Algerian Journal of Environmental Science and Technology
Avril edition. Vol.2. N°3. (2016)
ISSN : 2437-1114
www.aljest.webs.com

Les hydrotalcites et leurs applications dans l'environnement

S. Hamouda*, S. Bouteraa, A. Bahmani, N. Bettahar

Laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques et Applications, Département de génie des matériaux, Faculté de chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – USTO-MB Oran, Algérie.
Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), Bou-Ismail, Tipaza, Algérie.

*Corresponding author: hamouda.sarah@yahoo.fr ; Tel.: +213 778 41 88 31

ARTICLE INFO

Article History:

Received ***: 29/02/2016***
Accepted ***:26/11/2016***

Mots-Clés :

Adsorption ;
Catalyse ;
Polluants organiques ;
DRX ;
HDL ;
Régénération.

Key Words:

Adsorption;
Catalysis;
Organic pollutants;
XRD;
LDH;
Regeneration.

ABSTRACT/RESUME

Résumé : *Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) appartiennent au groupe des argiles à caractère anionique. Ils sont caractérisés par un empilement de feuillets chargés positivement et de type brucite* $[M^{II}_{1-X}\ M^{III}_{X}(OH)_2]^{x+}$. *La charge positive de ces feuillets est compensée par des espèces interfoliaires contenant des anions solvatés,* $[X^{m-}_{x/m}n\ H_2O]^{x-}$. *La formule générale d'un HDL serait sous la forme :* $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$.
En effet ils présentent des capacités d'adsorption importantes et des propriétés d'échange anionique favorables au piégeage des polluants organiques anioniques.
Ces argiles sont appliquées comme catalyseurs dans le traitement de la pollution organique et comme adsorbants afin d'apporter une solution aux activités agricoles et industrielles qui génèrent des eaux polluées.
L'hydroxyde double lamellaire carbonaté $[Zn\text{-}Al\text{-}CO_3]$ *a été synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH légèrement basique et constant. Le matériau a été obtenu pour des rapports molaires R= [Zn/Al]= 2, 3, 4, et 5. Une calcination de ces solides conduit à la formation d'oxydes mixtes qui ont la propriété de pouvoir se régénérer en adsorbant de nouvelles entités anionique ou en les utilisant comme catalyseurs de réaction de dégradation de produits organiques qu'on retrouve dans les eaux de rejets.*
La caractérisation structurale du matériau à été faite par diffraction des rayons X, par spectroscopie infra rouge (FTIR) et par l'analyse thermogravimétrique (ATD/TG). Les dosages des solutions polluées ont été suivis par spectrométrie UV-Visible.

Abstract: *Layered double hydroxides (LDHs) belong to the group of anionic clays. They are characterized by a stack of sheets positively charged and of brucite type* $[M^{II}_{1-X}\ M^{III}_{X}(OH)_2]^{x+}$. *The positive charge of these sheets is compensated by interlayer species containing solvated anions* $[X^{m-}_{x/m}n\ H_2O]^{x-}$. *The chemical composition of LDHs can be described by the general formula:* $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$.
Indeed, they have high adsorption capacities and anion exchange properties favorable to the trapping of anionic organic pollutants.
These clays are applied as catalysts in the treatment of organic pollution and as adsorbents in order to provide a solution to

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

agricultural and industrial activities that generate polluted water.
The carbonated layered double hydroxide [Zn-Al-CO_3] was synthesized by the coprecipitation method at a slightly basic and constant pH. The material was obtained for molar ratios R = [Zn/Al] = 2, 3, 4, and 5. Calcination of these solids leads to the formation of mixed oxides which have the property of being able to be regenerated by adsorbing new anionic entities or by using them as catalysts for the degradation reactions of organic products which are found in the discharge water.
The structural characterization of the material was carried out by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (DTA/TG). Dosages of the polluted solutions were monitored by UV-Visible spectrometry.

I. Introduction

L'utilisation abusive de produits chimiques d'origine organique ou minérale constitue un problème de toxicologie environnementale. Les conséquences peuvent être graves pour les ressources en eau. Pour ceci, il faut disposer de moyens, aussi bien techniques que juridiques, suffisants pour lutter contre ce fléau et protéger la qualité des ressources en eau.
Dans cette perspective, une mise en œuvre de nouveaux moyens de dépollution en utilisant de nouveaux matériaux à propriétés intéressantes dans le traitement de la pollution. Parmi ces matériaux, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dont la synthèse est facile et peu coûteuse, avec un champ d'application assez large (adsorption et catalyse) peuvent être un outil dans le traitement des eaux polluées [1].

Les procédés d'adsorption sur des HDL montrent une efficacité et une performance importantes [2]. Notre contribution consiste à utiliser des HDL de synthèses susceptibles d'être efficaces dans la sorption des colorants qui sont considérés comme agents polluants des eaux de rejet de l'industrie textile. Il s'agit de [Zn-Al-CO_3] et son produit calciné que nous avons testés dans l'élimination d'un colorant « Jaune Titan».

II. Materials and methods

II.1. Préparation des phases [Zn-Al-CO_3]

Les phases [Zn-Al-CO_3] sont obtenues par la méthode de "coprécipitation" à pH constant. Les solutions des sels métalliques sont préparées à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions de chlorure de zinc et de chlorure d'aluminium, selon la valeur du rapport molaire: Zn/Al=2, 3, 4 et 5.

La solution est introduite à débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué de la solution (NaOH +Na_2CO_3) de concentrations 1et 2 moles /l pour la soude et le carbonate de sodium respectivement et ceci, sous forte agitation et à température ambiante. La précipitation est provoquée par l'addition de la soude.

Le gel formé à la fin de la coprécipitation est transvasé dans un flacon hermétique en verre "pyrex" et placé dans une étuve en vue de son traitement hydrothermal.

Le produit de synthèse est ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché et broyé.

Le matériau [Zn-Al-500] est obtenu par calcination de l'HDL de départ à 500°C pendant 6 heures [3] ; cette calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions CO_3^{2-} en CO_2 dans le système HDL carbonaté. Ce qui permettra d'éliminer une grande partie des ions carbonate par décomposition et conduit à la formation de l'oxyde mixte pour les différents matériaux calcinés.

II.2. Adsorption du colorant

Le colorant utilisé «Jaune Titan», appelé aussi Clayton yellow, appartient à la famille des azoïques car il est caractérisé par la fonction azoïque –N=N– (Figure 1). Les tests de fixation sont réalisés à température ambiante avec des suspensions de [Zn-Al-CO_3] et de son produits calcinés à 500°C ; [Zn-Al-500]. Les solutions de 20 ml de colorant sont utilisées à des concentrations initiales Ci=600 mg/l. Après agitation et centrifugation, les surnageants sont analysés par spectrométrie UV-visible.

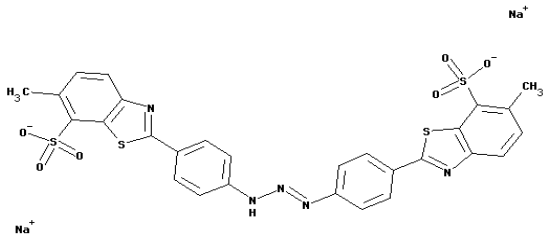


Figure 1. *Structure développée du colorant Jaune Titan.*

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

Algerian Journal of Environmental Science and Technology
Avril edition. Vol.2. N°3. (2016)
ISSN : 2437-1114
www.aljest.webs.com

Les principales caractéristiques de ce colorant sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. *Principales caractéristiques du « Jaune Titan ».*

Caractéristiques du « Jaune Titan »	
Formule brute	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Masse molaire (g/mol)	695.7
Longueur d'onde max. (nm)	398 - 402 nm
Point de fusion (°C)	>300 (décomposition)
Solubilité dans l'eau à 24°C (g/l)	29
pH	5.1 (10 g/l, H_2O, 20 °C)

III. Résultats et discussion

III.1. Caracterisation des HDL synthetises

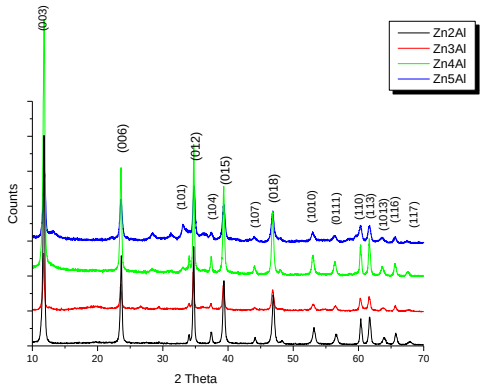
III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X «DRX»

Le diffractogramme de RX de l'hydrotalcite synthétisée est représenté par la figure (2a) et montre que l'allure est tout à fait caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans ces composés à structure lamellaire [4].

La distance inter réticulaire d(003) correspond à la distance inter feuillet, alors que la distance inter réticulaire d(110) représente la moitié de la distance métal-métal dans les feuillets. Les paramètres de la maille hexagonale peuvent être aisément calculés : a=2d(110)=3.06 Å et c= 3d(003)=22.51 Å et sont en bon accord avec ceux retrouvés dans la littérature [5].

Le diffractogramme de RX représentant l'échantillon calciné [Zn-Al-500] est représenté sur la figure (2b) montre que le traitement thermique de la phase carbonatée entraîne la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, en raison probablement d'une déshydroxylation du système et le dégagement des vapeurs des molécules H_2O ainsi que des anions CO_3^{2-}[4].

a



b

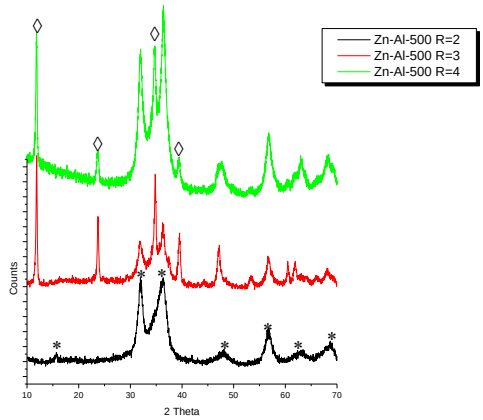


Figure2. *Diffractogramme X de la phase carbonatée [Zn-Al-CO_3] et de la phase calcinée à 500 [Zn-Al-500].*

** Pics de ZnO (ASTM N° 00-001-1136, Zincite)*
◊ Phases HDL.

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

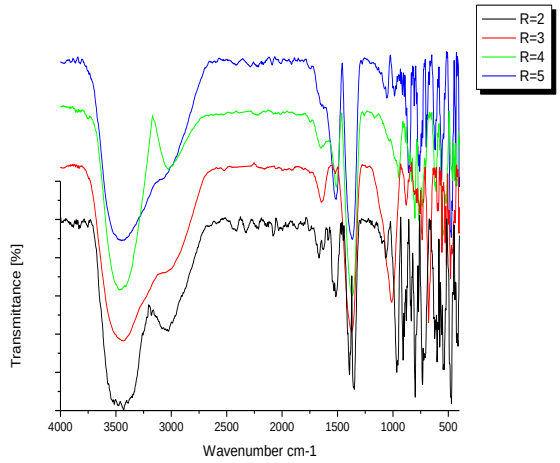
III.1.2. Analyse des spectres infrarouges du [Zn-Al-CO_3]

Les spectres FTIR du matériau [Zn-Al-CO_3] pour les différents rapports molaires montrent qu'ils ont une même allure et sont typiques à ceux des hydrotalcites [6]. La figure 3 représente ces spectres pour [Zn-Al-CO_3] et [Zn-Al-500]. Aux environs de 3400 cm^{-1} ,apparaissent des bandes d'absorption large et intense correspondante à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à ceux des molécules d'eau inter lamellaires liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes.

Les bandes de vibration à environs 3020 cm^{-1} est assignée au mode de liaison CO_3-H_2O [7]. À environ 1600 cm^{-1} apparaît une bande d'absorption associée à la déformation des molécules d'eau. Une autre bande aux alentours de 1300 cm^{-1}, est attribuée à la présence des carbonates. Les bandes des vibrations à des fréquences faibles (en dessous de 1000 cm^{-1}) sont attribuées aux liaisons métal-oxygène-métal formant les couches lamellaires du matériau.

Le spectre infrarouge du matériau calciné montre la diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau (à environ 3400 cm^{-1}). On outre, on observe que la bande située aux environs de 1370 cm^{-1} est encore détectable. La présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique [8].

a



b

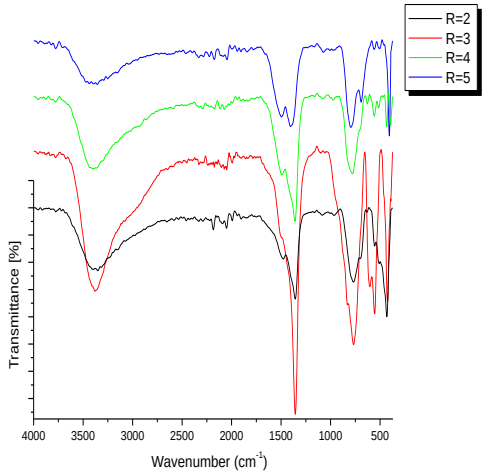


Figure 3. *Spectres FTIR des phases carbonatées [Zn-Al-CO_3] (a) et les phases calcinées à 500°C [Zn-Al-500] (b).*

III.1.3.Caractérisation par analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet d'apprécier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, est utile pour suivre l'évolution de la composition (et dans certains cas de la structure) des solides au cours de leur calcination.

Sur le graphe enregistré (Figure 4), nous avons reporté, pour l'échantillon [Zn-Al-CO_3], à la fois la courbe de perte de masse (TG) et celle de la dérivée masse/température (DTG) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications du solide analysé.

Chaque thermogramme présente plusieurs pertes de masse bien différenciées comme habituellement recensées dans la littérature [9-14]:

- la première perte de masse qui apparaît à une température inférieure à 240°C correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau.

- le chauffage des échantillons à des températures autour de 370°C conduit à la perte de molécules d'eau localisées dans le domaine inter lamellaire.

- une troisième perte de masse est enregistrée à environ 550°C est associée à la décomposition des groupements hydroxyles et à celle des anions carbonates de compensation (formation de CO_2).

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

Algerian Journal of Environmental Science and Technology
Avril edition. Vol.2. N°3. (2016)
ISSN : 2437-1114
www.aljest.webs.com

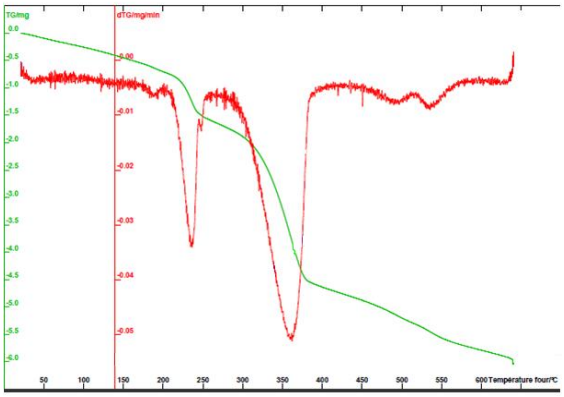


Figure 4. *ATD/ATG: matériau [Zn-Al-CO_3]*

III.2. Application a l'adsorption du colorant

III.2.1.Influence du rapport molaire

Les résultats des quantités fixées (Figure 5) montrent que le rapport molaire R a un effet significatif sur la fixation du colorant. Les valeurs de Qe (mg/g) calculées pour le Jaune Titan de concentration initiale de 600 mg/l sur le matériau carbonaté [Zn-Al-CO_3] à différent rapports R= 2, 3, 4 et 5 sont respectivement 245,057 mg/g, 227,57 mg/g, 225,31 mg/g et 231,64 mg/g.

Le matériau [Zn-Al-CO_3] obtenu avec le rapport molaire R=2 présente une plus grande capacité d'adsorption par rapport au même matériau élaboré avec les autres valeurs de rapports molaires R. Pour cela on garde le rapport R=2 pour les expériences qui suivent.

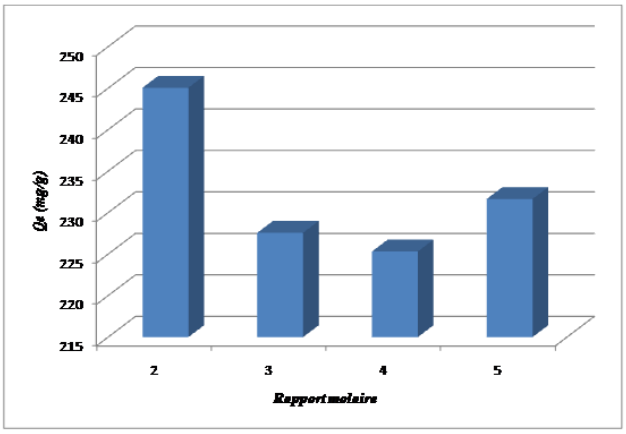


Figure 5. *Influence du rapport molaire R sur la fixation du Jaune Titan.*

III.2.2. Étude cinétique :

Les courbes représentées sur la figure 6 donnant la variation de la capacité d'adsorption Qe (mg/g) en fonction du temps de contact (minutes), montrent clairement l'influence du paramètre temps sur l'élimination du colorant Jaune Titan par le matériau carbonaté [Zn-Al-CO_3] et calciné [Zn-Al-500].

C'est ainsi qu'on note une différence apparente entre le matériau [Zn-Al-CO_3] et [Zn-Al-500] qui s'est traduite par des temps d'équilibre optimaux respectivement de 60 min. et de 30 min. pour éliminer le Jaune Titan.

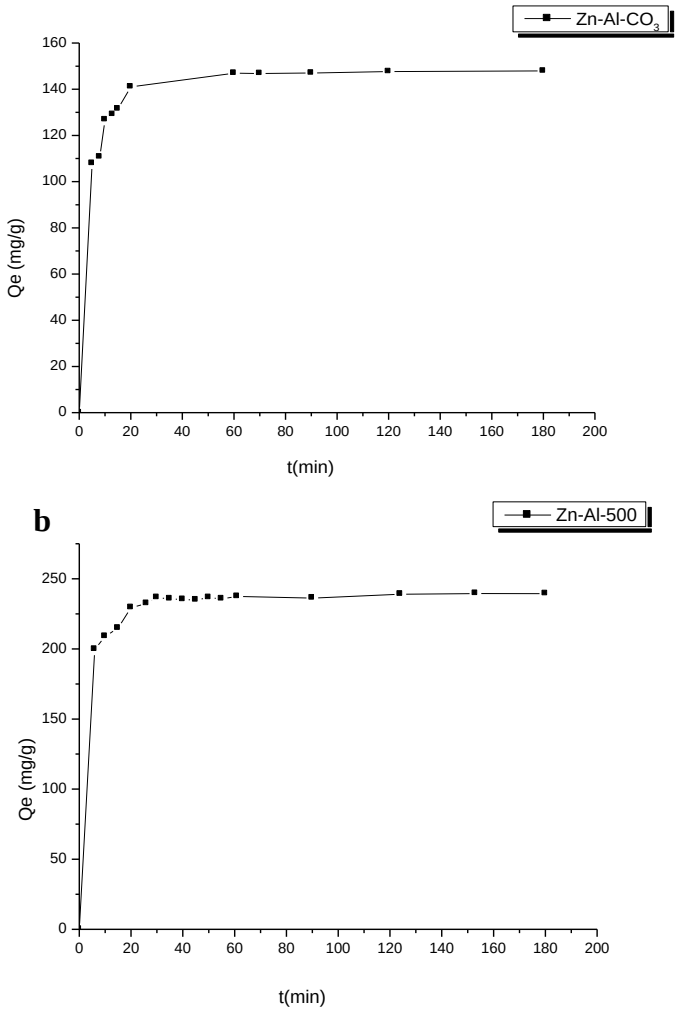


Figure 6. *Cinétique de fixation du Jaune Titan sur [Zn-Al-CO_3] (a) et [Zn-Al-500] (b).*

III.2.3. Effet du pH sur la fixation du Jaune Titan :

Afin de déterminer la stabilité de l'absorbant et voir son effet sur le processus chimique, l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des matériaux

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

synthétisés a été évaluée (Figure 7). La capacité d'adsorption est légèrement influencée par la variation du pH allant d'un milieu acide (pH=4) vers un milieu basique (pH=10), pour [Zn-Al-CO_3] et son produit de calcination. Par ailleurs, ce comportement confirme la grande stabilité des phases HDL en termes de solubilité, montrant l'avantage d'utiliser ces matériaux dans les traitements de l'eau dans un large domaine de pH [15].

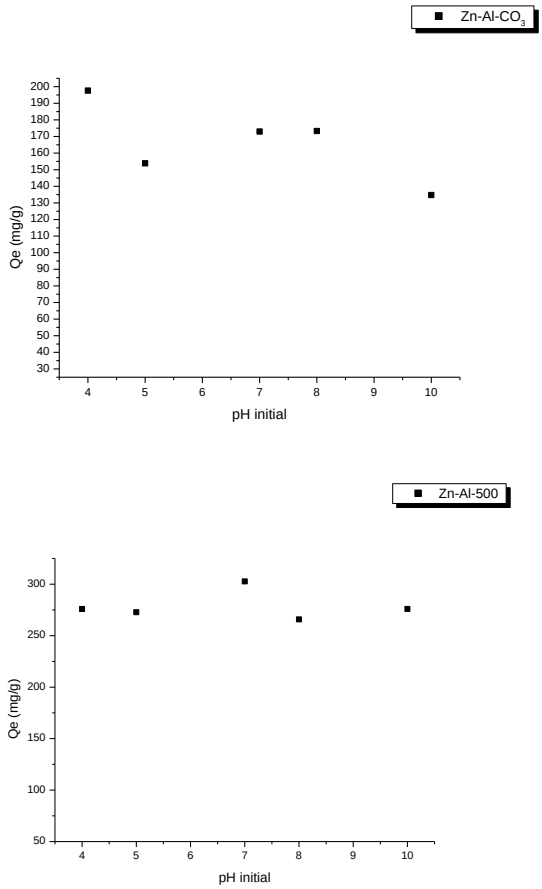


Figure7. *Effet du pH initial sur la fixation du Jaune Titan sur [Zn-Al-CO_3] et [Zn-Al-500].*

Le tableau suivant montre l'influence du pH sur la fixation du jaune titan.

Tableau 2. *Influence de pH sur la capacité d'adsorption.*

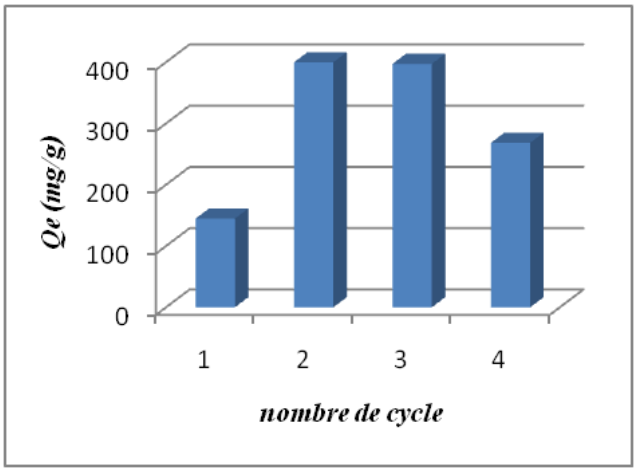
		Jaune Titan	
Matériau :	pH opt	Qe(mg/g)	R (%)
[Zn-Al-CO_3]	4	197,6	54,88
[Zn-Al-500]	7	302,71	84,08

III.2.4. Régénération et réutilisation des matériaux

Pour des raisons de rentabilité économique de ces matériaux, l'étude de l'efficacité de l'adsorption du colorant" Jaune Titan " par [Zn-Al-CO_3] a été faite en réalisant quatre (04) cycles de calcination-adsorption (Figure 8.a).

La réutilisation du matériau préalablement calciné [Zn-Al-500] dans l'adsorption des colorants et au regard des résultats obtenus, on peut parler d'une possibilité de régénération de ces matériaux avec quatre cycles de calcination-adsorption qui peuvent avoir lieu (Figure 8.b).

a



b

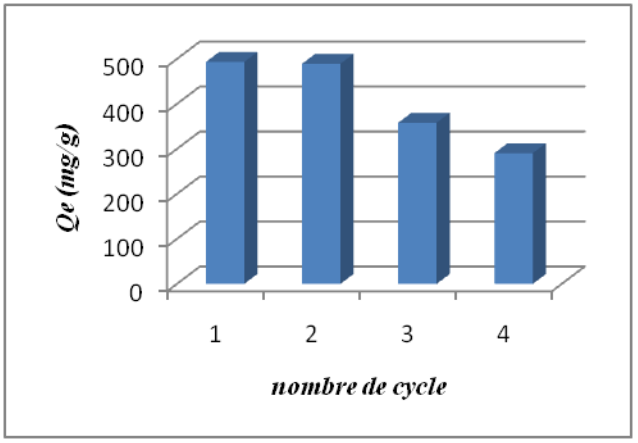


Figure 8. *Résultats de l'adsorption en fonction des cycles de réutilisation dans [Zn-Al-CO_3] (a) et [Zn-Al-500] (b).*

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

IV. Conclusion

Le travail que nous avons réalisé s'inscrit dans une perspective de contribution dans le domaine de l'environnement. La problématique de la pollution des eaux étant d'actualité, l'idée est de trouver les moyens visant à réduire les coûts et à minimiser les rejets indésirables. En effet, l'intercalation de colorants sur des matériaux de type argiles anioniques (HDL) a fait l'objet de nos investigations. Ces matériaux sont très appropriés dans l'élimination ou la réduction des agents polluants présents dans les eaux.

Outre le fait de traiter la pollution des eaux, nous nous sommes familiarisé avec les diverses techniques de synthèse, de caractérisation de ces matériaux et particulièrement leur intérêt dans les applications de dépollution des rejets industriels provenant de diverses industries (textile, papier, tanneries…etc).

L'objectif consiste à exploiter plusieurs types de matrices adsorbantes dans l'élimination de colorant de l'industrie textile à savoir le Jaune Titan. Ce polluant a été éliminé à partir de solution aqueuse en utilisant la méthode d'adsorption sur des matrices type HDL, matériaux caractérisés par un empilement de feuillets chargés positivement d'hydroxydes de métaux divalents et trivalents (dans notre cas $M^{+2}=Zn^{+2}$, $M^{+3}=Al^{+3}$) séparés par des domaines inter feuillets dans lesquels se fixe ce colorant anionique.

Pour l'adsorption du colorant, nous avons utilisé le matériau carbonaté à base de zinc (Zn^{+2}), et d'aluminium (Al^{+3}) symbolisés par [Zn-Al-CO_3] et sont produit de calcination ; la température de calcination étant de 500°C.

La synthèse par coprécipitation à pH constant a permis d'obtenir ce matériau ; les techniques de diffraction X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FTIR), et les analyses thermiques (ATD et ATG) prouvent et confirment qu'il s'agit bien d'hydroxyde double lamellaire recherché.

Le suivi et la modélisation de l'élimination a montré que les résultats sont intéressants.

La caractérisation a révélé une meilleure cristallinité pour le solide [Zn-Al-CO_3] avec le rapport molaire R=2.

Les investigations relatives à l'élimination du Jaune Titan ont portés sur l'étude de l'effet du rapport molaire Zn/Al, des études cinétiques, l'effet du pH de la solution sur la capacité d'élimination du colorant par ces argiles synthétisées et la régénération du matériau [Zn-Al-CO_3] par "effet mémoire" qui caractérise souvent ces matériaux. L'étude comparative des paramètres de sorption du colorant Jaune Titan en solution aqueuse, sur ce HDL et sur son produit de calcination révèle une grande capacité de sorption sur le matériau calciné.

La capacité d'adsorption du colorant sur le matériau calciné est rapide dès les premières minutes et atteint des valeurs importantes au bout de 30 minutes pour [Zn-Al-500].

L'étude de la régénération et la réutilisation de l'argile a montré une capacité d'adsorption élevée après quatre cycles de recyclage.

Des résultat satisfaisantes avaient, par ailleurs, été trouvés par d'autres auteurs pour la sorption du Jaune Titan sur des hydrotalcites de synthèse , a savoir le [Mg-Cr-CO_3] [16], aussi les matériaux [Ni-Al-CO_3], [Co-Al-CO_3] et [Ni-Co-Al-CO_3] et leurs produits de calcinations [Ni-Al-380], [Co-Al-290] et [Ni-Co-Al-380], qui ont donné des rendement d'élimination du Jaune titan qui atteignent les 98% [17], Un résultat analogue a celui trouvé avec le matériau [Zn-Al-500].

Pour finir, ce travail montre que l'étude des propriétés d'adsorption du matériau synthétisé a permis d'évaluer son efficacité dans l'élimination de certains polluants industriels. En effet des capacités d'adsorption élevées sont obtenues et les HDL semblent très intéressants pour être appliqués dans ce genre de réactions.

V. References

1. Cavani. F, Trifiro. F, Vaccari. A,, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties an applications" Catal. Today, 11 (1991) 173-301.
2. Lambert. S, Graham. J, Sollarsz. N, "Evaluation of inorganic adsorbent for the removal of problematic textile dyes and pesticides", Water Sci. and Techn., 36 (1997) 173-180.
3. Kannan. S, Rives. V, Knozinger. H, "High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites", Solid. State. Chem, 177 (2004) 319-331.
4. De Roy. A, Forano. C, El Malki. K, Besse. J.P, " Trends in pillaring chemistry ". In: M.L. Ocelli, H.E. Robson, (Eds.), Expanded Clays and other Microporous Solids. Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 108–169.
5. Sampieri. A, Fetter. G, Pfeiffer. H, Bosch. P, " Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds ", Sol. State Sci., 9 (2007) 394-403.
6. Hernandez-Moreno.J. M, Ulibarri. M.A, Rendon. J. L, Serna. C.J, "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds ", Phys. Chem. Miner., 12 (1985) 34.
7. Fernandez. J. M, Ulibarri. M. A, Labajos. F. M , Rives. V, "The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites ", Mat. Chem., 8 (1998) 2507-2514.
8. Lv. L, Wang. Y, Wei. M, Cheng. J, "Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO3 layered double hydroxides", J. Hazard. Mater., 152 (2008) 1130–1137.

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved

9. Latwood. J, Davies. J.E.D, MacNicol.D.D, F.Vogtle (Eds), "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Pergamon, OXFORD, 7 (1996) 251.
10. Vaccari. A, Gazzano. M, " Hydrotalcite-type anionic clays as precursors of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides ", Stud. Surf. Sci. Catal., 91 (1995) 893-902.
11. Matteuzzi .D, Trifiro. F, Vaccari. A, Gazzano. M, Clause. O, " Synthesis and Properties of High Surface area Ni/Mg/Al mixed oxides via anionic clay precursors ", Mater. Sci. Forum, 152-153 (1994) 391-394.
12. Casenave. S, Martinez. H, Guimon. C, Auroux. A, Hulea.V, Cordoneanu. A, Dumitriu. E, " Acid–base properties of Mg–Ni–Al mixed oxides using LDH as precursors ", Thermochim. Acta., 379 (2001) 85-93.
13. Casenave. S, Martinez. H, Guimon. C, Auroux. A, Hulea.V, Dumitriu. E, " Acid and base properties of MgCuAl mixed oxides ", J. Therm. Anal. Calorim., 72 (2003) 191-198.
14. Cocheci. L, Barvinschi. P, Pode. R Popovici. E, Seftel. E.M, " Structural Characterization of Some Mg/Zn-Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater ", Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), 55 (2010) 40-45.
15. Bouhent. M. M, Derriche. Z, Denoyel. R, Prevot. V, Forano. C, " Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by MgRAlNO3 layered double hydroxides ", J. Solid State Chem., 184 (2011) 1016–1024.
16. Djedid. K, Mémoire de Magister, " Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et leurs applications dans les eaux de rejet", Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2007.
17. Chouikh. S, Mémoire de Magister, " Synthèse, Caractérisation, propriétés structurales et applications de matériaux type hydroxydes double lamellaires", Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2015.

Please cite this Article as:

Hamouda S., Bouteraa S., Bahmani. A., Bettahar N., *Les hydrotalcites et leurs applications dans l'environnement*, ***Algerian J. Env. Sc. Technology***, ***2*:3 (2016) 55-61**

Copyright © 2015, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, All rights reserved