 2015.** Sorption of chromium (VI) by Mg/Fe hydrotalcite type compounds. *Hyperfine Interactions*, 232, 67-75.
- Geraud E. 2006.** Elaboration et caracterisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. These de Doctorat. Universite Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Ghiasi M., Abdollahy M., Khalesi M.R., Ghiasi E. 2020.** Control of morphology, specific surface area and agglomeration of precipitated calcium carbonate crystals through a multiphase carbonation process. *Crystal Engineering in Chemistry*, 22, 1970-1984.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. 1974.** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal Colloid Interface Science*, 47, 755-765.
- Glasauer S., Friedl J., Schwertmann U. 1999.** Properties of Goethites Prepared under Acidic and Basic Conditions in the Presence of silicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 106-115.
- Goh K.H., Lim T.T., Zhili Dong Z. 2008.** Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions, A review. *Water research*, 42, 1343-1368.
- Golban A., Lupa L., Cochei L., Pode R. 2019.** Synthesis of MgFe layered double hydroxide from iron-containing acidic residual solution and its adsorption performance. *Crystals*, 9, 514-529.
- Golovin S.N., Yapryntsev M.N., Lebedeva O.E. 2022.** Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides doped with holmium, thulium and lutetium. *Inorganics*, 10, 217, *in press*.
- Gómez del Río J.A., Morando P.J., Cicerone D.S. 2004.** Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite, Part I: batch experiments. *Journal of Environmental Management*, 71, 169-177.

- Goswamee R.L., Sengupta P., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K. 1998.** Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13, 21-34.
- Granados-Correa F., García Alcántara E., Jiménez-Becerril J. 2013.** Study of Co (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution by CaCO<sub>3</sub>. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 35, 1088-1095.
- Guillot M. 2002.** Elaboration et caractérisations de matériaux lamellaires hybrides inorganiques-organiques dérivés des Phyllosilicates: Précurseurs de nanoparticules de nickel métallique. Thèse de doctorat Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Gunawan P., Xu R. 2009.** Lanthanide-Doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: efficient energy transfer between host and guest layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 17206-17214.
- Gunawan Warmadewanthi E.K., Liu J.C. 2010.** Removal of phosphate and fluoride from optoelectronic wastewater by calcite. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 12, 308-321.
- Guo H., Barnard A. 2011.** Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11566-11577.
- Guo L., Zhang Y., Zheng J., Shang L., Shi Y., Wu Q., Liu X., Wang Y., Shi L., Shao Q. 2021.** Synthesis and characterization of ZnNiCr-layered double hydroxides with high adsorption activities for Cr(VI). *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4, 1-11.
- Guo Y., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J. 2013.** Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*, 219, 69-77.
- Gupta N.K., Saifuddin M.D., Kim S., Kim K.S. 2020.** Microscopic, spectroscopic, and experimental approach towards understanding the phosphate adsorption onto Zn–Fe layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids, Environmental Science and Pollution Research*, 27, 11303-11319.
- Ha H.N.N., Phuong N.T.K., Tho N.T.M. 2016.** Hybrid sorbent (LDHs–polymer composite) for the adsorption of chromate from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57, 27741-27753.
- Hadnadev-Kostić M., Tatjana J., Vulić T.J., Marinković-Nedućin R.P., Nikolić A.D., Jović B. 2011.** Mg–Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides: a study of the surface properties. *Journal of Serbian Chemical Society*, 76, 1661-1671.
- Hajek M., Kocík J., Frolich K., Vavra A. 2017.** Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1423-1431.
- Halajnia A., Oustan S., Najafi N., Khataee A.R., Lakzian A. 2013.** Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80, 305-312.
- Hamouda S., Bouteraa S., Bahmani A., Bettahar N. 2016.** Les hydrotalcites et leurs applications dans l’environnement. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2, 2437-1114.
- Han C., b, Xie J., Deng C., Zhao D. 2012.** A facile synthesis of porous hematite nanomaterials and their fast sorption of Cr(VI) in wastewater. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 57, 1372-1374.
- Hansen H.C.B., Taylor R. M. 1991.** Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonateminerals under controlled pH conditions: the synthesis of desautelsite. *Clay Minerals*, 26, 507-525.

- Hayashi A., Nakayama H. 2010.** Simple intercalation reaction of layered double hydroxide with sodium valproate under solid conditions. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 39, 1060-1062.
- He S., Yin R., Chen Y., Lai T., Guo W., Lixi Zeng L., Zhu M. 2021.** Consolidated 3D Co<sub>3</sub>Mn-layered double hydroxide aerogel for photo-assisted peroxydisulfate activation in metronidazole degradation. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130172, *in press*.
- He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D.G., Duan X. 2006.** Preparation of Layered Double Hydroxides. *Structure Bond*, 119, 89-119.
- Hernández W.Y., Lauwaert J., Van Der Voort P., Verberckmoes A. 2017.** Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic-feedstock biorefinery scheme. *Green Chemistry*, 175, 1-72.
- Herrero M., Martínez Gallegos S., Labajos F. M., Rives V. 2011.** Layered double hydroxide/polyethylene terephthalate nanocomposites, Influence of the intercalated LDH anion and the type of polymerization heating method. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2862-2869.
- Hibino T., Ohya H. 2009.** Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 45(3), 123-132.
- Hoffmann M.M., Darab J.G., Fulton J.L. 2001.** An infrared and X-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal Physical Chemical A*, 105, 1772-1782.
- Hofmeister A.M., Keppel E., Speck A.K. 2003.** Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compound. *Monthly notices of the royal astronomical society*, 345, 16-38.
- Holgado M.J., Rives V., Sanromha M.S., Malet P. 1996.** Hexacyanoferrate-interlayered hydrotalcite. *Solid State Ionics*, 92, 273-283.
- Houri B., Legrouri A., Barroug A., Forano C., Besse J.P. 1999.** Removal of chromate ions from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96, 455-463.
- Hu N. 2012.** Composites and their applications. *Intechopen*, 1-440.
- Hu X., Yunlin Zhao Y., Wang H., Tan X., Yang Y., Liu Y. 2017.** Efficient Removal of Tetracycline from Aqueous Media with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles@graphene Oxide Nanosheets Assembly. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1495-1510.
- Hua B., Deng B., Thornton E.C., Yang J., Amonette J.E. 2006.** Incorporation of chromate into calcium carbonate structure during coprecipitation. *Water Air Soil Pollution*, 179, 381-390.
- Huang D., Liu C., Zhang C., Deng R., Wang R., Xue W., Luo H., Zeng G., Zhang Q., Guo X. 2019.** Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar modified with Mg/Al-layered double hydroxide intercalated with ethylene diamine tetraacetic acid. *Bioresource Technology*, 276, 127-132.
- Huang X, Hou X, Song F, Zhao J, Zhang L. 2016.** Facet-Dependent Cr (VI) adsorption of hematite nanocrystals. *Environmental Science and Technology*, 50, 1964-1972.
- Hudcová B., Vítková M., Ouředníček P., Komárek M. 2019.** Stability and stabilizing efficiency of Mg-Fe layered double hydroxides and mixed oxides in aqueous solutions and soils with elevated As (V), Pb (II) and Zn (II) contents. *Science of The Total Environment*, 648, 1511-1519.

- Hwang S.H., Han Y.S., Choy J.H. 2001.** Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22, 1019-1022.
- Israëli Y., Taviot-Guého C., Besse J.P., Morel J.P., Morel-Desrosiers N. 2000.** Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc–aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study. *Journal of the Chemical Society, Dalton transactions*, 791-796.
- Jaiswal A., Banerjee S., Mani R., Chattopadhyaya M.C. 2013.** Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 281-289.
- Jaiswal A., Mani R., Banerjee S., Kumar Gautam R., Chattopadhyaya M.C. 2015.** Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium(VI) from aqueous solution, Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Journal of Molecular Liquids*, 202, 52-61.
- Jamil N.A., Bohari F.L., Sheikh Mohd Ghazali S.A.I., Dzulkifli N.N., Asiah Abdullah A., Tajuddin N.A. 2021.** Synthesis of calcium-aluminium layered double hydroxide nanohybrid material: A review. *Proceedings of the 2nd Physics and Materials Science International Symposium (PhyMaS 2.0)*, 0200071- 02000711.
- Jarlbring M., Gunneriusson L., Hussmann B., Forsling W. 2005.** Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 212-217.
- Ji F., Li C., Tang B., Xu J., Lu G., Liu P. 2012.** Preparation of cellulose acetate-zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 209, 325-333.
- Jin L., Zeng H.Y., Du J.Z., Xu S. 2020.** Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides for polymer flame retardancy. *Applied Clay Science*, 187, 105481, *in press*.
- Johnston A.L., Lester E., Williams O., Gomes R.L. 2021.** Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105197, *in press*.
- Juang R.S., Chung J.Y. 2004.** Equilibrium sorption of heavy metals and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, 275, 53-60.
- Kaczmar J.W., Pietrzak K., Włosinski W. 2000.** The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 58-67.
- Kameda T., Takaizumi M., Kumagai S., Saito Y., Yoshioka T. 2020.** Adsorption of various metals by carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin-modified ZnAl layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 187, 105479.
- Kameda T., Takaizumi M., Kumagai S., Saito Y., Yoshioka T. 2020.** Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin by anion exchange method and its Ni<sup>2+</sup> adsorption property. *Soft Materials*, 19, 139-147.
- Kang D., Yu X., Tong S., Ge M., Zuo J., Cao C., Song W. 2013.** Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 228, 731-740.
- Kannan N., Sundaram M.M. 2021.** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.
- Kar S., Equeenuddin S.k. 2019.** Adsorption of chromium (VI) onto natural mesoporous goethite: Effect of calcination temperature. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100250.

- Kar S., Equeenuddin S.k. 2019.** Adsorption of hexavalent chromium using natural goethite: isotherm, thermodynamic and kinetic study. *Journal Geological Society of India*, 93, 285-292.
- Karthik R., Meenakshi S. 2014.** Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite. *Desalination and Water Treatment*, 56, 1587-1600.
- Khan S.B., Alamry K.A., Alyahyawi N.A., Asiri A.M.2018.** Controlled release of organic–inorganic nanohybrid: cefadroxil intercalated Zn–Al layered double hydroxide, *International Journal of Nanomedicine*, 4, 3203-3222.
- Khitous M., Salem Z., Halliche D. 2016.** Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg–Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 433-445.
- Koduru J.R., Lingamdinne L.P., Singh J., Choo K.H. 2016.** Effective removal of bisphenol A (BPA) from water using a goethite/activated carbon composite. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 87-96.
- Koilraj P., Sasaki K. 2017.** Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 317, 1059-1068.
- Kong L.B., Li Z.W, Liu L., Huang R., Abshinova M., Yang Z.H., Tang C.B., Tan P.K., Deng C.R., Matitsine S. 2013.** Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. *International Materials Reviews*, 58, 203-259.
- Kong L.B., Li Z.W, Liu L., Huang R., Abshinova M., Yang Z.H., Tang C.B., Tan P.K., Deng C.R., Matitsine S. 2013.** Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. *International Materials Reviews*, 58, 203-259.
- Kooli F., Jones W., Rives V., Ulibarri M.A. 1997.** An alternative route to polyoxometalate-exchanged layered double hydroxides: the use of ultrasound. *Journal of Materials Science Letters*, 16, 27-29.
- Kosmulski M., Vidal S.D., Maczka E., Rosenholm J.B. 2004.** Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 261-269.
- Kovanda F., kováčsová E., Kolousek D. 1999.** Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination–rehydration–anion exchange processes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 64, 1517-1528.
- Labajos F.M., Rives V., Ulibarri M.A. 1992.** Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg–Al hydrotalcite-like materials. *Journal of Materials Science*, 27, 1546-1552.
- Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., De Royc A., Besse J.P. 2000.** Preparation of a new stable hybrid material by chloride 2,4- dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *The Royal Society of Chemistry*, 10, 1007-1011.
- Lasse Lavikainen. 2016.** The structure and surfaces of 2:1 phyllosilicate clay minerals. *Dissertations Department of Chemistry University of Eastern Finland*.
- Lazaridis N.K., Pandi T.A., Matis K.A. 2004.** Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite: sorption-desorption kinetic and equilibrium studies, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 2209-2215.
- Lee I., Lee C.G., Park J.A., Kang J.K., Young S.Y., Kim S.B. 2013.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution using alginate/polyvinyl alcohol–hematite composite. *Desalination and Water Treatment*, 51, 3438-3444.

- Lefevre G. 2004.** In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107, 109-123.
- Leite T., Constantino V., Izumi S., Tronto J., Garcia Pinto F. 2019.** A dispersive solid phase extraction-based method for chromium (VI) analysis using a Zn–Al layered double hydroxide intercalated with L-aspartic acid as a dissolvable adsorbent. *New Journal of Chemistry*, 44, 10087-10094.
- Li S., Tan Zhang T., Xiao M., Zhang Z., Li W., Jing Bai J. 2014.** Intercalation of Aceclofenac/Sulfobutyl Ether- $\beta$ -cyclodextrin complex into layered double hydroxides through Swelling/Restoration reaction and Its controlled-release properties. *Journal of Nanomaterials*, 6, 146-153.
- Li X., Hu X., Fu Y., Ai H., Fu M.L., Yuan B. 2020.** Removal of phosphate at low concentration from water by porous PVA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Environmental Technology*, 43, 345-354
- Li Y., Li H., Yang M., He X., Ni P., Kang L., Liu Z.H. 2011.** Topochemical synthesis of Ni<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup> layered double hydroxides with large size. *Applied Clay Science*, 52, 51-55.
- Li Y., Liu F., Xia B., Du Q., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. 2010.** Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Hazardous Materials*, 177, 876-880.
- Liang J., Shen H., Ma Y., Liu D., Li M., Kong J., Tang Y., Ding S. 2020.** Autogenous growth of the hierarchical V-doped NiFe layer double metal hydroxide electrodes for an enhanced overall water splitting. *Dalton Transaction*, 49, 11217-11225.
- Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y. 2013.** Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 433, 122- 131.
- Lin J., He S., Wang X., Zhang H., Zhan Y. 2018.** Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite: Adsorption behavior and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 301-314.
- Lin S.H., Kao H.C., Cheng C.H., Juang R.S. 2004.** An EXFAS study of the structures of copper and phosphatesorbed onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engenering Aspects*, 234, 71-75.
- Lin Y P., Singer P C. 2006.** Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2530-2539.
- Liu J., Zhu, R Ma, L Fu, H Lin, X Parker, S. C., Molinari M. 2021.** Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr) oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. *Geoderma*, 383, 114799.
- Liu J.C., Qi B., Song Y.F. 2019.** Engineering polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides for catalytic applications. *Dalton Transactions*, 49, 3934-3941.
- Liu X., Ma R., Bando Y., Sasaki T. 2012.** A General strategy to layered transition-metal hydroxide nanocones: tuning the composition for high electrochemical performance. *Advanced Materials*, 24, 2148-2153.
- Liu Y., Sheng X., Dong Y., Ma Y. 2012.** Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH. *Desalination*, 289, 66-71.
- Liu Z, Chen G, Xu L, Hu F, Duan X. 2019.** Removal of Cr(VI) from wastewater by a novel adsorbent of magnetic goethite, adsorption performance and adsorbent characterisation. *Chemistry Select*, 4, 13817- 13827.
- Lopez T., Bosh P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F. 1996.** Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. *Structure and Texture. Langmuir*, 12, 189-192.

- Luengo C.V., Brigante M., Antelo J., Avena M.J. 2006.** Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 511-51.
- Ma L., Islam S.M., Xiao C., Zhao J., Liu H., Yuan M., Sun G., Li H., Ma S., Kanatzidis M.G. 2017.** rapid simultaneous removal of toxic anions  $[\text{HSeO}_3]^-$ ,  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ , and  $[\text{SeO}_4]^{2-}$ , and metals  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  by  $\text{MoS}_4^{2-}$  intercalated layered double hydroxide. *American Chemical Society*, 36, 12747-12757.
- Ma R., Liu Z., Takada K., Iyi N., Bando Y., Sasaki T. 2007.** Synthesis and exfoliation of  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  layered double hydroxides: an innovative topochemical approach. *JACSAM Chemical Society*, 129, 5257-5263.
- Macera L., Taglieri G., Daniele V., Passacantando M., D’Orazio F. 2020.** Nano-Sized Fe(III) Oxide Particles Starting from an Innovative and Eco-Friendly Synthesis Method. *Nanomaterials*, 10, 323, *in press*.
- Maia M.A., Dotto G.L, Perez-Lopez O.W., Gutterres M. 2020.** Phosphate removal from industrial wastewaters using layered double hydroxides. *Environmental Technology*, 42, 3095-3105.
- Mallakpour S., Hatami M., Mustansar Hussain C. 2020.** Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 283, 102216.
- Manasse E. 1915.** Idrotalcite e piroaurite. Ed. E.Book.
- Matusik J., Rybkan K. 2019.** Removal of chromates and sulfates by Mg/Fe LDH and heterostructured LDH/halloysite materials: efficiency, selectivity, and stability of adsorbents in single- and multi-element systems. *Materials*, 12, 1373, *in press*.
- Mavromatis V., Montouillout V., Noireaux J., Gaillardet J., Schott J. 2015.** Characterization of boron incorporation and speciation in calcite and aragonite from co-precipitation experiments under controlled pH, temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150, 299-313.
- Metin A.U., Çiftçi H., Alver E. 2013.** Efficient removal of acidic dye using low-cost biocomposite beads. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 10569-10581.
- Mishra A., Gupta B., Kumar N., Singh R., Varma A., Thakur I.S. 2020.** Synthesis of calcite-based bio-composite biochar for enhanced biosorption and detoxification of chromium Cr(VI) by *Zhihengliuella* sp. ISTPL4, *Bioresource Technology*, 307, 123262.
- Miyata S. 1980.** Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clayminerals*, 28, 50-56.
- Miyata S. 1975.** The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: the systems  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$  And  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$ . *Clays And Clay Minerals*, 23, 369-375.
- Miyata S. 1978.** Adsorption of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  on hydrotalcite-like system:  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ . *Clays and Clay Minerals*, 26, 441-447.
- Miyata S. 1983.** Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311.
- Miyata S., Kumura T. 1973.** Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, 843-848.
- Miyata S., Okada A. 1977.** Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-the systems  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$  And  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Cr}_4\text{O}^{2-}$ . *Clays and Clay Minerals*, 25, 14-18.
- Moghaddam A.Z., Ghiamati E., Ayati A., Ganjali M.R. 2018.** Application of the response surface methodology for optimizing the adsorptive removal of chromate using a magnetic crosslinked chitosan nanocomposite. *Applied Polymer Science*, 136, 1-10.

- Mohanambe L., Vasudevan S. 2006.** Inclusion of poly-aromatic hydrocarbon (PAH) molecules in a functionalized layered double hydroxide. *Chem. Sci* 118, 105–115.
- Mohapatra M., Mohapatra L., Singh P., Anand S., Mishra B.K. A. 2010.** Comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 89-103.
- Mohd Radzuan N.A., Sulong A., Sahari J. 2016.** A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International journal of hydrogen energy*, 42, 9262-9273.
- Montes-Hernandez G., Renard F., Chiriac R., Findling N., Ghanbaja J., Toche F. 2013.** Sequential precipitation of a new goethite–calcite nanocomposite and its possible application in the removal of toxic ions from polluted water. *Chemical Engineering Journal*, 214, 139-148.
- Morel-Desrosiers N., Pisson J., Israël Y., Taviot-Guého C., Besse J.P., Morel J.P. 2003.** Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn–Al–Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. *Materials chemistry*, 13, 2582-2585.
- Mostarih R. 2012.** Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Thèse de doctorat. Université de Blaise Pascal.
- Mousty C., Kaftan O., Prevot V., Forano C. 2008.** Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition. *Sensors and Actuators B*, 133, 442-448.
- Muhammad A., Ali Shah A., Bilal S. 2020.** Effective adsorption of hexavalent chromium and divalent nickel ions from water through polyaniline, iron oxide, and their composites. *Applied Sciences*, 10, 2882, *in press*.
- Newman S.P., Jones W., O Connor P., Stamires D.N. 2002.** Synthesis of the 3R2 polytype of a hydrotalcite-like mineral. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 153-155.
- Ngo T.D. 2020.** Introduction to Composite Materials. *Composite and Nanocomposite Materials - From Knowledge to Industrial Applications*. DOI: 10.5572/intechopen.80186.
- Nguyen V.D., Kynicky J., Ambrozova P., Adam V. 2017.** Microwave-assisted synthesis of goethite nanoparticles used for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal Materials*, 783, 1-10.
- Novillo C., Guaya D., Allen-Perkins Avendaño A., Armijos C., Cortina J.L., Cota I. 2014.** Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72-79.
- O'Hare D. 1994.** Organic and organometallic guests intercalated in layered lattices. *New Journal of Chemistry*, 18, 989-998.
- Ogata F., Kawasaki N. 2015.** Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Novel Fe–Mg Type Hydrotalcite. *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 63, 1040-1046.
- Ogata F., Nagai N., Kishida M., Nakamura T., Kawasaki N. 2019.** Interaction between phosphate ions and Fe-Mg type hydrotalcite for purification of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102897, *in press*.
- Ogawa M., Asai S. 2000.** Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide-deoxycholate intercalation compounds. *Chemistry of Materials*, 12, 3253-3255.
- Ogawa M., Kaiho H. 2002.** Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *American Chemical Society*, 18, 4240-4242
- Olfs H.W., Torres-Dorante L.O., Eckelt R., Kosslick H. 2009.** Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Applied Clay Science*, 43, 459-464.

- Olszówka J.E., Karcz R., Napruszewska B.D., Michalik-Zyma A., Duraczyńska D., Kryściak Czerwenka J., Niecikowska A., Bahranowski K., Serwicka E.M. 2018.** Effect of Mg-Al hydrotalcite crystallinity on catalytic Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acetonitrile. *Catalysis Communications*, 107, 48-52.
- Otgonjargal E., Nyamsuren B., Surenjav E., Burmaa G., Temuujin J., Dashkhuu K. 2017.** Removal of Chromium from Aqueous Solution by Thermally Treated Mg-Al Layered Double Hydroxide. *Annals of Civil and Environmental Engineering*, 1, 1-8.
- Palapa N.R., Taher T., Siregar P.M.S.B.N., Normah., Juleanti N., Wijaya A., Badri A.F., Lesbani A. 2021.** High Structural Stability and Adsorption Capacity of Zn/Al-Biochar and Cu/Al-Biochar Toward Adsorption of Cr(VI). *Journal of Ecological Engineering*, 22, 213-223.
- Patel R., Park J T., Patel M., Dash J K., Gowd E B., Karpoormath R., Mishra A., Kwak J., Kim J H. 2018.** Transition-metal-based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 12-29.
- Periyasamy S., Viswanathan N. 2018.** Hydrothermal synthesis of hydrocalumite assisted biopolymeric hybrid composites for efficient Cr(VI) removal from water. *New Journal of Chemistry*, 42, 3371-3382.
- Perrin L., Bourgois L., Laforest V. 2010.** Piégeage du Cr(VI) par les boues d'hydroxydes polymétalliques. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*, Alexandrie, Egypte, 311-317.
- Phillips J.D., Vandeperre L.J. 2011.** Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides. *Journal of Nuclear Materials*, 416, 225-229.
- Plant L.J., House W.A. 2002.** Precipitation of calcite in the presence of inorganic Phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 143-153.
- Pourghahramani P., Altin E., Mallembakam M.R., Peukert W., Forssberg E. 2008.** Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using rietveld and XRD line profile analyses. *Powder Technology*, 186, 9-21.
- Prasad P.S.R, Prasad K.S, Chaitanya V.K, Babu E.V.S.S.K., Sreedhar B., Ramana Murthy S. 2006.** In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503-511.
- Prasanna S.V., Kamath P.V. 2009.** Anion-Exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 6315-6320.
- Prévot V., Bourgeat-Lami E. 2019.** Recent advances in layered double hydroxide /polymer latexes nanocomposites: from assembly to in situ Formation. In *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, 461-495.
- Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P., Tichit D. 2000.** Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 229-247.
- Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Shunkov V.S., Kosorukov A.A., Ya. Demchenko V. 2018.** Removal of Radiocesium from Aqueous Media with Zinc–Aluminum Layered Double Hydroxide Intercalated with Copper (II) Hexacyanoferrate. *Radiochemistry*, 60, 395-399.
- Radha A.V., Kamath P.V. 2003.** Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). *Journal Mater Science*, 26, 661-666.
- Rahman A., Pullabhotla V.S.R. 2022.** Layered double hydroxide catalysts preparation, characterization and applications for process development: an environmentally green approach. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 17, 163-193.

- Rahman A., Pullabhotla V.S.R. 2022.** Layered double hydroxide catalysts preparation, characterization and applications for process development: an environmentally green approach. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 17, 163-193.
- Rahman M. T., Kameda T., Miura T., S. Kumagai S., Yoshioka T. 2020.** Facile method for treating Zn, Cd, and Pb in mining wastewater by the formation of Mg–Al layered double hydroxide. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3023-3032.
- Rajeswari A., Amalraj A., Pius A. 2015.** Removal of phosphate using chitosan-polymer composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2331-2341.
- Ramirez-Muñiz K., Perez-Rodriguez F., Rangel-Mendez R. 2018.** Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite-polyacrylamide composite. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 253-260.
- Ramola S., Belwal T., Jun Li C., Liu B Y., Wang Y.Y., Yang S.M., Zhou C.H. 2021.** Preparation and application of novel rice husk biochar-calcite composites for phosphate removal from aqueous medium. *Journal of Cleaner Production*, 299, 126802, *in press*.
- Reichel W.T. 1986.** Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid States Ionics*, 22, 135-141.
- Reichle W.T. 1978.** Mesityl oxide/isophorone weight ratio vs total acetone conversion. United States Patent, 4,086,188.
- Richetta M., Varone A., Mattoccia A., Medaglia P.G., Kaciulis S., Mezzi A., Soltani P., Pizzoferrato R. 2018.** Preparation, intercalation, and characterization of nanostructured (Zn, Al) layered double hydroxides (LDHs). *Surface and Interface Analysis*, 50, 1094-1098.
- Rius J., Allmann R. 1984.** The superstructure of the double layer mineral wermlandite  $[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}, \text{Fe}^{3+}_{0.43}) (\text{OH})_{18}]^{2+} \cdot [(\text{Ca}_{0.6}, \text{Mg}_{0.4}) (\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 168, 133-144.
- Rives V., del Arco M., Martín C. 2014.** Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Applied Clay Science*, 88, 239-269.
- Rives V., Kannan S. 2000.** Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . *Journal of Materials Chemistry*, 10, 489-495.
- Rives V., Ulibarri M.A. 1999.** Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61-120.
- Rivs V. 2002.** Layered double hydroxides: present and future. *Applied science*, 22, 75-76.
- Rocha J., del Arco M., Rives V., Ulibarri M.A. 1999.** Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2499-2503.
- Rousselot I., Taviot-Gueho C., Besse J.P. 1999.** Synthesis and characterization of mixed Ga/Al-containing layered double hydroxides: study of their basic properties through the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, and comparison to other LDHs. *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 165-174.
- Rousselot I., Taviot-Guého C., Leroux F., Léone P., Palvadeau P., Besse J. 2002.** Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Sc}^{3+}$ ) by X-Ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 137-144.
- Saha B., Griffin L., Blunden H. 2010.** Adsorptive separation of phosphate oxyanion from aqueous solution using an inorganic adsorbent. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 341-347.
- Sajid M., Sajid Jillani S M., Baig N., Alhooshani K. 2022.** Layered double hydroxide-modified membranes for water treatment: Recent advances and prospects. *Chemosphere*, 287, 132140, *in press*.

- Samani M.R., Borghei S.M., Olad A., Chaichi M J. 2010.** Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline: Poly ethyleneglycol composite. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 248-254.
- Sampieri A., Fetter G., Pfeiffer H., Bosch P. 2007.** Carbonate phobic(Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds. *Solid State Sciences*, 9, 394-403.
- Sanchez C, 1996.** Matériaux hybrids: définition et classification, Observatoire Français des Technique Avancées. Ed. Masson.
- Santos L.C., Silva A.F., Santos Lins P.V., Silva Duarte J.L., HonjoIdeA.M.L. 2019.** Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 5890-5900.
- Saslow S.A., Kerisit S.N., Varga T., Johnson K.C., Avalos N.M. Lawter A.R, Qafoku N.P. 2019.** Chromate effect on iodate incorporation into calcite. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 1624-1630.
- Segal D.L. 1984.** Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides And alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63, 183-191.
- Seliverstov E.S., Golovin S.N., Lebedeva O.E. 2022.** Layered double hydroxides containing rare earth cations: synthesis and applications. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4, *in press*.
- Shabanian M., Hajibeygi M., Raeisi A. 2020.** FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, 77-101.
- Shapovalova O E., Drozdov A.S., Brushkova E.A., Morozov M.I., Vinogradov V. 2020.** Room-temperature fabrication of magnetite-boehmite sol-gel composites for heavy metal ions removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 1933-1944.
- Shen S., Guo W., Zhuang W., Yang W., Qin L., Liu X., Yue Z. 2021.** Effect of Sm-doped Ni-Al layered double hydroxide on electrochemical performance for supercapacitors. *Physics Conference Series*, 2009, 012008, *in press*.
- Shen Y., Zhao X., Zhang X., Li S., Liu D., Fan L. 2014.** Removal of Cu<sup>2+</sup> from the aqueous solution by tartrate-intercalated layered double hydroxide. *Desalination and Water Treatment*, 57, 2064-2072.
- Sheng T., Zhang Z., Hu Y., Tao Y., Zhang J., Shen Z., Feng J., Zhang A. 2019.** Adsorption of phosphorus by using magnetic Mg–Al, Zn–Al and Mg–Fe-layered double hydroxides: comparison studies and adsorption mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 ,7102-7114.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. 1985.** Reporting physisorption data for Gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- Singh D.B., Gupta G.S., Prasad G., Rupainwar D.C. 1993.** The use of hematite for chromium (VI) removal. *Environmental Science and Health*, 28, 1813-1826.
- Siwek H., Bartkowiak A., Włodarczyk M. 2019.** Adsorption of phosphates from aqueous solutions on alginate/goethite hydrogel composite. *Water*, 11, 1-13.
- Smalenskaite A., Kaba M.M., Grigoraviciute Purniene I., Mikoliunaite L., Zarkov A., Ramanauskas R., Morkan I.A., Kareiva A. 2019.** Sol–Gel synthesis and characterization of coatings of Mg-Al layered double hydroxides. *Materials*, 12, 3738.
- So R.T., Blair N.E., Masterson A.L. 2020.** Carbonate mineral identification and quantification in sediment matrices using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1725-1730.

- Sokol D., Vieira D.E.L., Zarkov A. 2019.** Sonication accelerated formation of Mg-Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides. *Natures Sciences Sociétés*, 9, 10419 *in press*.
- Solin S.A. 1984.** Novel properties of intercalated layered solids: from graphite to sheet silicates. *Journal of molecular catalysis*, 27, 293-303.
- Song J., Cha L., Sillanpää M., Sainio T. 2023.** Removal of phosphate with a polyacrylonitrile composite functionalized by a metal organic framework-enhanced layered double hydroxide. *Water Science Technologie*, 87, 1672-1685.
- Soubeyrand Lenoir E. 2012.** Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille.
- Stanimirova T.S., Kirov G. 2001.** Mechanism of hydrotalcite regeneration. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 453-455.
- Summerscales J., Dissanayake N.P.J, Virk A.S, Hall W. 2010.** A reviews of bast fibres and their composites. Part 1– Fibres as reinforcements, *Composites: Part A*. 41, 1329-1335.
- Sun W., Zhang W., Li H., Su Q., Zhang P., Chen L. 2020.** Insight into the synergistic effect on adsorption for Cr(VI) by a polypyrrole-based composite. *RSC Advances*, 10, 8790-8799.
- Sun X., Imai T., Sekine M., Higuchi T., Yamamoto k., Akagi K. 2013.** Adsorption of phosphate by calcined Mg-Fe Layered double hydroxyde. *Journal of Water and Environment Technology*, 11, 111-120.
- Supian A.B.M., Sapuan S.M., Zuhri M.Y.M., Syams Z.E., YaH H.J. 2018.** Hybrid reinforced thermoset polymer composite in energy absorption tube application: A review. *Defence Technology*, 14, 291-305.
- Szabados M., Pásztor K., Csendes Z., Muráth S., Kónya Z., Kukovecz A., Carlson S., Sipos P., Pálinkó I. 2016.** Synthesis of high-quality, well-characterized CaAlFe-layered triple hydroxide with the combination of dry-milling and ultrasonic irradiation in aqueous solution at elevated temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 173–180.
- Talhi A., Merabet S., Bouhouf L., Boukhalfa C. 2020.** Removal of Acid black 210 by adsorption on calcite. *Desalination and Water Treatment*, 205, 407-411.
- Tang Y., Elzinga E.V., Jae Lee Y., Reeder R.J. 2007.** Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1480-1493.
- Taviot-Guého C., Leroux F. 2006.** In situ polymerization and intercalation of polymers in layered double hydroxides, *Structure and Bonding*, 119, 121-159.
- Taylor H. F. W. 1969.** Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite. *Mineralogical magazine*, 37, 338- 342.
- Taylor H. F.W. 1973.** Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine*, 39, 377-389.
- Tayone J.C. 2015.** Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) in Canned Fruit Juices. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 19, 426-432.
- Teixeira A.C., Morais A.F., Silva I.G.N., Breynaert E., Mustafa D. 2019.** Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via the memory effect. *Crystals*, 9, 1-11.
- Tejedor -Tejedor M. I., Anderson M. A. 1990.** The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6, 602-611.
- Thathsara S.K.T., Cooray A.T., Ratnaweera D.R., Mudiyansele T.K. 2019.** A novel tri-metal composite incorporated polyacrylamide hybrid material for the removal of arsenate, chromate and fluoride from aqueous media. *Environmental Technology and Innovation*, 14, 100353, *in press*.

- Thevenot F., Szymanski R., Chaumette P. 1989.** Preparation and characterization of Al rich Zn-Al hydroxalcalite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 37, 396-402.
- Thiel JP., Chiang CK., Poeppelmeier KR. 1993.** Structure of  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}$ . *Journal Chemistry of Materials*, 5, 297-304.
- Thomas G.S., Radha A.V., Kamath P.V., S. Kannan S. 2006.** Thermally induced polytype transformations among the layered double hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al. *The Journal of Physical Chemistry*, 110, 12365-12371.
- Tichit D., Bennami N.M., Figueras F., Teissier R., Kervennal J. 1998.** Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type. *Applied Clay Science*, 13, 401-415.
- Tichit D., Das N., Coq B., Durant R. 2002.** Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of Materials*, 14, 1530-1538.
- Timar Z., Huang T.N., Pravda C., Konya Z., Kukovecz A., Sipos P., Varga G., Palinko I. 2021.** Oxidation of cysteinate anions immobilized in the interlamellar space of CaAl-layered double hydroxide. *Materials*, 14, 1202, in press.
- Tompsett G.A., Krogh L., Griffin D.W., Conner W.C. 2005.** Hysteresis and scanning behavior of mesoporous molecular sieves. *Langmuir*, 21, 8214-8225.
- Touati S. 2014.** Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionano composites à base d'alginate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Tran D.N.H., Kabiri S., Wang L., Losic D. 2015.** Engineered graphene-nanoparticle aerogel composites for efficient removal of phosphate from water. *Journal of Materials Chemistry*, 3, 6844-6852.
- Trang V.T., Thi T.L., Quy N.V., Phan V.N., Tuan H.V., Huy T.Q., Dinh N.X., Le A.T. 2020.** Enhanced adsorption efficiency of inorganic chromium (VI) ions by using carbon encapsulated hematite nanocubes. *Advanced Materials and Devices*, 5, 392-399.
- Traversa E., Montesperelli G., Nunziante P., Chiozzini A. 1992.** The thermal behaviour of the hydroxide mixtures used for the synthesis of Mg-Fe spinel. *Journal of thermal analysis*, 38, 2583-2592.
- Tsai W.T. 2013.** Microstructural characterization of Calcite-Based powder materials prepared by planetary ball milling. *Materials*, 6, 3361-3372.
- Tzou Y.M., Wang M.K., Loeppert R.H. 2003.** Effects of Phosphate, HEDTA, and Light Sources on Cr(VI) Retention by Goethite. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12(1), 69-84.
- Ugbe F.A., Funtua M.A., Kudayisi V.A. 2018.** Adsorption isotherms and thermodynamics study of Cd (II), Cr (III) and Cr (VI) binding by natural goethite and synthetic goethite adsorbents. *Nigerian Journal of Chemical Research*, 23, 1-18.
- Ugilt S. H., Postma D., Jakobsen R., Larsen F. 2011.** Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2911-2923.
- Ulusoy U., Çayirli S., Bayar G., Gokcen H.S. 2023.** Comparison of Particle Shape, Surface Area, and Color Properties of the Calcite Particles Ground by Stirred and Ball Mill. *Minerals*, 13, 99, in press.
- Unuabonah E.I., Adewuyi A., Kolawole M.O., Omorogie M.O., Olatunde O.C., Fayemi S.O., Günter C., Okoli C.P., Agunbiade F.O., Taubert A. 2017.** Disinfection of water with new chitosan-modified hybrid clay composite adsorbent. *Helyon*, 3, e00379.

- Unuabonah, E.I., Günter, C., Weber, J., Lubahn, S., Taubert, A., 2013.** Hybrid Clay: a new highly efficient adsorbent for water treatment. *Sustainable Chemistry and Engineering*, 1, 966-973.
- Vaccari A. 1998.** Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 41, 53-71.
- Varga G., Karádi K., Kukovecz A., Kónya Z., Sipos P., István P. 2019.** Placing Ni(II) ions in various positions in/on layered double hydroxides: synthesis, characterization and testing in C–C coupling reactions. *Catalysis Letters*, 149, 2899-2905.
- Velu S., Ramkumar V., Narayanan A., Swamy S. 1997.** Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc aluminium hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science*, 32, 957-964.
- Velu S., Sabde D P., Shah N., Sivasanker S. 1998.** New Hydrotalcite like Anionic Clays Containing Zr<sup>4+</sup> in the Layers: Synthesis and Physicochemical Properties. *Chemistry of Materials*, 10, 3451-3458.
- Velu S., Suzuki K., Kapoor M P., Tomura S., Ohashi F., Osaki T. 2000.** Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II) Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]. *Chemistry of Materials*, 12, 719-730.
- Venditti F., Ceglie A., Palazzo G., Colafemmina G., Lopez F. 2007.** Removal of chromate from water by a new CTAB–silica gelatin composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 353-361.
- Vial S. 2005.** Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand.
- Vichi F.M., Alves O.L. 1997.** Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1631-1634.
- Vijayamma R., Kalarikkal N., Thomas S. 2020.** Layered double hydroxide based nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science, Medicine*, 677-714.
- Walter D., Buxbaum G., Laqua W. 2001.** The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analytical and Calorimetry*, 63, 733-748.
- Walter G.W. 1986.** A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26, 681-703.
- Waltham C.A., Eick M.J. 2002.** Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 818-825.
- Wang C., Yu S., Cwiertny D. M., Yin Y., Myung N. V. 2021.** Phosphate removal using surface enriched hematite and tetra-n-butylammonium bromide incorporated polyacrylonitrile composite nanofibers. *Science of The Total Environment*, 770, 145364, *in press*.
- Wang H., Dai J., Chen H., Wang F., Zhu Y., Liu J., Zhou B., Yuan R. 2023.** Adsorption of phosphate by Mg/Fe-doped wheat straw biochars optimized using response surface methodology: Mechanisms and application in domestic sewage. *Environmental Engineering Research*, 28, 210602, *in press*.
- Wang H., Zhang Z., Jing M., Tang S., Wu Y., Liu W. 2020.** Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol. *Applied Clay Science*, 186, 105433, *in press*.
- Wang J., Wei M., Rao G., Evans D.G., Duan X. 2004.** Structure and thermal decomposition of sulfated  $\beta$ -cyclodextrin intercalated in a layered double hydroxide. *Solid-State Chemistry*, 177, 366-371.
- Wang X., Chuan J., Chen Y., Wang X., Zhao G., Zhang X., Wu L., Liu X., Dong B., Zhang Y. 2020.** Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor

intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 291-300.

**Wang X., Wenfeng F.L.Li., T.W., Feng X., Sparks D.L. 2013.** Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: Comparison with well-crystalline Fe (Hydr) Oxides. *Soil Science*, 178, 1-11.

**Wang X., Zhu X., Meng X. 2017.** Preparation of a Mg/Al/Fe layered supramolecular compound and application for removal of Cr(VI) from laboratory wastewater, *RSC Advances*, 7, 34984-34993.

**Wang Y., Zhang D. 2012.** Synthesis, characterization, and controlled release antibacterial behavior of antibiotic intercalated Mg–Al layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*, 47, 3185-3194.

**Wijitwongwan R., Intasa-ard S., Ogawa M. 2019.** Preparation of layered double hydroxides toward precisely designed hierarchical organization. *Chemical engineering*, 3, 68-90.

**Wu P., Wu T., He W., Sun L., Li Y., Sun D. 2013.** Adsorption properties of dodecylsulfate-intercalated layered double hydroxide for various dyes in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 726-731.

**Wu T., Mao L., Wang H. 2015.** Adsorption of fluoride on Mg/Fe layered double hydroxides material prepared via hydrothermal process. *RSC Advances*, 5, 23246–23254.

**Xiao L., Wang Z., Wang D., Lan Y., Kong Q. 2023.** Preparation of Ca-Mg-Al calcined layered double hydroxides and application on the removal of phosphates. *Water Science and Technology*, 87, 798-811.

**Xiao R.b., Wang J.J., Li R., Park J., Meng Y., Zhou B., Pensky S., Zhan Z. 2018.** Enhanced sorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite. *Chemosphere*, 208, 408-416.

**Xie Z.H., Zhou H.Y., He CS., Pan Z.C., Yao G., Lai B. 2021.** Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128713, *in press*.

**Xu Y., Chen J., Chen R., Yu P., Guo S., Wang X., 2019.** Adsorption and reduction of chromium (VI) from aqueous solution using polypyrrole/calcium rectorite composite adsorbent. *Water Research*, 160, 148-157.

**Xu Y., Liu T., Huang Y. 2020.** Role of phosphate concentration in control for phosphate removal and recovery by layered double hydroxides. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 16612-16623.

**Xu Z.P., Kurniawan N.D., Bartlett P.F., Gao Qing Lu G.Q. 2007.** Enhancement of Relaxivity Rates of Gd–DTPA Complexes by Intercalation into Layered Double Hydroxide Nanoparticles. *Chemistry European journal*, 13, 2824-2830.

**Yan H., Wei M., Ma J., Evans D.G., Duan X. 2010.** Plane-Wave density functional theory study on the structural and energetic properties of cation-disordered Mg-Al layered double hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 114, 7369-7376.

**Yan K., Wu G., Jin W. 2016.** Recent advances in the synthesis of layered, double hydroxide-based materials and their applications in hydrogen and oxygen evolution. *Energy Technology*, 4, 354–368.

**Yang K., Yan L., Yang Y., Yu S., Shan R., Yu H., Zhu B., Du B. 2014.** Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 124, 36-42.

**Yun S.K., Pinnavaia T.J. 1995.** Water Content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemistry of Materials*, 7, 348-354.

- Zabel H., Solin S.A. 1990.** Graphite intercalation compound I: structure and dynamics. Springer Serie in Materials Science, SSMaterials, 14.
- Zhang A., Wang C., Xu Q., Liu H., Wang Y., Xia Y. 2015.** A Hybrid Aerogels of Co-Al Layered Double Hydroxides/Graphene with Three-dimensional Porous Structure as a novel electrode material of supercapacitors. RSC Advances, 5, 26017-26026.
- Zhang C., Shao M., Zhou L., Li Z., Xiao K., Wei M. 2016.** Hierarchical Ni-Fe layered double hydroxide hollow microspheres with highly-efficient behavior toward oxygen evolution reaction. ACS Applied Materials and Interfaces, 8, 33697-33703.
- Zhang F., Du N., Li H., Liang X., Hou W. 2014.** Sorption of Cr(VI) on Mg–Al–Fe layered double hydroxides synthesized by a mechanochemical method. RSC Advances, 4, 46823-46830.
- Zhang F., Wang M., Zhou L., Ma X., Zhou Y. 2015.** Removal of Cd (II) from aqueous solution using cross-linked chitosan-zeolite composite. Desalination and Water Treatment, 54, 2546-2556.
- Zhang L., He F., Mao W., Guan Y. 2020.** Fast and efficient removal of Cr(VI) to ppb level together with Cr(III) sequestration in water using layered double hydroxide intercalated with diethyldithiocarbamate. Science of The Total Environment, 727, 138701, *in press*.
- Zhang L., Liang J., Yue L., Dong K., Li J., Zhao D., Li Z., Sun S., Luo Y., Liu Q., Cui G., Alshehri A.A. 2022.** Benzoate anions-intercalated NiFe-layered double hydroxide nanosheet array with enhanced stability for electrochemical seawater oxidation. Nano Research Energy, 1, 9120028, *in press*.
- Zhang M., Gao B. 2013.** Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. Chemical Engineering, 226, 286-292.
- Zhang Q., Ji F., Zhao T., Shen Q., Fang D., Kuang L., Jiang L., Ding S. 2019.** Systematic screening of layered double hydroxides for phosphate removal and mechanism insight. Applied Clay Science, 174, 159-169.
- Zhang R., Ai Y., Lu Z. 2020.** Application of multifunctional layered double hydroxides for removing environmental pollutants: recent experimental and theoretical progress. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 103908, *in press*.
- Zhang X., Zhang L., Liu Y., Li M., Wu X., Jiang T., Chen C., Peng Y. 2020.** Mn-substituted goethite for uranium immobilization: A study of adsorption behavior and mechanisms. Environmental Pollution, 262, 114184, *in press*.
- Zhang Z., Yu H., Zhu R., Zhang X., Yan L. 2020.** Phosphate adsorption performance and mechanisms by nanoporous biochar–iron oxides from aqueous solutions. Environmental Science and Pollution Research, 27, 28132-28145.
- Zhang, W., Xu, F., Wang, Y., Luo, M., Wang, D., 2014.** Facile control of zeolite NaA dispersion into xanthan gumealginate binary biopolymer network in improving hybrid composites for adsorptive removal of Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. Chemical Engineering Journal. 255, 316-326.
- Zhao H., Xu J., Liu L., Rao G., Zhao C., Li Y. 2015.** Synthesis of novel MgAl layered double oxide grafted TiO<sub>2</sub> cuboids and their photocatalytic activity on CO<sub>2</sub> reduction with water vapor. Catalysis and Science Technology, 5, 3288-3295.
- Zhao S., Yi H., Tang X., Gao F., Yu Q., Zhou Y., Yang Z. 2016.** Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal. Ultrasonics Sonochemistry, 32, 336-342.
- Zhao W., Liu D., Li H., Feng Q., Xu G., Yuan J., Jia X. 2013.** Influence of pulp pH on flotation of fluorite and calcite. Advanced Materials Research, 616, 614-618.

**Zhou H., Tan Y., Yang Y., Zhang Y., Lei X., Yuan D. 2021.** Application of Fe-Mg-Mn layered double hydroxides for phosphate anions adsorptive removal from water. *Applied Clay Science*, 105903, *in press*.

**Zhou R.b., Yu J.X., Li H.X., Chi R. 2020.** Removal of phosphate from aqueous solution by ferrihydrite/bagasse composite prepared through in situ precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125144, *in press*.

**Zhu S., Wang S., Yang X., Tufail S., Chen C., Wang X., Shang J. 2020.** Green sustainable and highly efficient hematite nanoparticles modified biochar-clay granular composite for Cr(VI) removal and related mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 276, *in press*.

**Zhu Y., Yue X., Xie F. 2020.** Adsorptive removal of phosphate by a Fe–Mn–La tri-metal composite sorbent: Adsorption capacity, influence factors, and mechanism. *Adsorption Science and Technology*, 38, 254-270.

**Zhu Y., Zeng C., Zhu R., Xu Y., Wang X., Zhou H., Zhu J., He H. 2019.** TiO<sub>2</sub>/Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo Fenton process. *Journal of Environmental Sciences*, 80, 208-217.

## **Annexes**

# Annexe 1

## Produits chimiques utilisés

Produit	Formule	Marque
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	Biochem Chemopharma
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Biochem Chemopharma
Chlorure de calcium hydraté	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Prolabo
Chlorure de fer(III)	$FeCl_3$	Biochem Chemopharma
Chlorure de magnésium hydraté	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Biochem Chemopharma
Chromate de potassium	$K_2CrO_4$	Biochem Chemopharma
Diphenylcarbazine	$C_{13}H_{14}N_4O$	Sigma-Aldrich
Ethanol absolu	$C_2H_6O$	Analar Normaphar
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem Chemopharma
Molybdate d'ammonium hydraté	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Panreac
Phosphate monopotassique	$KH_2PO_4$	Carlo Erba
Tartrate double d'antimoine et de potassium	$C_4H_4KO_7Sb, 1/2 H_2O$	Biochem Chemopharma

## **Annexe 2**

### **Photos des HDLs préparés sans calcination**

**HDL Mg-Fe préparé à pH: 12**



**HDL Mg-Fe préparé à pH: 10**



### **Photos des HDLs préparés avec calcination à 500°C**

**HDL Mg-Fe préparé à pH: 12**



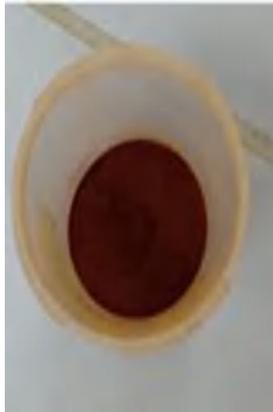
**HDL Mg-Fe préparé à pH: 10**



## Annexe 3

### Photos des composites calcite-goethite

**Composite calcite-goethite  
préparé à pH: 12**



**Composite calcite-goethite  
préparé à pH: 10**



### Photos des composites calcite-hematite

**Composite calcite-hematite  
préparé à pH: 12**



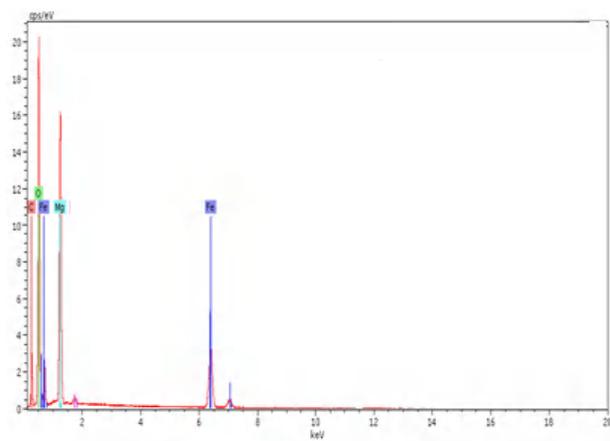
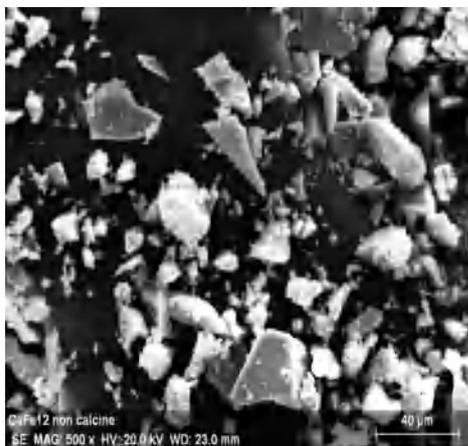
**Composite calcite-hematite  
préparé à pH: 10**



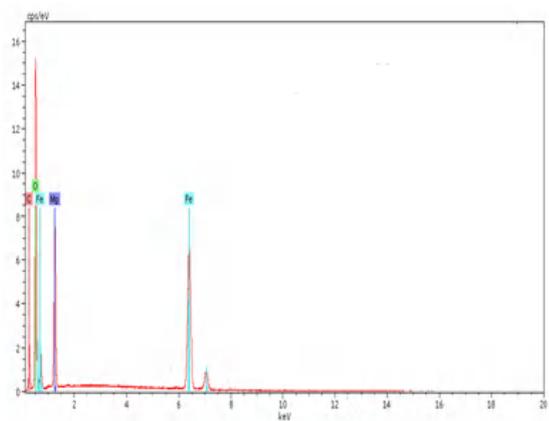
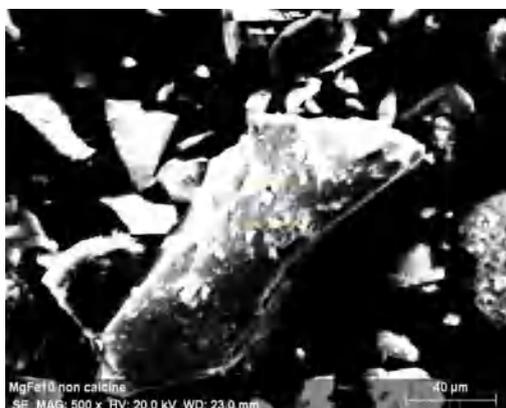
# Annexe 4

## Photos MEB et spectres EDX des HDLs préparés sans calcination

### HDL Mg-Fe préparé à pH: 12



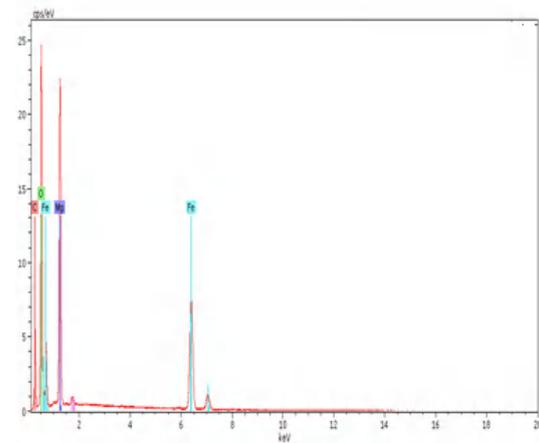
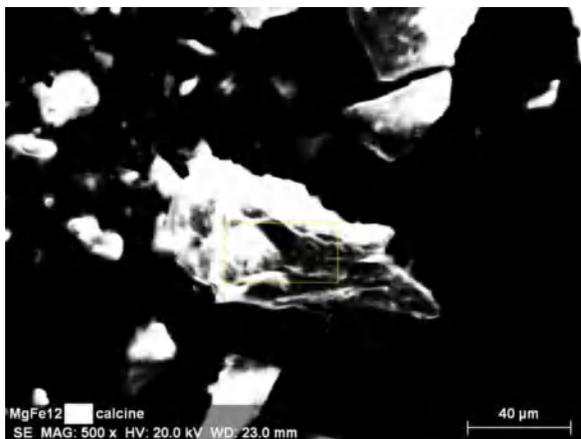
### HDL Mg-Fe préparé à pH: 10



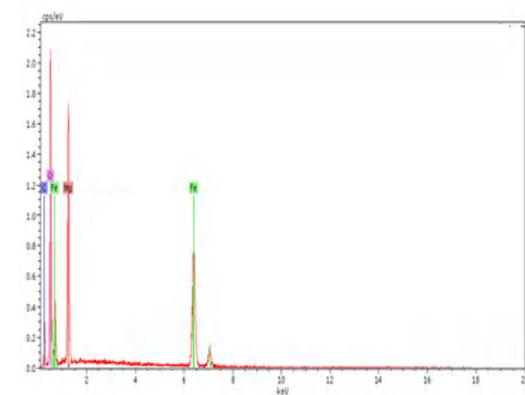
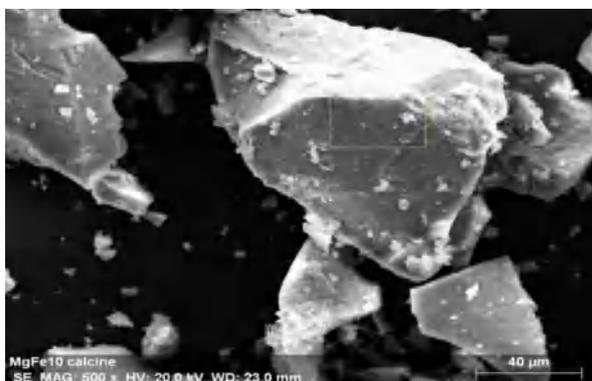
# Annexe 5

## Photos MEB et spectres EDX des HDLs préparés avec calcination à 500°C

### HDL Mg-Fe préparé à pH: 12



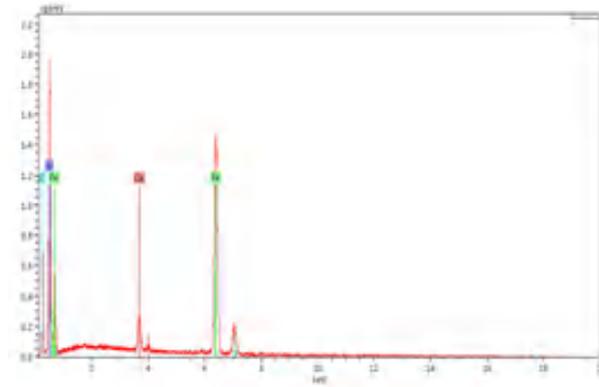
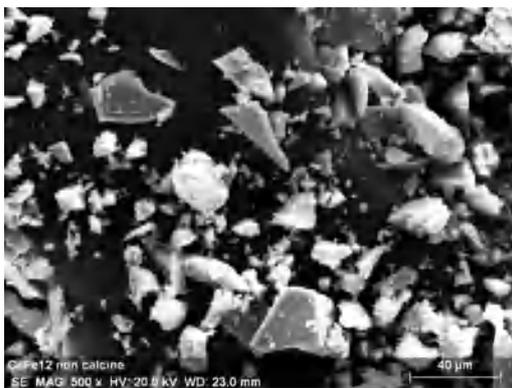
### HDL Mg-Fe préparé à pH: 10



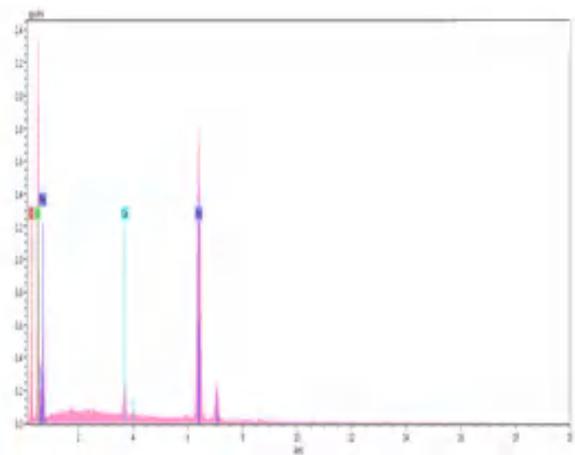
## Annexe 6

### Photos MEB et spectres EDX des composites calcite-goethite préparés

#### Composite calcite-goethite préparé à pH: 12



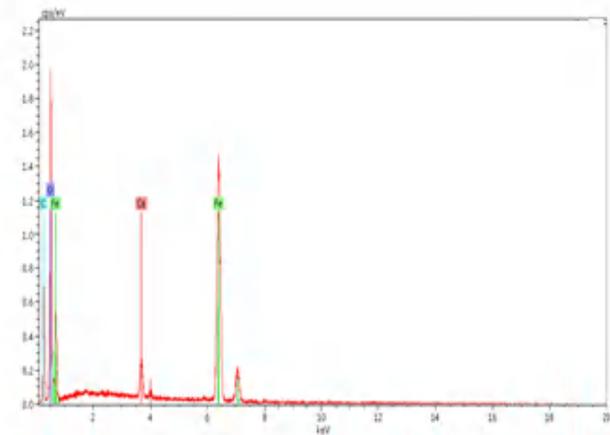
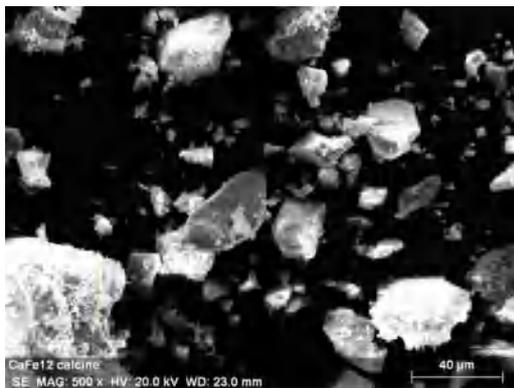
#### Composite calcite-goethite préparé à pH: 10



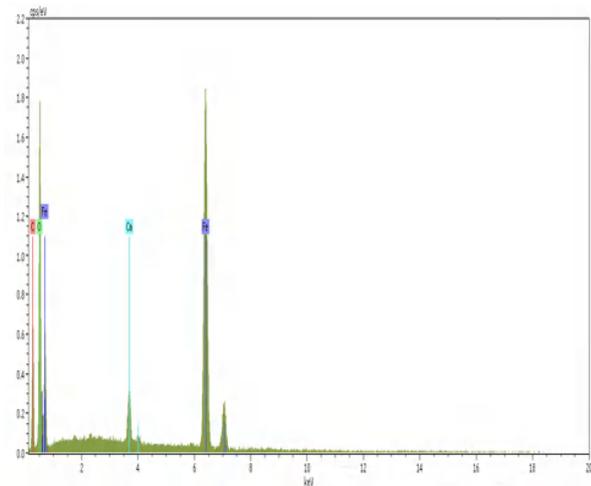
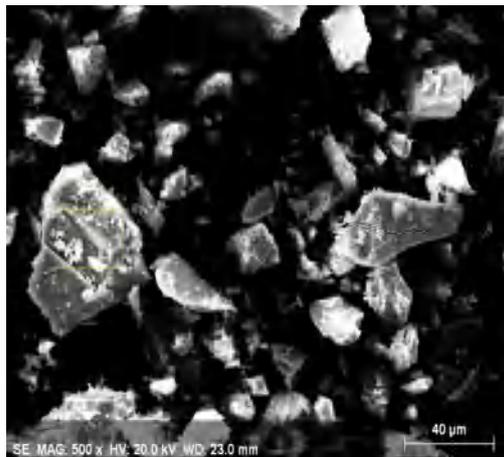
# Annexe 7

## Photos MEB et spectres EDX des composites calcite-hematite préparés

### Composite calcite-hematite préparé à pH: 12



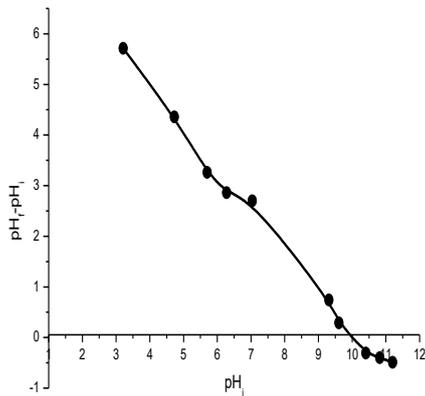
### Composite calcite-hematite préparé à pH: 10



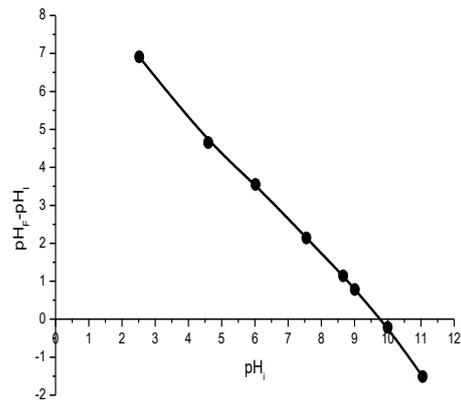
## Annexe 8

### Détermination de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des HDLs Mg-Fe préparés sans calcination

HDL Mg-Fe préparé à pH: 12

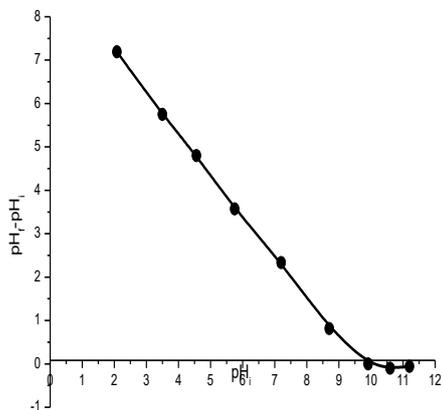


HDL Mg-Fe préparé à pH: 10

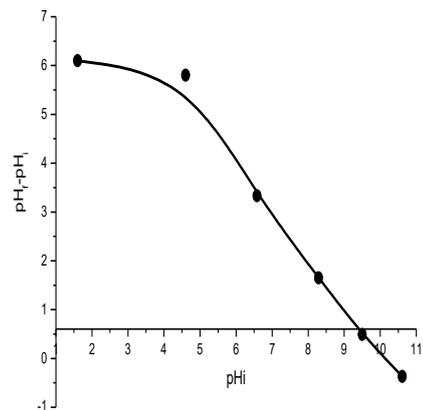


### Détermination de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des HDLs Mg-Fe préparés avec calcination à 500°C

HDL Mg-Fe préparé à pH: 12



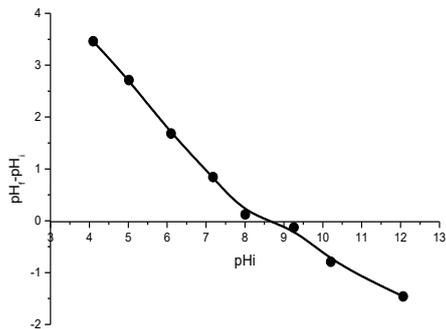
HDL Mg-Fe préparé à pH: 10



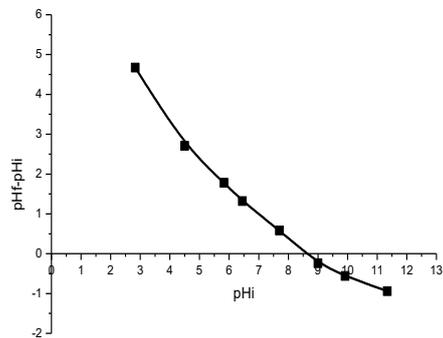
## Annexe 9

### Détermination de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des composites calcite-goethite préparés

Composite calcite -goethite  
préparé à pH: 12

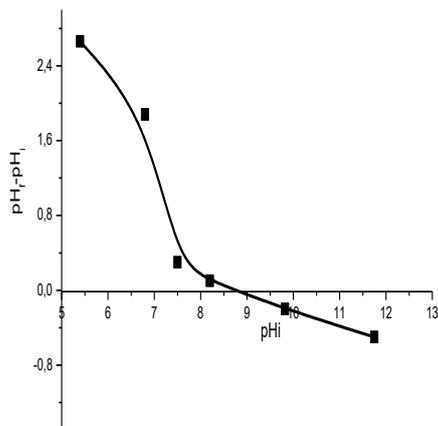


Composite calcite-goethite  
préparé à pH: 10

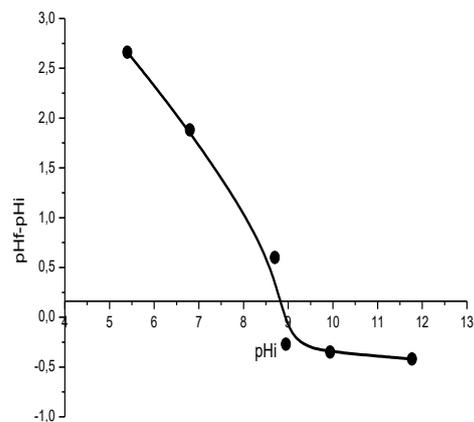


### Détermination de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des composites calcite-hematite préparés

Composite calcite -hematite  
préparé à pH: 12



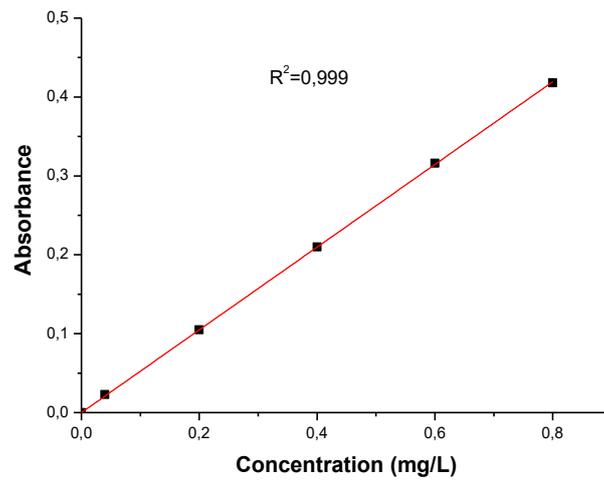
Composite calcite- hematite  
préparé à pH: 10



# Annexe 10

## Droites d'étalonnage

### Droite d'étalonnage du dosage des ions phosphate (700 nm)



### Droite d'étalonnage du dosage des ions Cr(VI) (540 nm)

