

NANOCOMPOSITES MATERIALS - LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDES USED IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

MĂDĂLINA- ȘTEFANIA PÎRVAN^{1,2,*}, DIANA MIRILĂ¹, ALISA VASILICA ARUȘ¹, ANA- MARIA GEORGESCU¹, GABRIELA MUNTIANU¹, ANA MARIA ROȘU¹, NICOLETA PLATON¹, RACHID BRAHMI², LAURANCE PIRAULT- ROY², DENISA ILEANA NISTOR¹

¹ Universitățile "Vasile Alecsandri" din Bacău, Calea Mărășești 156, Bacău, 600115, Roumanie

² Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP)-UMR 7285 Poitiers University, Poitiers, France

Auteur correspondant à: „Vasile Alecsandri” University of Bacau
La adresse email: pirvanmadalina@ub.ro
Tél.: +40 754 756 209

Abstract: Polymeric nanocomposite materials derive from two components: polymers and inorganic materials. These materials have attracted the attention of scientists because of their unexpected properties. Polymeric nanomaterials have a layered structure and present various properties such as: specific surface area, pore diameter, thermal stability, mechanical and flame-retardant properties that can be significantly improved by their processing and used as nanofilters. The layered nanostructure materials involved in this area mainly include silicates, manganese oxides, laminated phosphates, titanates, molybdenum sulphide and laminated double hydroxides (LDH). Among them, LDH, also called anionic clay are considered a class of clays. Anionic clays are mixed hydroxides layered with interlayer space which contain exchangeable anions and water molecules. Depending on the polytype form and composition are used many names for these material. The most used terms being layered double hydroxides - LDH or hydrotalcite-type - HT compounds.

Keywords: anionic clays , layered double hydroxides , wastewater, adsorption

1. INTRODUCTION

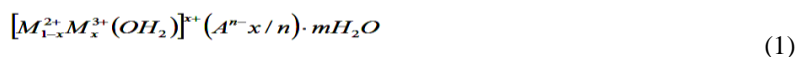
Depuis d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicroniques, les nanocomposites. Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt de par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIX^e siècle. Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers de Almann et Taylor.^[1,2] La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. La caractérisation fine de la structure et de la morphologie des nanocomposites obtenus par renforts lamellaires en relation avec leurs comportements rhéologiques est le principal objectif.

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures. Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés:

1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
2. Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié : ce sont des structures dé laminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, du point de vue de la charge portée par les feuillets, avec les argiles cationiques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Ces argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions inter foliaires, solvates par des molécules d'eau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction etc. ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse environnementale. Le composé minéral constitué de Mg, Al et CO₃ existant sous forme d'agrégats lamellaires ou en plaquettes, est plus connu sous le nom d'hydrotalcite.

Parmi tous les nanomatériaux, les LDH peuvent être reconnues comme l'un des nanocandidats les plus intéressants avec une large gamme d'applications en raison de leurs caractéristiques merveilleuses en termes d'économie, de polyvalence et de méthodes de préparation faciles, de surfaces élevées, de compositions uniformes de cristallinité pointue, de structures lamellaires, des capacités d'échange d'ions élevées et des effets de mémoire. La formule générale des LDH est exprimée comme suit (1):



La substitution partielle de M² par M³ entraîne un excès de charge positive dans les feuillets compensé par la présence d'espèces anioniques dans l'espace interfeuille. En théorie, la quantité d'anions Aⁿ⁻ intercalés est directement dépendante du nombre n et de la concentration y de cations trivalents M³⁺.^[3,4]

Une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification très difficile sur le terrain. La première formule exacte de l'hydrotalcite, [Mg₆Al₂(OH)₁₆] CO₃·4H₂O, et d'autres composés isomorphiques, fut présenté par E. MANASSE, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). Il fut ainsi le premier à admettre que les ions carbonate étaient essentiels dans ce type de structure, alors que l'idée la plus courante à l'époque, et qui persista pendant plusieurs années, était que ces composés étaient simplement des hydroxydes mixtes. Les HDL, ou bien leur produit de décomposition thermique trouve leur place dans beaucoup d'applications industrielles : y compris dans les produits pharmaceutiques, les adsorbants, la catalyse et les charges inorganiques. En outre, la HDL a été largement utilisée dans divers domaines tels que les catalyseurs, les hôtes échangeurs d'ions, la délivrance de médicaments, le réacteur hydrothermique et les additifs ignifuges respectueux de l'environnement. Les argiles anioniques pourraient être des adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ceux sont des hydroxydes doubles lamellaires à grandes capacités d'adsorption due à leurs charges de surface. Beaucoup de chercheurs ont étudié l'adsorption des colorants cationiques par les argiles naturelles alors que d'autres se sont intéressés aux colorants anioniques très fréquemment utilisés mais difficilement adsorbables. Les HDLs sont également des matrices intéressantes pour la restauration environnementale à cause de leur propriété d'échange anionique et l'importante charge de surface des feuillets ; elles sont utilisées pour le piégeage de différentes espèces comme les phosphates, les colorants, les pesticides et beaucoup d'autres polluants. Comme ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée, ils ont été utilisés comme électrolytes et conducteurs protoniques. Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie

fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, et autre.). Afin d'améliorer les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins, il a été proposé d'additionner au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn, Zn, Al, et Fe.^[5,6,7,8] Mousty a également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des molécules organiques électro actives telles que l'antraquinonesulfonate et le nitrobenzensulfonate. Ces molécules organiques sont capables de se réduire et de s'oxyder et elles peuvent dans ces conditions jouer le rôle de navette électronique entre l'électrode et les espèces présentes en solution.^[9,10,11] L'application potentielle de ces électrodes modifiées en électro-catalyse et pour des biocapteurs a été envisageable. Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques. Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires. Ils sont également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie. Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufène ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP).^[10,11,12,13] Dans ces applications, les HDL jouent le rôle de protecteur des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer le rôle de vecteur des principes actifs (contrôler le lieu de libération des principes actifs dans l'organisme). L'incorporation des molécules biologiques telles que l'ADN, l'adénosine triphosphate (ATP), les acides aminés ou les enzymes et les vitamines dans les hydroxydes doubles lamellaires a suscité une attention croissante ces dernières années.^[14,15] Les hydroxydes doubles lamellaires sont également intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes ou Ren.et coll. Ont montré que l'immobilisation de la Pénicilline G acylés (PGA) dans les interfeuillet d'un hydroxyde double lamellaire à base de Mg/Al conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. Ils ont démontré que l'immobilisation de l'enzyme se faisait en trois étapes mettant en jeu les ions glutamate présents dans les interfeuillet de l'hydroxyde double lamellaire.^[16,17,18] Des chercheurs étudient aussi la photostabilité de molécules organiques photoactives une fois confinées entre les feuillet de l'HDL.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. Les HDL ont de plus grandes affinités pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents et peuvent prendre l'espèce anionique de la solution par trois mécanisme différents : par adsorption, par échange anionique de couche intercalaire ou par reconstruction extérieure d'un précurseur calciné HDL par « effet mémoire ». Cette aptitude à piéger ces anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols et aussi des eaux. De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage, par exemple d'oxoanions comme NO_3^- , SO_4^{2-} ou d'anions simples comme F^- , Cl^- , I^- par des hydroxydes doubles lamellaires. La présence de couleur dans beaucoup d'effluents industriels est fortement indésirable et les hydroxydes doubles lamellaires se sont avérés particulièrement efficaces à enlever divers colorants synthétiques. Citons le Bleu Acide 29 qui pourrait être adsorbé sur la surface ou dans la couche intercalaire par échange anionique ; un temps d'équilibre d'une heure montre que 99% de colorant a été retenu par le nanomatériau. Les sorbants réutilisés montrent souvent de grandes possibilités d'adsorption. Bie que les colorants anioniques soient efficacement enlevés, des colorants cationiques et non ioniques peuvent également être enlevés à des degrés moindres.^[19,20]

Autres applications prévoir comment Wong et Buchheit ont utilisé l'effet mémoire de l'hydroxyde calciné Li/Al de l'inclure dans une matrice époxyde perméable à l'eau pour voir la prise d'eau dans les enduits organiques optiquement opaques. Raki et autres ont montré la possibilité de l'utilisation des HDL dans le domaine du bâtiment, en mélangeant les nanocomposites avec le ciment, les acides nitrobenzoïque, naphthalene-2,6-disulfonis, le naphthalene-2 et des sels de l'acide sulfonique ont été utilisés comme mélanges dans la fabrication du béton. Ainsi ces matériaux composites pourraient avoir un effet sur la cinétique de l'hydratation de ciment en programmant leur dégagement temporel.

On peut distinguer deux grandes classes de structure lamellaire, selon si le feuillet est chargé ou neutre. La cohésion des composés de feuillet chargé est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, comprenant des ions (de même nature ou de nature différente) et des molécules d'eau. Dans le cas de feuillet neutre, le domaine interlamellaire est dénommé « espace de Van der Waals » et peut

également présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électronique.^[21,22]

2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Préparation et caractérisation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. En faisant varier le rapport $Mg : Al$ il est possible d'élaborer des matériaux à propriétés physico-chimiques modulables pour une grande variété d'applications. Ensuite, on peut insérer dans leur composition toute une série d'anions. Nous avons préparés des composites de type hydrotalcite par co-précipitation pH constant. Nous avons ainsi obtenu plusieurs matériaux avec différents rapports $Mg : Al$ ²³. Ainsi, en partant de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en diverses proportions, par co-précipitation à des pH correspondants, nous avons obtenus plusieurs types de HDLs²³ (figure 1).



Fig.1. Ensemble expérimental pour la préparation des HDLs

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Après co-précipitation les produits ont été séchés et caractérisés. La détermination des propriétés physiques a été réalisée par l'intermédiaire des techniques d'analyse DRX, FTIR et BET.

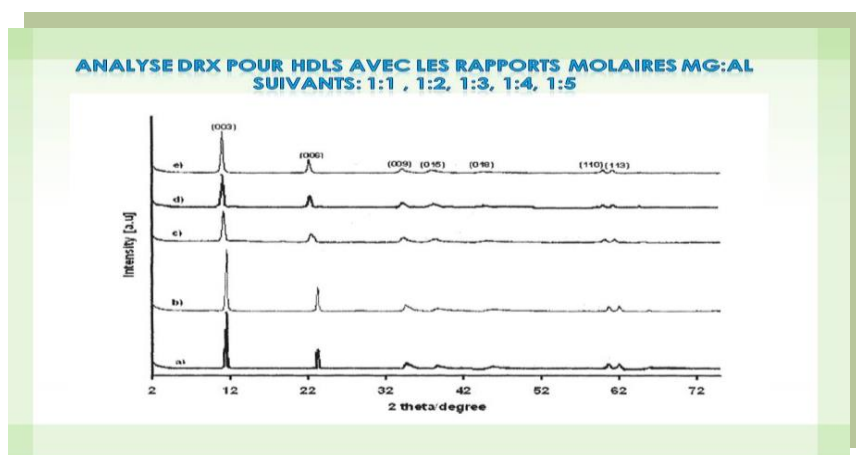


Fig. 2. DRX des LDHs rapport molaire $Mg : Al$:
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4; (e) 1:5^[23,24]

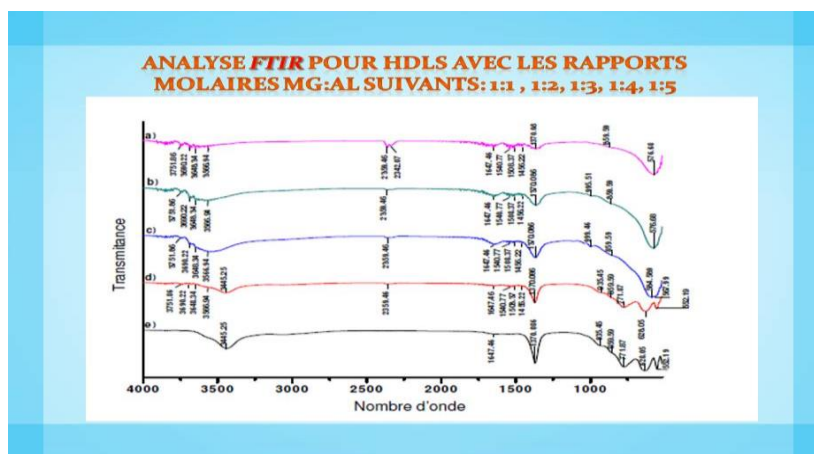


Fig. 3. FTIR des LDHs rapport molaire $Mg : Al$:
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4; (e) 1:5^[24]

Dans la Figure 2, on peut constater les modifications de spectres DRX dues à la variation du rapport molaire $Mg:Al$. Si les mêmes pics apparaissent, on observe des intensités différentes qui correspondent à la diminution du contenu en aluminium. La Figure 3 montre que l'on retrouve aussi les mêmes bandes d'absorption dans les cinq produits, mais le rapport interne diffère. Ceci souligne la modification due au rapport $Mg:Al$ ainsi que la variation de la nature des liaisons $H \cdots O$, c'est-à-dire le degré d'hydratation.

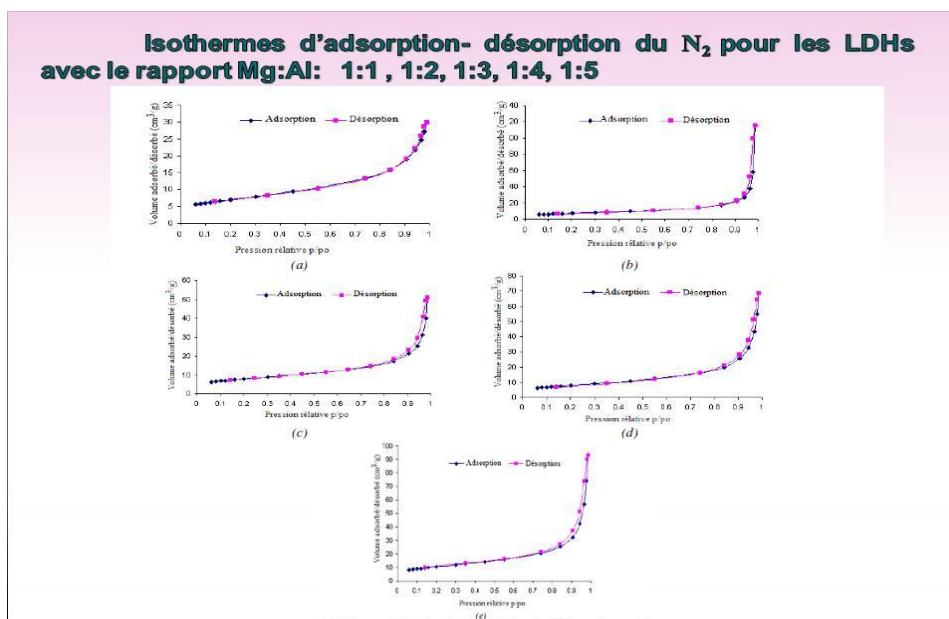


Fig.4. Isothermes d'adsorption- désorption du N_2 pour les LDHs avec le rapport $Mg:Al$:
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4; (e) 1:5^[24]

Dans la Figure 4 sont présentées les isothermes d'adsorption d'azote pour les matériaux ayant différents rapports $Mg : Al$. Due à leur forme et conformément à la littérature, les isothermes obtenues sont de type IV ce qui indique que les composés analysés sont des matériaux prépondérants mésoporeux. Avec l'augmentation du rapport $Mg : Al$, on observe une augmentation de la capacité d'adsorption ce qui peut-être dû au fait qu'une quantité importante de magnésium modifie la structure de LDHs par l'augmentation de la porosité²⁵.

4. CONCLUSIONS

Les élaborations des matériaux à base d'hydroxydes doubles lamellaires ainsi que leurs caractérisations en termes de structure et de capacité d'adsorption (par DRX, FTIR et BET) ont conduit aux conclusions suivantes:

- ☞ Selon cette nouvelle procédure, plusieurs types des matériaux (MgAl-HDL) ont été obtenus en partant de différentes quantités de nitrates d'aluminium et magnésium , par co-précipitation à pH constant avec l'hydroxyde de sodium.L'augmentation du rapport Mg : Al augmente la capacité d'adsorption de ces matériaux.
- ☞ Dans la fermentation lactique, la présence du matériau MgAl (5:1)-HDL sousultrasons a permis l'élaboration d'une nouvelle technologie de fabrication de yogourt.
- ☞ Les argiles HDL sont utilisées comme matériaux non conventionnels dans des plusieurs domaines en particulier dans la protection de l'environnement, si leurs structure est modifiée => sont de bons adsorbants pour le dioxyde de carbone.
- ☞ À cause des très bonnes propriétés des matériaux que nous proposons et une application des matériaux HDLs synthétisés dans notre laboratoire concerne la rétention de polluants organiques persistants sur des matrices HDL

RÉFÉRENCES

- [1] Manasse, E., Atti. Soc.Toscana Sc.Nat, Proc Verb, 24, 92,1915.
- [2] Allmann, R., Jespen, P., N. Jb. Miner. Mh., 12, 544, 1969.
- [3] Taylor, H.F.W., Crystal structures of some double hydroxide minerals. Mineralogical Magazine, 39-304, 1973.
- [4] Taylor, R.M., The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. Clay Minerals,. 19: p. 591-603, 1984.
- [5] Ookubo, A., K. Ooi, and H. Hayashi, Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate. Journal of Pharmaceutical Sciences, 81(11): p. 1139-1140, 1992.
- [6] S. A. Solin, D. R. Hines, — layer rigidityin disorder LiAlLDH, J. Phys. Chem. Solids, 182,212-220 ,1995.
- [7] TAGAYA, H., OGATA, A., KUWAHARA, T., KARASU, M., KADOKAWA, J., CHIBA, K., Microporous Mater., 7, 151, 1996.
- [8] Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil.
- [9] Bocclair, J., Physical and Chemical Interactions between Mg: Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate. Journal of Solid State Chemistry, 161(2): p.249-258, 2001.
- [10] L.Ren, J.He, D.G.Evans, X.Duan, R.Ma, Mol.Catal. B: Enzymatic. 16,65-71, 2001.
- [11] J.Orthman, H.Y.Zhu, G.Q.Lu, Separ.Purif.Technol. 31, 53, 2003.
- [12] FORANO, C., Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G., Elsevier Academic Press , pages 425–458 ,2004.
- [13] M. del Arco,S Gutierrez, C.Martin, V.Rives , — synthesis and characterization LDH intercaled with non steroidal anti inflammatory, Journal of Solid State Chemistry177,3954–3962, 2004.
- [14] M.B.A Rahman, M.Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z..A Rahman,A.B.Salleh, Catal. Tofay, 93-95, 4015-410, 2004.
- [15] F.Wong, R.G.Buchheit, Prog.Org. Coatings, 51, 91, 2004.
- [16] L.Raki, J.J.Beaudoin, L.Mitchell, Cem.Concr.Res. 34, 1717, 2004.
- [17] DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP, Mai 2004, 112 p. 3 LEROUX, F., J. Nanoscience and Nanotechnology, 6, 303,2006.
- [18] F.Li, X.Duan , « Applications of Layeres Double Hydroxides », Struct.Beond.,119,193-223, 2006.
- [19] Nistor, I.D, Siminiceanu Ilie - Argile modificate : Sinteză,caracterizare,aplicații ; Ed. Alma-Mater, Bacău, 2008.
- [20] Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. Chemistry – A European Journal,. 15(16): p. 3920-3935, 2009.
- [21] J.Liu, C.Duan, J.Zhu , — adsorption of bacteria onto LDH particles — J.cristalline solides, 75, 39-45, 2013.
- [22] Platon, N., Siminiceanu, Ilie - Prepararea, caracterizarea și testarea argilelor modificate chimic cu aplicații în tratarea apelor poluate, 2016.

- [23] A.V. Arus, Thèse de doctorat, Contribution concernant la cinétique des processus de fermentation en présence des argiles, Université Polytechnique Bucarest, Roumanie, octobre 2010.
- [24] V. A. Arus, G. Jinescu, I.D. Nistor, N.D. Miron, A.V. Ursu, G. Isopencu, A.M. Mares, Preparation and characterisation of anionic clays used as kinetic modifiers in lactic fermentation, *Revista de chimie*, (Bucuresti), 61 (11), Pages 1100-1104, 2010.
- [25] V.A. Arus, O.C. Pirvulescu, C. Jinescu, I.D. Nistor, Mathematical modelling of the retention process of lactic acid on anionic clay particles using mechanical mixing for process intensification, *Revista de chimie*, (Bucuresti), Volume 62 (12), Pages 1180-1184, 2011.