HAL
open science

Synthèse de matériaux lamellaires à base de manganèse pour la dépollution des eaux

Hella Boumaiza

To cite this version:

Hella Boumaiza. Synthèse de matériaux lamellaires à base de manganèse pour la dépollution des eaux. Génie chimique. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0009 . tel-01835861

HAL Id: tel-01835861

https://theses.hal.science/tel-01835861v1

Submitted on 11 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
***
Université de Carthage
***
Institut National des Sciences
Appliquées et de Technologie
***
Université de Lorraine- Faculté des
Sciences et de Technologies
Ecole doctorale SESAMES

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie Appliquée

SYNTHESE DE MATERIAUX LAMELLAIRES A BASE DE MANGANESE POUR LA DEPOLLUTION DES EAUX

Présentée par

Hella BOUMAIZA

A Tunis, le 23 Février 2018, devant le jury composé de :

Mme. Najoua Frini Srasra	**Président**
Mme. Latifa Bousselmi	**Rapporteur**
M. Didier Tichit	**Rapporteur**
M. Jean-François Lambert	**Examinateur**
Mme. Latifa Bergaoui	**Directrice de thèse**
M. Christian Ruby	**Directeur de thèse**
M. Romain Coustel	**Invité**

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)
UMR 7564-CNRS-Université de Lorraine
405, rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-Lès-Nancy
Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse (LCMC)
Faculté des Sciences de Tunis

Remerciements

Je profite de ces remerciements, qui seront probablement la partie la moins intéressante mais la plus lue de ce manuscrit, pour remercier et citer quelques personnes ayant contribué, chacune à sa manière, à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse : Latifa Bergaoui et Christian Ruby et mon co-directeur de thèse Romain Coustel.

Un grand merci à Latifa, pour son dévouement, son acharnement, sa passion, son aide, sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance qui m'ont beaucoup appris. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir portée jusqu'au bout de ce projet et d'avoir su trouver les mots qu'il fallait pour me faire rebondir, même quand je n'y croyais plus. Enfin voilà, merci pour tout, la science et le reste !

Un grand merci également à Christian, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible. Je suis venue vers toi en crise et tu m'en as sortie ! Merci d'avoir su m'accorder ta confiance et d'avoir tout fait pour que l'on puisse entamer ce projet ensemble. Merci pour ton soutient, ta disponibilité et de m'avoir fait voyager pour présenter avec une grande passion mes travaux.

Je suis également très reconnaissante envers toi, Romain, pour ta disponibilité, ta rigueur, ton sens du détail et tes tableaux (le grand retour) ! Tu as su très souvent, à travers tes nombreuses interrogations méticuleuses, pointer du doigt ce qui n'allait pas, me poussant ainsi à améliorer mon niveau scientifique, d'une manière ou d'une autre.

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury : Mesdames Latifa Bousselmi et Najoua Frini Srasra et Messieurs Didier Tichit et Jean-François Lambert.

J'adresse aussi mes remerciements aux directeurs du LCPME et du LCMC, Messieurs Alain Walcarius et Zouhaier Ksibi.
Je tiens également à remercier tous les membres du LCPME de m'avoir accueillie et aidée scientifiquement et humainement. Merci à Manuel Dossot, mon colocataire de bureau pour sa joie de vivre inébranlable et son aide précieuse pour la spectroscopie Raman. Un grand merci également à Aurélien pour les données XPS, Christelle Despas pour son aide précieuse en chromatographie ionique et Jérôme Grausem pour les données infra-rouge. J'adresse également mes remerciements à Ghouti Medjahdi et Pierrick Durand qui ont toujours trouvé le temps de passer mes échantillons aux rayons X.
Il me faut également remercier toutes les personnes ayant contribué à cette thèse à un niveau autre que scientifique et qui m'ont permis de m'aérer alors que je n'étais pas chez moi ! Merci à toi Claire, pour tes nombreuses heures passées sur mes échantillons (avec toute la galère qui va avec !) mais surtout merci pour les rires partagés au labo ou ailleurs. Merci à Jean pour sa bonne humeur et ses chocolats et à Arnaud, mon compagnon de paillasse (et de poisse surtout). Je vous remercie d'avoir rendu mes déplacements loin de chez moi plus évidents.
Je tiens également à remercier Jean-Paul pour sa bonne humeur et ses tartes à la groseille, et Gérard pour son aide et ses taquineries permanentes qui me permettaient de m'aérer l'esprit même en pleine concentration.
Les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille. Papa, Maman, votre amour, votre tendresse et votre confiance m'ont portée et m'ont guidée tous les jours. Merci de m'avoir écoutée et de m'avoir aidée par votre présence. Merci d'avoir

su trouver les mots quand ça n'allait pas et d'avoir observé avec vos yeux bienveillants et aimants l'aboutissement de ce travail. Sans vous rien n'aurait été possible, et il n'existe pas assez de mots sur cette terre pour vous exprimer ma gratitude.

Enfin, à mon mari, merci pour tout, tout et tout, énumérer serait trop long…

Résumé

Dans les sédiments marins, la conversion de l'azote en diazote est traditionnellement supposée avoir lieu via le processus de nitrification-dénitrification bactérienne ou par l'oxydation anaérobie de l'ammonium (anammox). Mais, les faibles concentrations d'ammonium observées dans les sédiments riches en oxyde de manganèse suggèrent l'existence d'une voie alternative qui pourrait avoir lieu via un processus chimique.

Parmi les oxydes de manganèse, la birnessite est la forme la plus existante dans les sols et les sédiments. C'est un oxyde lamellaire contenant à la fois du Mn (III) et du Mn (IV) dans sa structure et caractérisé par sa haute réactivité.

Ce travail vise à mettre en évidence la nature de la réactivité de la Na-birnessite triclinique synthétisée par une méthode redox avec l'ammonium. Cette interaction était soupçonnée, dans des études antérieures, d'impliquer un mécanisme d'échange cationique seulement.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la synthèse d'une birnessite pure via un processus redox. Le rapport Mn (VII): Mn (II) de 0,33 a été choisi et trois méthodes ont été utilisées consistant en un mélange rapide sous agitation vigoureuse de deux des trois réactifs et ensuite en l'ajout goutte à goutte du troisième. L'étude de paramètres réactionnels (ordre de mélange des réactifs, temps d'addition du troisième réactif, méthode de vieillissement, nature du cation utilisé et présence ou absence de l'oxygène dissous) a mis en évidence le rôle clé de l'oxygène dans la formation de la birnessite pure et un mécanisme de formation a été proposé.

La deuxième partie a porté sur l'interaction de la Na-birnessite avec l'ammonium. L'étude de nombreux paramètres réactionnels (concentration initiale en ammonium, temps de contact, pH et température du milieu), en suivant à la fois les changements solides et liquides, a permis de démontrer que la birnessite n'agit pas seulement comme échangeuse cationique envers NH_4^+. En effet, l'analyse de surface réalisée par XPS a montré que les spectres N1s sont caractérisés par l'existence de deux environnements différents: un attribuable à NH_4^+ dans le domaine interfoliaire et le second à une espèce N chimisorbée. Des transformations structurales et chimiques ont été observées sur la birnessite avec un déficit de bilan massique d'azote. L'analyse des espèces en solution : NH_4^+, Na^+, Mn^{2+}, NO_3^- et NO_2^- et solides (état d'oxydation moyen de Mn, capacité d'échange cationique, teneur en azote solide et évolution de symétrie identifiée par DRX et FTIR) indique sans ambiguïté que NH_4^+ réagit chimiquement avec la birnessite.

Summary

In marine and sediments, the conversion of combined nitrogen to dinitrogen is traditionally assumed to take place via the coupled bacterial nitrification-denitrification process or through the anaerobic ammonium oxidation (anammox). But, the low ammonium concentrations observed in the Mn-oxide rich sediments suggested the existence of an alternative pathway that might take place via a chemical process.

Among manganese oxide, birnessite was found to be the most existing form in soils and sediments. It is a lamellar oxide containing both Mn(III) and Mn(IV) in its structure and characterized by its high reactivity.

This work aims to highlight the nature of the reactivity of the triclinic Na-birnessite synthesized via a redox method with ammonium. This interaction was suspected, in previous studies, to involve a cationic exchange mechanism only.

The first part of this manuscript is dedicated to the synthesis of a pure phase birnessite via a redox process. The Mn(VII):Mn(II) ratio of 0.33 was chosen and three methods were used consisting in a quick mixing under vigorous stirring of two of the three reagents and then on the dropwise addition of the third one. The study of numerous reaction parameters (the order of reagent mixing, the addition time of the third reagent, the aging method, the nature of the cation used and the dissolved oxygen effect) highlighted the key role played by oxygen in the formation of a pure birnessite and a mechanism of formation has been proposed.

The second part focused on the interaction of Na-birnessite with ammonium. The study of numerous reaction parameters (the initial ammonium concentration, the contact time, the pH and the temperature of the medium) by monitoring both solid and liquid changes allowed us to demonstrate that birnessite is not only acting as a cationic exchanger toward NH_4^+. Indeed, the surface analysis performed by XPS showed that N1s spectra are characterized by the existence of two different environments: one assignable to an interlayer NH_4^+ and the second to a chemisorbed N-species. Structural and chemical transformations were observed on birnessite with nitrogen mass balance deficit. The monitoring of NH_4^+, Na^+, Mn^{2+}, NO_3^- and NO_2^- and solid changes (average oxidation state of Mn, cation exchange capacity, solid nitrogen content and symmetry evolution identified by XRD and FTIR) indicate unambiguously that NH_4^+ reacts chemically with the birnessite.

Sommaire

Liste des figures I
Liste des tables V
Introduction générale 1
Chapitre I : Etat de l'art 3
Partie 1 : Spéciation de l'azote dans le milieu marin 4
I. Cycle biogéochimique de l'azote 4
I.1 L'ammonification 4
I.2 La nitrification 5
I.3 La dénitrification classique : dite respiratoire ou canonique 5
I.4 La réduction dissimilatrice des nitrates en ammonium (Dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA) 6
I.5 L'oxydation anaérobie de l'ammonium NH_4^+ : Anammox 6
II. Interactions du cycle de l'azote avec d'autres espèces 6
II.1 Influence controversée du manganèse sur le cycle de l'azote 7
II.2 Influence de la présence de fer 11
III. Conclusion 12
Partie 2 : Les oxydes de manganèse et la birnessite 12
I. Introduction 12
II. La birnessite 13
II.1 Structures cristallines 14
II.2 Caractérisation des deux structures cristallines 16
II.3 Conversion de la birnessite d'une symétrie à l'autre 18
II.4 Voies de synthèse de la birnessite 19
II.4.1 Oxydation de Mn(II) par de l'oxygène en milieu alcalin 20
II.4.2 Réduction de Mn(VII) en milieu acide 21
II.4.3 Conversion d'autres oxydes de manganèse 22
II.4.4 Synthèse faisant intervenir les couple MnO_4^-/Mn^{2+} 22
II.5 Propriétés de la birnessite 23
II.5.1Capacité d'échange d'ions 23
II.5.2 Propriétés redox de la birnessite 23
II.5.3 Birnessite et ammonium (NH_4^+) 24
III. Autres oxydes de manganèse rencontrés lors de la synthèse de la birnessite 24
III.1 Présentation générale et structures cristallines 24

III.1.1 L'hausmannite 24
III.1.2 Les oxydes $Mn^{III}OOH$: manganite et feitknechtite 25
III.1.3 La busérite 26
III.2 Conditions menant à l'obtention de ces oxydes lors de la synthèse de la birnessite. 26
IV. Bilan de l'état de l'art 27
IV.1 Synthèse redox de la birnessite 27
IV.2 Birnessite et ammonium 27
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODE 29
I. Optimisation du protocole de synthèse de la birnessite 30
I.1 Réactifs de départ 30
I.2 Protocole de synthèse de la birnessite 30
II. Réactivité du système Na-birnessite / NH_4^+ 31
II.1 Réactifs de départ 31
II.2 Paramètres étudiés 32
III. Méthode de caractérisation du solide 33
III.1 Diffraction des rayons X sur poudre 33
III.2 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier 33
III.3 Spectroscopie des photo-électrons X (XPS) 34
III.4 Spectroscopie Raman 36
III.5 Analyse ATD/ATG 37
III.6 Détermination de la surface spécifique : méthode BET 37
III.7 Analyse élémentaire des birnessites par ICP 38
III.8 Détermination du degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite 38
III.9 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique 38
III.10 Analyse élémentaire de l'azote dans le solide 39
IV. Analyse des espèces en solution 39
IV.1 Détermination de la teneur en Mn et Na solubles 39
IV.2 Dosage de l'ammonium en solution 39
IV.3 Analyse des ions nitrates et nitrites par chromatographie ionique 40
CHAPITRE III : OPTIMISATION DU PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DE LA BIRNESSITE 41
I. Introduction 42
II. Synthèse de la birnessite sodique par les trois méthodes 44
III. Influence de la durée d'ajout de la troisième solution 45
III.1.Méthode oxydante 45

III.2 Méthode alcaline 47
IV. Influence des conditions de vieillissement 48
IV.1 Méthode oxydante 49
IV.2 Méthode alcaline 50
V. Effet de l'oxygène dissout 51
V.1. Méthode oxydante 51
V.2 Méthode alcaline 54
VI. Influence de l'utilisation du potassium comme cation interfoliaire 55
VII. Interprétation et discussion 56
VII.1 Influence de l'oxygène dissout et des conditions de vieillissement 57
VII.2 KOH/ $KMnO_4$ vs $NaMnO_4$/NaOH 59
VII.3 Approche thermodynamique de la formation de la birnessite et de l'hausmannite. 59
VIII. Caractérisations des birnessites pures obtenues 61
VIII.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR 61
VIII.2 Caractérisation par spectroscopie Raman 63
VIII.3 Caractérisation par spectroscopie XPS 64
VIII.4 Caractérisation chimique : détermination de l'AOS de Mn, de la CEC et des formules chimiques 67
IX. Conclusion 68
Chapitre IV : Etude de la réactivité de la birnessite sodique vis-à-vis de l'ammonium 70
I. Introduction 71
II. Etude préliminaire : stabilité de la birnessite en fonction du pH 71
II.1 Caractérisation des espèces en solution 72
II.2 Caractérisations des solides 75
II.2.1 Etude structurale 75
II.2.2 Analyse FTIR 77
II.2.3 Analyse par XPS et détermination de l'AOS du Mn 79
III. Etude de la réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ammonium 83
III.1 Influence de la concentration initiale en NH_4^+ 83
III.1.1 Suivi des espèces en solutions 83
III.1.2 Caractérisations des solides 87
III.2 Influence du pH du milieu 92
III.2.1 Analyse des espèces en solution 93

III.2.2 Caractérisations des solides 95
III.3 Influence de la température 97
III.3.1 Etude préliminaire 97
III.3.2 Etude de la réactivité de la Na-birnessite vis-à-vis de l'ammonium en fonction de la température 100
III.4 Effet à long terme 104
III.4.1 Caractérisation par DRX et FTIR 104
III.4.2 Analyse chimique des solides 107
IV. Interprétation générale et discussion 109
V. Conclusion 112
Conclusion générale 113
Références bibliographiques 116
Annexe A : courbes ATD-ATG des birnessites 138
Annexe B : protocole de dosage de l'AOS du Mn dans la birnessite et détermination de la formule chimique 140
Annexe C : Protocole de dosage des cations NH_4^+ par UV-visible et Droite d'étalonnage 143
Annexe D : Publications 145

Liste des figures

Figure 1.1 : Formes chimiques majeures et transformations de l'azote en milieu marin représentées en fonction de son état d'oxydation (en gris les processus ayant lieu en milieu anoxique) (Gruber, 2008) 5
Figure 1.2 : Potentiels standards des couples des composés azotés, de ceux du fer, et du manganèse (pH = 7). D'après Lam and Kuypers, (2011). 7
Figure 1.3: Mécanismes alternatifs de transformation de l'azote existant de manière complémentaire à la nitrification/dénitrification classique : oxydation anaérobie de l'ammonium pendant la réduction du manganèse et/ou des nitrates/nitrites. Dans les sédiments anaérobies, la réduction anaérobie peut aussi faire intervenir plusieurs autres réducteurs (Mn^{2+}, Fe^{2+}, HS^{-}) (Hulth et al., 2005). 9
Figure 1.4 : Représentation schématique des différentes étapes où le fer est susceptible d'interagir avec le cycle de l'azote dans l'environnement (d'après Clément et al., 2005). 11
Figure 1.5 : Schéma de la **s**tructure cristalline de la Na-birnessite triclinique : alternance d'une chaîne de $Mn(III)O_6$ et de deux chaînes de $Mn(IV)O_6$ (adaptée de Post et al. 2002) 14
Figure 1.6 : Structure cristalline de la birnessite hexagonale : feuillet principalement formé de chaîne Mn(IV) et contenant des lacunes, les cations interfoliaires sont H^+ et Mn^{2+}/Mn^{3+} qui se positionnent au-dessus et au-dessous des lacunes (adaptée de Silvester et al. 1997). 16
Figure 1.7: Spectres infra-rouge de la Na-birnessite triclinique et de la H-birnessite hexagonale (d'après Ling et al., (2017)). 18
Figure 1.8 : Représentation schématique de la structure spinelle de l'hausmannite Mn_3O_4 (D'après Portehault et al., (2009)). 25
Figure 1.9 : Diffractogrammes de la birnessite hexagonale, de l'hausmannite, de la manganite et de la feitknechtite (adapté de Lefkowitz et al. (2013), anode CuK_α) 25
Figure 2.1 : Représentation schématique de la synthèse de la birnessite selon les différentes voies de synthèse : oxydante, alcaline et saline 31
Figure 2.2 : Vue d'ensemble de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra). 35
Figure 3.1: Diffractogrammes des produits obtenus par a) la méthode oxydante ($Na^{O}_{2,D}$) b) la méthode alcaline ($Na^{A}_{2,D}$) et c) la méthode saline ($Na^{S}_{2,D}$) (durée d'ajout du troisième réactif = 2 h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite et ▲Feitknechtite. 45
Figure 3.2: Diffractogrammes des produits obtenus pour des durées d'ajout égales à a) 0 h ($Na^{O}_{0,D}$), b) 2 h($Na^{O}_{2,D}$), c) 4 h ($Na^{O}_{4,D}$) et d) 8 h ($Na^{O}_{8,D}$) (vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite et ▲feitknechtite. 46
Figure 3.3 : Diffractogrammes des Na-birnessites obtenues pour une durée de a) 2h ($Na^{A}_{2,D}$), b) 4h ($Na^{A}_{4,D}$) et c) 8h ($Na^{A}_{8,D}$) (Voie de synthèse alcaline, vieillissement dynamique). 48
Figure 3.4: Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode oxydante suivie a) d'un vieillissement dynamique ($Na^{O}_{2,D}$), b) d'un vieillissement statique ($Na^{O}_{2,S}$) ou c) sans étape de vieillissement ($Na^{O}_{2,0}$) (durée d'ajout de la solution oxydante : 2h) *Birnessite, •Hausmannite et ▲Feitknechtite 49
Figure 3.5: Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode de synthèse alcaline a) sans étape de vieillissement ($Na^{A}_{2,0}$), b) avec un vieillissement statique ($Na^{A}_{2,S}$) et c) avec un vieillissement dynamique ($Na^{A}_{2,D}$) (temps d'ajout de la solution alcaline : 2h)*Birnessite et ¤Manganite. 50

Figure 3.6: Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode oxydante en présence d'un barbotage d'azote : a) pendant le mélange initial NaOH/$MnCl_2$ ($Na^O_{2,D}$ – a) et b) pendant toute la durée de la réaction ($Na^O_{2,D}$ – b) (durée d'ajout de la solution oxydante = 2h) *Birnessite et ¤ Manganite. 52
Figure 3.7: Diffractogramme de l'hausmannite obtenue par barbotage d'air dans un mélange de $MnCl_2$ (0,6 mol L^{-1}) et de NaOH (8,8 mol L^{-1}) (Débit d'air = 2 L min^{-1}, durée de barbotage = 2h, vieillissement dynamique)..... 53
Figure 3.8: Spectre FTIR de l'hausmannite obtenue par barbotage d'air dans un mélange de $MnCl_2$ (0,6 mol L^{-1}) et de NaOH (8,8 mol L^{-1}) (Débit d'air = 2 L min^{-1}, durée de barbotage = 2h, vieillissement dynamique)..... 53
Figure 3.9 : Diffractogramme du produit obtenu par la méthode alcaline en milieu exempt d'oxygène dissout ($Na^A_{2,D}$ – b) (Durée d'ajout : 2 h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite 54
Figure 3.10 : Diffractogrammes des produits obtenus par a) la synthèse alcaline ($K^A_{2,D}$), b) la synthèse saline ($K^S_{2,D}$) et c) la synthèse oxydante (avec barbotage d'azote (en rouge, correspondant à l'échantillon $K^O_{2,D}$ – a) et sans barbotage d'azote dans le mélange initial (en noir, correspondant à l'échantillon $K^O_{2,D}$),(durée d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite..... 56
Figure 3.11: Voies de formation de la birnessite (ici assimilée à $MnO_{2,sd}$) et de l'hausmannite. 57
Figure 3.12 : Spectres FTIR en transmission des Na-birnessites obtenues par a) la méthode saline ($Na^S_{2,D}$), b) la méthode alcaline ($Na^A_{2,D}$) et c) la méthode oxydante sous barbotage d'azote ($Na^O_{2,D}$ – a) d) de la K-birnessite obtenue par la méthode alcaline ($K^A_{2,D}$) en comparaison avec e) l'hausmannite (birnessites obtenues avec une durée d'ajout de la troisième solution de 2h et un vieillissement dynamique). 62
Figure 3.13 : Spectres Raman [800 – 200 cm-1] des Na-birnessites obtenues par a) la méthode saline ($Na^S_{2,D}$) b) la méthode alcaline ($Na^A_{2,D}$) et c) la méthode oxydante sous barbotage d'azote dans le mélange NaOH/$MnCl_2$ ($Na^O_{2,D}$ – a) et d) de la K-birnessite obtenue par la méthode alcaline ($K^A_{2,D}$) en comparaison avec le spectre de l'hausmannite (e) (birnessites obtenues pour une durée d'ajout de la troisième solution de 2h, vieillissement dynamique)..... 63
Figure 3.14 : Spectres XPS basse résolution des Na/K-birnessites obtenues par la méthode oxydante (a & b), la méthode saline (c & d), la méthode alcaline (e & f) (échantillons $Na^O_{2,D}$ et $K^O_{2,D}$, $Na^S_{2,D}$ et $K^S_{2,D}$ et $Na^A_{2,D}$ et $K^A_{2,D}$ respectivement cf. Tableau 3.1, durée d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) et g) de l'hausmannite..... 64
Figure 3.15 : Spectres XPS haute résolution Mn 2p 3/2 des Na/K-birnessites obtenues par la méthode oxydante (a & b), la méthode saline (c & d), la méthode alcaline (e & f) (échantillons $Na^O_{2,D}$ et $K^O_{2,D}$, $Na^S_{2,D}$ et $K^S_{2,D}$ et $Na^A_{2,D}$ et $K^A_{2,D}$ respectivement, cf. Tableau 3.1, temps d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) et g) de l'hausmannite. 66
Figure 4.1 : Evolutions des concentrations de Na^+ (a) et de Mn^{2+} (b) dans une solution de birnessite maintenue à pH 3, 6, 7, 8 et 10 ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, temps de réaction : 24 h)..... 74
Figure 4.2 : Diffractogrammes de la Na-birnessite triclinique maintenue à a) pH 3, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8 et e) pH 10 ([Na-bir] = 6 gL^{-1}, T = 25°C, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 20, indexation des pics en se basant sur le travail de Lanson et al., (2000) (a) et sur la fiche PDF 00-043-1456 (e)). 76

Figure 4.3 : Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite triclinique maintenue à a) pH 3, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8 et e) pH 10 ([Na-bir] = 6 gL^{-1}, T = 25°C, t = 24 h). 79
Figure 4.4 : Spectres XPS acquis sur la gamme d'énergie de liaison 0-1100 eV de la Na-birnessite triclinique de synthèse (a) qui a été maintenue à pH 7 (b), 6 (c) et 3 (d) ([Na-bir = 6 g L^{-1} ; T = 25 °C ; t = 24 h). 80
Figure 4.5 : Spectres XPS Mn2p 3/2 de a) Na-birnessite alcaline maintenue à b) pH 7, c) pH 6 et d) pH 3 ([Na-bir = 6 g L^{-1} ; T = 25 °C ; t = 24 h). 82
Figure 4.6 : Suivi des concentrations en NH_4^+ et en Na^+ au cours du temps pour une concentration initiale en NH_4^+ de a) 5, b) 15 et c) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h). 84
Figure 4.7 : Evolution de la concentration de NH_4^+ disparue de la solution et de la quantité de Na^+ apparue en fonction du temps après un lavage supplémentaire de la birnessite (a) en comparaison avec l'expérience sans lavage supplémentaire (b) ($[NH_4^+]_{t=0}$ = 15 mmol L^{-1}; [Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h). 86
Figure 4.8 : Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 25). 87
Figure 4.9 : Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h). 89
Figure 4.10 : Spectres XPS de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h). 90
Figure 4.11: Spectres XPS N1s de a) $(NH_4)_2SO_4$, b) NH_4-saponite, Na-birnessite qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de 5 (c), 15 (d) et 50 mmol L^{-1} (e) ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}; pH = 8; T = 25 °C; temps de contact = 24 h). 91
Figure 4.12 : Concentration en NH_4^+ restant en solution à l'équilibre dans une suspension de birnessite en fonction du pH ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}; $[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; pH = 3, 6, 7 et 8 ; T= 25°C; temps de contact = 24 h). 93
Figure 4.13 : Suivi de la concentration en Na^+ pour des suspensions de birnessites stabilisées à pH 3, 6, 7 et 8 puis mises au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, temps de stabilisation du pH = 24 h, temps de contact avec NH_4^+ = 24 h, T = 25 °C, t = 0 correspond au moment de la mise en contact de la suspension de la birnessite avec la solution d'ammonium) 94
Figure 4.14: Diffractogrammes des birnessites ayant réagi avec NH_4^+ après ajustement du pH à a) 3, b) 6, c) 7 et d) 8 en comparaison avec celui de la Na-birnessite de triclinique (e) ($[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; [Na-Bir]= 6 g L^{-1}; T = 25 °C; t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 25). 95
Figure 4.15 : Spectres FTIR-ATR des birnessites ayant réagi avec NH_4^+ après ajustement du pH à a) 3, b) 6, c) 7 et d) 8 en comparaison avec la Na-birnessite de départ (e) ($[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; [Na-Bir]= 6 g L^{-1}; T = 25 °C; t = 24 h). 96
Figure 4.16 : Diffractogrammes des Na-birnessites tricliniques maintenues à a) 35°C, b) 45°C et c) 55°C en comparaison avec d) la birnessite hexagonale ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, t= 24 h, pH = 10,0 -10,1). 98
Figure 4.17: Spectres FTIR-ATR des Na-birnessites tricliniques maintenues à a) 35°C, b) 45°C et c) 55°C ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, t= 24 h, pH = 10,0 -10,1). 99

Figure 4.18 : Evolution des concentrations en [NH_4^+] et en [Na^+] en fonction du temps à 25, 35, 45 et 55°C ; ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; [NH_4^+]$_i$ = 50 mM ; pH 7.9-7.7, t = 24 h). 101
Figure 4.19 : Diffractogrammes des birnessites ayant réagies avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) à a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C et d) 55°C. ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; [NH_4^+]$_i$ = 50 mM ; pH 7.9-7.7, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 10). 102
Figure 4.20 : Spectres FTIR-ATR des birnessites ayant réagies avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) à a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C et d) 55°C. ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; [NH_4^+]$_i$ = 50 mM ; pH 7,9-7,7, t = 24 h)..... 103
Figure 4.21 : Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline (a) après contact de NH_4^+ à concentration égale à 5 (b), 15 (c) et 50 mmol L^{-1} (d) pendant une durée de 4 semaines. ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25 °C, pH = 8.0 – 8.1, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 10). 105
Figure 4.22 : Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline maintenue à pH 8 (a) et mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) pendant 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 (e) semaines en comparaison avec la birnessite hexagonale (f) ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, pH = 8,0 – 8,1, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 20)..... 106
Figure 4.23 : Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite alcaline (a) mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) pendant 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 (e) semaines ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, pH = 8,0 – 8,1)..... 107
Figure 4.24 : Représentation schématique des changements structuraux de la birnessite triclinique lors de sa mise en contact avec une solution d'ammonium. 111

Liste des tables

Tableau 1.1: Exemples de composés azotés minéraux de différents degrés d'oxydation..... 4
Tableau 1.2 : Positions des pics observées dans les diffractogrammes de la Na-birnessite (PDF 00-043-1456) et de la birnessite hexagonale (H-birnessite) (Lanson et al., 2000)..... 17
Tableau 3.1 : Conditions de synthèse des échantillons et proportions des phases cristallines obtenues..... 43
Tableau 3.2 : Largeur à mi-hauteur des pics principaux (FWHM) et surfaces spécifiques des birnessites alcalines obtenues pour un temps d'ajout de la solution alcaline de 2, 4 et 8 h (échantillons $Na^{A}_{2,D}$, $Na^{A}_{4,D}$ et $Na^{A}_{8,D}$, cf. Tableau 3.1)..... 48
Tableau 3.3: Energies de Gibbs de formation standard des différents composés impliqués dans les réactions étudiées (Dean, 1999) 60
Tableau 3.4 : Composition chimique des Na-birnessites 67
Tableau 4.1 : Distances d_{hkl} obtenues par DRX pour la Na-birnessite alcaline après synthèse et après l'avoir maintenue à pH 3, les diffractogrammes ont été indexés respectivement dans les systèmes monoclinique et hexagonal. Les distances d_{hkl} de la birnessite monoclinique donnée dans la fiche PDF 00-043-1456 et celles de la birnessite hexagonale (Lanson et al. (2000)) sont également reportées. 75
Tableau 4.2 : Analyse quantitative des birnessites maintenues à pH 3, 6 et 7 en comparaison avec la birnessite de départ..... 81
Tableau 4.3 : Distance entre les plans 001 et 002 des birnessites au contact de NH_4^+ à concentration variable telles que déterminées à partir des mesures DRX ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C) 88
Tableau 4.4 : AOS et rapports atomiques Na/Mn, N/Mn et (Na+N)/Mn déterminé par XPS après contact avec des solutions NH_4^+ pendant 24 h à pH 8 92
Tableau 4.5 : Concentration en sodium et manganèse après 24 h dans une suspension de birnessite à 35, 45 et 55°C..... 100
Tableau 4.6 : Variation des concentrations en sodium et en ammonium dans la solution à différentes températures en 24 h 102
Tableau 4.7: Evolution des CEC des birnessites après contact avec NH_4^+ à concentration de 5, 15 et 50 mmol L^{-1} pendant 4 semaines..... 108
Tableau 4.8 : Quantités d'ammonium disparues de la solution et quantités d'azote contenues dans le solide ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}, $[NH_4^+]_i$= 50 mmol L^{-1} et à pH = 8.0 – 8.1 ; t= 24h ; T= 25 °C) 109

Introduction générale

Dans les sols et les sédiments, la conversion de l'azote en diazote est traditionnellement supposée se faire par un processus de nitrification-dénitrification bactérienne ou à travers le processus anammox (ANaerobic AMMonnium OXidation). Cependant, durant la dernière décennie, plusieurs études ont montré des disparités dans le bilan de masse entre les taux de dénitrification et de production des nitrates (Luther et al., 1997; Hulth et al., 1999). Ces études ont ainsi suggéré l'existence d'un mécanisme alternatif, de nature chimique, et faisant intervenir le manganèse. Les réactions supposées avoir lieu dans le milieu sont l'oxydation de l'azote organique et de l'ammonium par les oxydes de Mn(IV) pour produire du diazote ou l'oxydation de l'ammonium en nitrates suivie d'une étape de dénitrification aboutissant également à la formation du diazote. Les ions Mn(II) ainsi formés seraient constamment recyclés en MnO_2 et ne seraient pas détectés dans le milieu.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui porte sur la synthèse d'un oxyde de manganèse et l'étude de sa réactivité vis-à-vis de l'ammonium. Le choix de l'oxyde de manganèse s'est porté sur la birnessite qui est un oxyde de manganèse lamellaire présentant une valence mixte Mn(IV)/Mn(III). Ce choix est motivé par au moins deux aspects : (i) l'abondance de ce minéral en milieu naturel et (ii) sa grande réactivité chimique. En effet, cet oxyde lamellaire développe une surface spécifique relativement importante et présente une capacité d'échange cationique élevée. Il peut par ailleurs participer à une grande variété de réactions redox.

Dans la bibliographie, les quelques études qui portent sur le système birnessite/NH_4^+ (Al-Attar and Dyer, 2007; Cheng et al., 2016) supposent implicitement que l'interaction entre ces deux espèces ne fait intervenir qu'un mécanisme d'échange cationique. Les études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées en se basant seulement sur la variation de la concentration du sodium relâché en solution au contact de la birnessite. Comme les travaux réalisés dans les milieux marins suggèrent une interaction impliquant une réaction chimique entre les oxydes de manganèse et les cations ammonium, nous avons étudié le système birnessite/NH_4^+ en suivant l'évolution de la concentration des espèces en solution ainsi que l'évolution de la phase solide. Au préalable, l'optimisation des conditions d'élaboration d'une birnessite exempte de sous-produits a été réalisée.

Le présent manuscrit s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente en première partie une revue bibliographique du cycle de l'azote dans l'environnement en y énumérant les réactions de transformations impliquées ainsi que

les interactions existant avec d'autres espèces. Une seconde partie présente en détails la structure des oxydes de manganèse et en particulier celle de la birnessite et les différentes structures cristallographiques qu'elle est susceptible d'adopter. Une attention particulière est portée aux différentes voies de synthèse existantes en recensant leurs avantages et inconvénients respectifs.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des protocoles expérimentaux et des expériences sur la réactivité de la birnessite ainsi que des techniques de caractérisation chimique et structurale utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre décrit en détails l'optimisation de la synthèse de la birnessite par une méthode redox entre les cations Mn(VII) et Mn(II). Les paramètres étudiés comprennent l'influence de l'ordre de mélange des trois réactifs utilisés lors de la synthèse, la durée d'ajout du troisième réactif, les conditions de vieillissement, la présence éventuelle d'oxygène dissout et la nature du cation interfoliaire. Les solides obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : DRX, FTIR, Raman, XPS, mesure de la capacité d'échange cationique et du degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite. Le mécanisme de formation de la birnessite est également discuté.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'étude de l'interaction birnessite/ammonium. Une étude préliminaire de la stabilité de la birnessite en fonction du pH est réalisée afin de discriminer par la suite les changements structuraux attribuables à l'effet du pH du milieu de ceux susceptibles de se produire lors du contact avec une solution d'ammonium. La réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ammonium est examinée pour des temps de contact « courts » (< 24 h) et « longs » (entre 1 semaine et 4 semaines). Les paramètres réactionnels étudiés sont la concentration initiale en ammonium, le pH et la température du milieu. Pour comprendre l'évolution du système, les méthodes de caractérisation du solide (DRX, FTIR, XPS, mesure de la capacité d'échange cationique, de l'azote et du degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite) sont combinées aux méthodes d'analyses des espèces en solution (analyse par spectrophotométrie, par ICP-AES et par chromatographie ionique).

Chapitre I :
Etat de l'art

Partie 1 : Spéciation de l'azote dans le milieu marin

Dans les sols et les sédiments marins, l'azote se présente sous des formes possédant des propriétés physico-chimiques différentes. Ces formes, organiques ou minérales, couvrent un large éventail de degrés d'oxydation variant de (-III) jusqu'à (+V) (Tableau 1.1). Toutes les espèces azotées liées à d'autres types d'atomes tels que l'hydrogène dans l'ammonium/ammoniac ou l'oxygène dans les nitrates/nitrites sont dites fixées car disponibles pour les espèces vivantes. Ainsi, seul N_2 reste non biodisponible malgré son abondance (sauf via les bactéries fixatrices de N_2).

***Tableau 1.1**: Exemples de composés azotés minéraux de différents degrés d'oxydation*

Composés azotés	**Degrés d'oxydation**
NH_3 (ammoniac) / NH_4^+ (ammonium)	- III
N_2 (diazote)	0
N_2O (protoxyde d'azote)	+I
NO (monoxyde d'azote)	+ II
NO_2^- (nitrite)	+ III
NO_2 (dioxyde d'azote)	+ IV
NO_3^- (nitrate)	+ V

I. Cycle biogéochimique de l'azote

Le nombre important d'espèces chimiques qui résultent de la pluralité des états d'oxydation de l'azote est à l'origine de plusieurs réactions redox (Gruber, 2008) qui sont présentées sur la figure 1.1. L'ensemble de ces transformations constitue le cycle biogéochimique de l'azote dont la majeure partie est régie par des processus bactériens. Dans la suite, les réactions intervenant dans ce cycle sont détaillées.

I.1. L'ammonification

Processus clé du cycle de l'azote, l'ammonification correspond à la conversion d'azote organique provenant de protéines, d'acides aminés, etc., en ions NH_4^+ minéral (Blackburn and Henriksen, 1983). Elle permet ainsi de produire une source d'azote biodisponible, directement utilisable par les organismes.

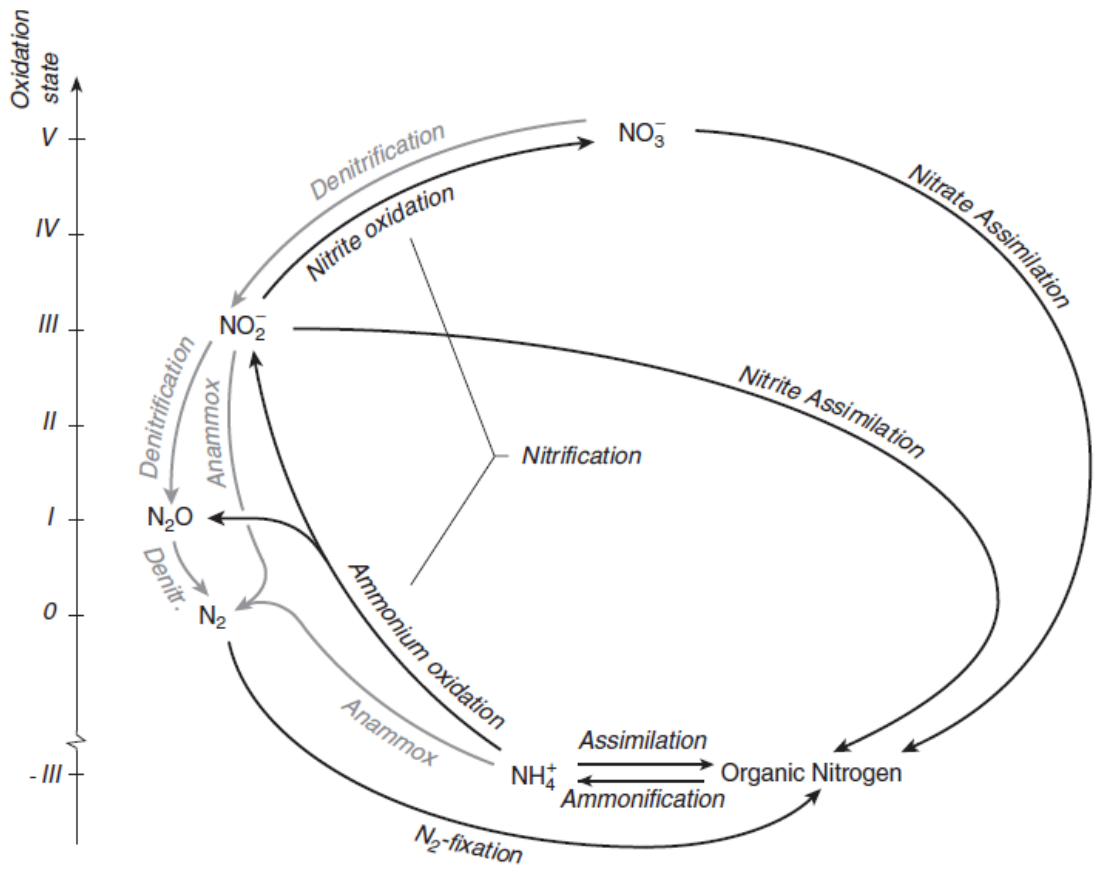


Figure 1.1 *: Formes chimiques majeures et transformations de l'azote en milieu marin représentées en fonction de son état d'oxydation (en gris les processus ayant lieu en milieu anoxique) (Gruber, 2008)*

I.2. La nitrification

La nitrification est un processus en deux étapes qui consiste en l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-) reliant ainsi la forme la plus oxydée et la plus réduite de l'azote. Dans les sols et les sédiments, la nitrification est conditionnée par la concentration en oxygène et le pH. En effet, des études ont démontré que la concentration en oxygène dissout doit être supérieure à 3 mg L^{-1} et que le pH du milieu doit être entre compris 6 et 8 pour éviter la transformation de l'ammonium en ammoniac possible à pH plus élevé (pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,25) et à cause de l'impossibilité de l'oxydation des nitrites en milieu acide (Ward, 2000).

I.3. La dénitrification classique : dite respiratoire ou canonique

Le terme «dénitrification» signifie littéralement la perte d'azote d'un système indépendamment du mécanisme. Cependant, dans un sens strict, la dénitrification est le processus par lequel les nitrates oxydent la matière organique en se transformant en azote gazeux (N_2). Dans ce mécanisme, sont impliquées des bactéries anaérobies et une série

d'intermédiaires chimiques (NO_2^- et NO) (Gamble et al., 1977; Knowles, 1982). La dénitrification est influencée par plusieurs paramètres incluant notamment : le pH (qui doit être compris dans la gamme 4-11) et la concentration en oxygène dissout ($[O_2]_{optimale} < 2$ mg L^{-1}). Si ces conditions ne sont pas respectées, la dénitrification est incomplète et il se produit une accumulation de sous-produit (NO ou N_2O) (Knowles, 1982).

I.4. La réduction dissimilatrice des nitrates en ammonium (Dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA)

La DNRA est la réaction selon laquelle les nitrates oxydent la matière organique en formant des ions NH_4^+ comme produit final (Sorensen, 1978). De ce fait, la dénitrification et la DNRA entrent en compétition pour la consommation de nitrates (Christensen et al., 2000). Néanmoins, leurs répercussions sur l'environnement sont différentes. En effet, contrairement à la dénitrification qui produit des espèces N_2 non-biodisponibles, la DNRA contribue à la formation d'ammonium qui est une forme de l'azote plus facilement assimilée par les organismes vivants.

I.5. L'oxydation anaérobie de l'ammonium NH_4^+ : Anammox

L'Anammox (ANaerobic AMMonium OXydation) est un processus abiotique selon lequel l'ammonium est oxydé en milieu anaérobie en N_2 en présence de nitrites :

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad \text{(Eq. 1.1)}$$

Il s'agit également d'une forme de dénitrification. Initialement identifié dans un procédé de traitement des eaux usées (Mulder et al., 1995; Van de graff et al., 1997), plusieurs études ont ensuite mis en évidence son occurrence dans les milieux naturels, (Thamdrup and Dalsgaard, 2002; Kuypers et al., 2003). L'Anammox est un procédé anaérobie qui peut être inhibé à des concentrations en oxygène dissout supérieures à 1 µmol L^{-1} et à des températures supérieures à 37°C (la température optimale étant de 15°C) (Dalsgaard and Thamdrup, 2002; Dalsgaard et al., 2005).

II. Interactions du cycle de l'azote avec d'autres espèces

En comparant les potentiels redox standards des couples des espèces azotées avec ceux des composés à base de fer et de manganèse donnés à la figure 1.2, on s'aperçoit qu'un nombre important de réactions de couplage entre les cycles du manganèse et du fer avec celui de l'azote sont possibles.

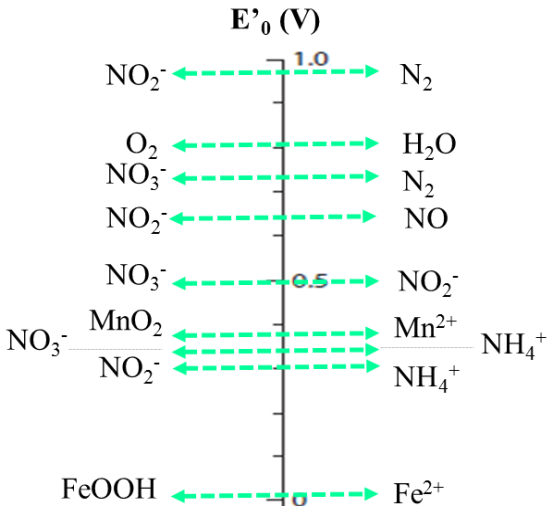


Figure 1.2 : *Potentiels standards des couples des composés azotés, de ceux du fer, et du manganèse (pH = 7). D'après Lam and Kuypers, (2011).*

La chimio-dénitrification a été pour la première fois introduite à la fin des années 90 comme étant une réaction responsable de la production chimique de N_2 en faisant intervenir un autre élément chimique comme donneur d'électron (Fe, Mn, sulfides) (Luther et al., 1997b; Hulth et al., 1999). Ce processus est supposé être lent en comparaison avec la dénitrification bactérienne (Canfield et al., 2005). L'occurrence d'un tel mécanisme reste incertaine et les études se contredisent sur ce sujet.

II.1. Influence controversée du manganèse sur le cycle de l'azote

Dans les sédiments marins riches en manganèse, des observations suggèrent l'existence d'un mécanisme alternatif qui pourrait avoir lieu par voie chimique. En effet, des différences ont été observées entre les taux de dénitrification mesurés et la quantité de nitrates théoriquement estimée dans les sédiments de la Plaine abyssale de Madère. Un défaut de quantités de cations Mn^{2+} radiomarqués a également été mesuré dans des incubations sur des sédiments de la mer noire (Sorensen, 1978; Aller, 1990; Tebo, 1991; Schulz et al., 1994; Codispoti et al., 2001).

Dans cette optique, dans une étude réalisée sur des prélèvements de sédiments marins, Luther et al. (1997) ont suggéré qu'en milieu aérobie, MnO_2 joue le rôle d'accepteur d'électrons lors de l'oxydation des ions NH_4^+ conduisant à la formation d'ions Mn(II) et de nitrate NO_3^- (Eq.

1.2) ou de diazote gazeux N_2 (Eq. 1.3), réactions toutes deux thermodynamiquement favorables :

$$NH_4^+ + 4\ MnO_2 + 6\ H^+ \rightarrow 4\ Mn^{2+} + NO_3^- + 5\ H_2O \quad \Delta G^0 = -\ 322\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{(Eq. 1.2)}$$

$$2\ NH_4^+ + 3\ MnO_2 + 4\ H^+ \rightarrow 3\ Mn^{2+} + N_2 + 6\ H_2O \quad \Delta G^0 = -\ 659\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{(Eq. 1.3)}$$

Cette étude suggère également que le Mn(II) formé lors des réactions 1.2 et 1.3 est rapidement oxydé par l'oxygène dissout du milieu conduisant à un composé Mn(III)/Mn(IV) (MnO_2). Le MnO_2 est ainsi constamment recyclée affectant en conséquence le cycle biogéochimique de l'azote.

L'étude menée par Aller et al. (1998) a mis en évidence un lien étroit entre le cycle du manganèse et celui de l'azote dans les bassins de Panama où MnO_2 est présent. Dans cette étude, la présence continuelle de concentrations significatives en ions nitrates NO_3^- dans le milieu suggère la possibilité de l'oxydation de l'ammonium en nitrates en présence de MnO_2, en accord avec l'étude de Luther et al. (1997) (Eq. 1.2). Aller et al. (1998) ont, en fait, proposé deux voies de production du diazote N_2 :

- Formation de N_2 par la réduction continue des nitrates en N_2 en présence de Mn^{2+} :

$$5\ Mn^{2+} + 2\ NO_3^- + 4\ H_2O \rightarrow 5\ MnO_2 + N_2 + 8\ H^+ \qquad \text{(Eq. 1.4)}$$

- Formation de N_2 à partir de NH_4^+ sans étape de nitrification, comme précédemment proposée par Luther et al. (1997) (Eq. 1.3).

Pour confirmer les mécanismes proposés par Luther et al. (1997) et Aller et al. (1998), Hulth et al. (1999) ont effectué une étude au laboratoire sur un échantillon de sédiments provenant d'un milieu naturel pour simuler le processus qui a lieu dans l'environnement en absence d'oxygène. Dans cette étude, la réduction des nitrates et des nitrites en milieu anoxique a été directement reliée à la présence des oxydes de manganèse. En effet, les expériences ont montré l'accumulation de nitrates en quantités équivalentes à celles de l'oxyde de manganèse initialement présent. Ensuite, les nitrates ont vu leur concentration diminuer. Les auteurs ont attribué cette diminution à un phénomène de dénitrification chimique (Eq. 1.4). Cependant, l'écriture d'un mécanisme ayant un bilan matière respecté n'était pas possible en ne faisant intervenir que le processus de dénitrification anoxique couplée à la réduction de l'oxyde de manganèse. Les auteurs ont donc relié ces réactions redox à l'oxydation anoxique de la

matière organique en faisant intervenir des réducteurs incluant notamment le fer et le sulfure d'hydrogène H_2S (Fig. 1.3).

Luther and Popp, (2002) ont pu établir la nature et la cinétique de la réaction de réduction de MnO_2 par les nitrites précédemment proposée par Bartlett, 1981 :

$$NO_2^- + MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O \qquad \text{(Eq. 1.5)}$$

Ces auteurs ont également démontré que la vitesse de la réaction diminuait lorsque le pH augmentait et que son occurrence dans les eaux marines (pH = 8) était probablement due à un mécanisme microbien.

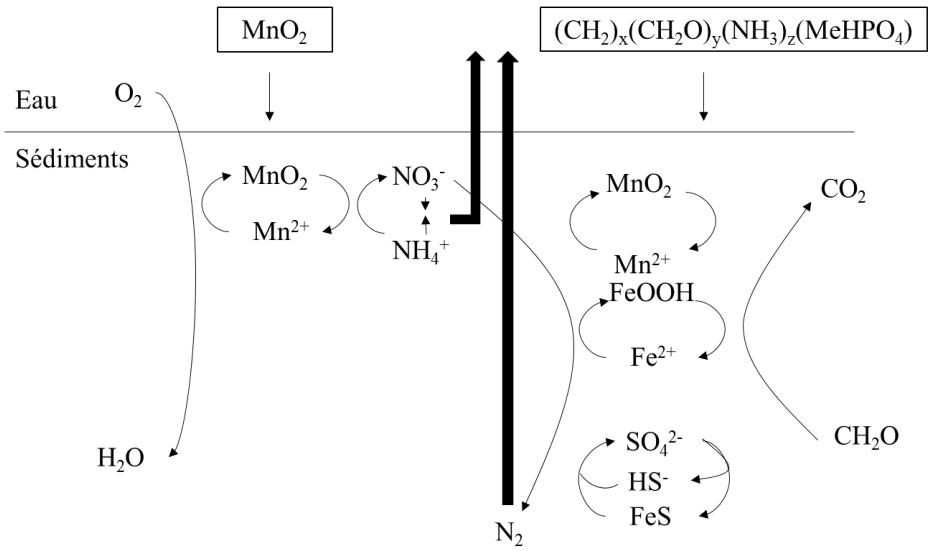


Figure 1.3: *Mécanismes alternatifs de transformation de l'azote existant de manière complémentaire à la nitrification/dénitrification classique : oxydation anaérobie de l'ammonium pendant la réduction du manganèse et/ou des nitrates/nitrites. Dans les sédiments anaérobies, la réduction anaérobie peut aussi faire intervenir plusieurs autres réducteurs (Mn^{2+}, Fe^{2+}, HS^-) (Hulth et al., 2005).*

Anschutz et al. (2005) ont confirmé le couplage entre les cycles de l'azote et du manganèse dans un milieu anoxique par une étude menée au laboratoire dans des conditions artificielles en mettant en contact des oxydes synthétiques de Mn(III) et/ou Mn(IV) avec des ions NH_4^+ à un pH de 8. La production de nitrates accompagnée de la diminution de la concentration initiale de l'ammonium et du changement du degré d'oxydation de l'oxyde de manganèse a été observée pour les oxydes contenant uniquement les ions Mn(III). Les auteurs ont déduit que la réaction entre MnO_2 et NH_4^+ conduisant aux ions NO_3^- qui, à priori, est thermodynamiquement favorable, doit avoir une cinétique trop lente pour être mise en évidence au bout du temps de réaction imparti (13 jours). L'oxydation des ions NH_4^+ en NO_3^-

devrait théoriquement s'accompagner de la réduction en Mn(II) (qui n'existerait à ce pH que sous forme dissoute). Cependant, il n'y a pas eu de manganèse dissout détecté dans le milieu ce qui a été attribuée à un phénomène d'adsorption des cations Mn(II) sur les particules des oxydes de Mn(III-IV) (Morgan and Stumm, 1964; Murray et al., 1984; Shimmield and Price, 1986).

Dans la bibliographie, il existe plusieurs autres études réalisées dans des milieux marins riches en manganèse ou en laboratoire (incubations de sédiments en présence d'oxydes de manganèse) corroborant l'existence du mécanisme de chimio-nitrification proposé antérieurement (Anschutz et al., 2000 et 2002; Deflandre et al., 2002; Mortimer et al., 2002 et 2004; Bartlett et al., 2008; Javanaud et al., 2011; Hui and Taillefert, 2014; Fernandes et al., 2015; Mogollón et al., 2016).

Paradoxalement, d'autres études n'ont pas réussi à produire des preuves concrètes du couplage susceptible d'exister entre les cycles de l'azote et du manganèse dans des sédiments riches en oxydes de manganèse où ce mécanisme aurait plus de probabilités de se produire (Thamdrup and Dalsgaard, 2000b; Thamdrup and Dalsgaard, 2002; Dalsgaard et al., 2003; Engström et al., 2005; Bartlett et al., 2007; Thamdrup, 2012). En effet, des incubations anoxiques sur une large gamme de sédiments avec des traceurs type ^{15}N (utilisés également pour démontrer le processus annamox) ont jusqu'à présent été un échec. La présence d'ammonium et l'absence d'accumulation de nitrates dans le milieu n'ont pas permis de produire une preuve directe de l'oxydation directe de $N\text{-}NH_4^+$ en N_2 (Eq. 1.3) ou de l'oxydation de l'ammonium en nitrates (Eq. 1.2) suivie d'une étape de dénitrification pour produire N_2. Ces études ont ainsi plutôt conclu que la réaction majoritaire ayant lieu dans le milieu était un mécanisme annamox. En comparant les conditions de prélèvement des différents échantillons, Bartlett et al. (2008) ont noté que la stabilité des sédiments influence la mise en évidence du processus de nitrification chimique. En effet, lorsque des perturbations de sédiments causées par des phénomènes d'inondations, d'affaissement ou de bioturbation (mélange actif de sols et d'eau par les espèces vivantes) ont lieu, le processus de dénitrification chimique a été reporté (Aller et al., 1998; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000; Anschutz et al., 2002; Deflandre et al., 2002; Mortimer et al., 2002; Anschutz et al., 2005; R. Bartlett et al., 2008). En revanche, dans des sédiments où aucune perturbation n'a été recensée, l'existence d'un tel mécanisme n'a pu être mise en évidence (Thamdrup and Dalsgaard, 2000a; Engström et al., 2005; Bartlett et al., 2007). En fait, l'étude de Bartlett et al. (2008), différentie deux types de perturbations pouvant affecter les sédiments : i) physique qui

peut engendrer un déséquilibre chimique par la redistribution de MnO_2 et des bactéries nitrifiantes, ou ii) chimique par laquelle la biogéochimie du système a été altérée (ajout de MnO_2 lors des incubations en laboratoire par exemple).

II.2. Influence de la présence de fer

A pH acide, un processus de chimio-nitrification impliquant la réduction du Fe(III) a été suggéré par Luther et al. (1997). Plusieurs études ont ainsi porté sur l'interaction existant entre le cycle de l'azote et celui du fer. Ces interactions sont présentées sur la Figure 1.4.

Dans l'étude réalisée par Ratering and Schnell, (2001), il a été observé, qu'à une certaine profondeur du sol où la concentration en oxygène est faible, une corrélation entre la diminution de la concentration en nitrate et l'oxydation des ions Fe(II). Ceci a été attribué à un phénomène redox entre ces deux espèces. Clément et al. (2005) et Shrestha et al. (2009) ont remarqué lors des incubations réalisées dans des conditions strictement anaérobies sur des sédiments forestiers exempts de NO_3^- et d'oxydes de manganèse, la production inattendue de nitrites et d'oxydes de Fe(II). Le mécanisme établit (Fig. 1.4) fait intervenir un processus biologique qui impliquerait la réduction des ions ferriques Fe(III) en ions ferreux Fe(II) corrélée à l'oxydation de l'ammonium en nitrites selon (Eq. 1.6) :

$$NH_4^+ + 6\ FeOOH + 10\ H^+ \rightarrow NO_2^- + 6\ Fe^{2+} + 2\ H_2O \qquad \text{(Eq. 1.6)}$$

Dans une étude complémentaire, Huang et al. (2016) ont démontré que l'addition d'oxydes de fer(III) favorisait le phénomène de nitrification en milieu acide (pH = 5,1) et l'inhiberait à pH légèrement basique (pH = 7,8).

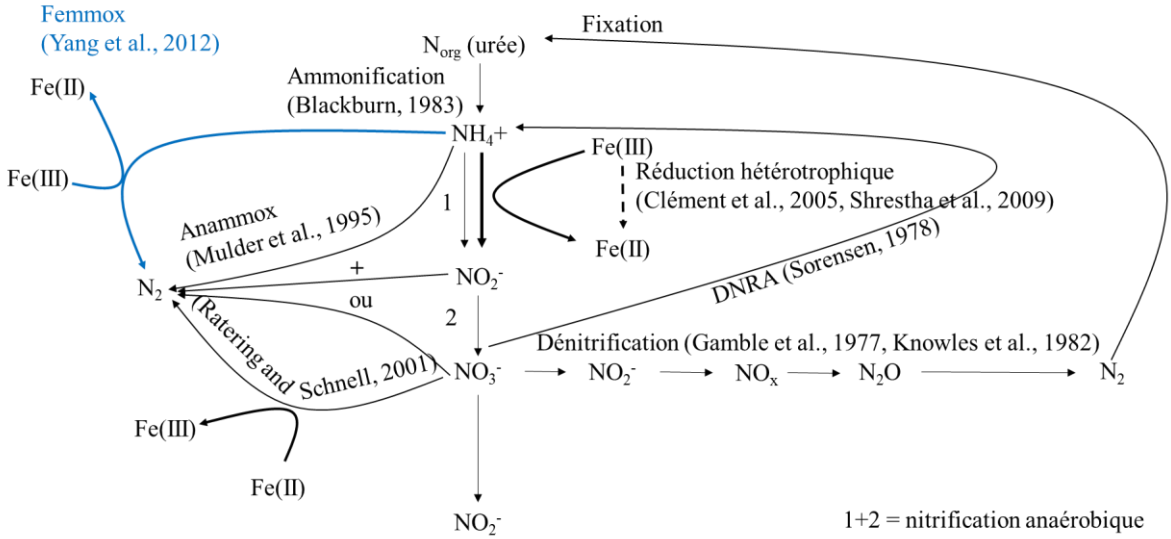


Figure 1.4 : *Représentation schématique des différentes étapes où le fer est susceptible d'interagir avec le cycle de l'azote dans l'environnement (d'après Clément et al., 2005).*

Les études réalisées par Yang et al. (2012) et Ding et al. (2014) ont montré l'existence d'une oxydation anaérobie de l'ammonium couplée à la réduction de Fe(III) connue sous le terme de feammox (analogue de l'anammox mais où le fer est utilisé comme accepteur d'électron). Cette étude met en évidence la production de nitrites (Eq. 1.6), de nitrates (Eq. 1.7) et d'azote gazeux (Eq. 1.8) par l'intermédiaire du processus feammox proposé, formant ainsi un cycle catalytique responsable de l'élimination de l'excès de composés azotés fixés :

$$8\ FeOOH + 14H^+ + NH_4^+ \rightarrow 8\ Fe^{2+} + 13\ H_2O + NO_3^- \quad \text{(Eq. 1.7)}$$

$$6\ FeOOH + 10\ H^+ + 2\ NH_4^+ \rightarrow 6\ Fe^{2+} + 12\ H_2O + N_2 \quad \text{(Eq. 1.8)}$$

III. Conclusion

Les études ayant porté sur la mise en évidence d'un phénomène de chimio-dénitrification ont essentiellement été réalisées sur des sédiments naturels riches en Mn ou en effectuant des incubations de ces échantillons naturels en laboratoire. Il n'existe pas, à notre connaissance, des études ayant porté sur la réactivité d'oxydes de Mn de synthèse vis-à-vis de l'ammonium afin de mettre en évidence l'existence d'un tel mécanisme sur des échantillons synthétiques.

La réalisation d'une étude portant ainsi sur ce type d'interaction pourrait fournir une meilleure compréhension du mécanisme impliqué dans le milieu naturel.

Partie 2 : Les oxydes de manganèse et la birnessite

I. Introduction

Le manganèse fait partie des métaux de transition et possède trois états d'oxydations communs rencontrés dans l'environnement (II, III et IV). Les oxydes de manganèse peuvent exister dans une grande variété de formes cristallines. En effet, plus de 30 types d'oxydes de manganèse ont été recensés dans l'environnement (Post, 1999). Ces oxydes se répartissent en trois grandes familles selon leurs structures cristallines : la structure compacte, la structure en tunnels et la structure en feuillets.

La famille des oxydes de manganèse à structure compacte comprend : l'hausmannite ($Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$), la manganite ($Mn^{III}OOH$, monoclinique), la groutite ($Mn^{III}OOH$, orthorhombique), la bixbyite ($Mn^{III}_2O_3$), la manganosite ($Mn^{II}O$) et enfin l'akhtenskite ($Mn^{IV}O_2$).

Les oxydes de manganèse possédant une structure en tunnels sont appelés les tectomanganates (Shen et al., 1993). Ces oxydes sont constitués par des octaèdres de MnO_6 et sont caractérisés par la présence de cavités en forme de tunnels. Les tectomanganates se différencient par la taille des cavités qui les constituent ainsi que par les cations qui les occupent. Ce groupe comprend un large éventail d'oxydes de manganèse dont la valence peut être simple tel que la pyrolusite $Mn^{IV}O_2$, ou mixte tel que la todorokite qui contient du Mn(III) et du Mn(IV).

Les phyllomanganates sont des oxydes de manganèse présentant une structure lamellaire dont les feuillets sont globalement chargés négativement. Cette famille d'oxydes de manganèse peut être décomposée en deux sous-groupes : dans le premier, l'espace interfoliaire est occupé par des cations échangeables et/ou des molécules d'eau (Post and Appleman, 1988). C'est le cas par exemple de la chalcophanite ($ZnMn_3O_7 \bullet 3H_2O$), de la feitknechtite, de la birnessite et de sa forme hydratée la busérite (Post and Veblen, 1990). Dans le second sous-groupe, les feuillets sont reliés par une inter-couche d'hydroxydes de cations à coordination octaédrique de type $M(O,OH)_2$ (M : Li, Al, Ni, Mg, Co, Zn). Dans ce cas, la structure est dite « type sandwich ». Ce sous-groupe comprend par exemple la lithiophorite $LiAl_2(Mn^{4+}{}_2,Mn^{3+})O_6(OH)_6$ dont l'espace interfoliaire est occupé par $(Al,Li)(OH)_6$ (Post, 1994).

Le paragraphe suivant est consacré à la description de la birnessite, ainsi que des sous-produits susceptibles d'être rencontrés lors de sa synthèse (hausmannite, feitknechtite et manganite).

II. La birnessite

La birnessite est un oxyde de manganèse lamellaire à valence mixte Mn(III)/Mn(IV). Elle a été pour la première fois découverte par Jones and Milne (1956) dans la région de Birness en Ecosse qui lui ont attribué la formule $Na_{0.7}Ca_{0.3}Mn_7O_{14}$, $2.8H_2O$. Ce minéral est omniprésent dans les sols et les sédiments et il est l'un des oxydes de Mn les plus répandus (Taylor, 1968; Cornell and Giovanoli, 1988; Bargar et al., 2009). Dans le milieu naturel, la birnessite est caractérisée par une faible cristallinité (Drits et al., 1997; Silvester et al., 1997; Bargar et al., 2009). Ainsi, les travaux qui ont porté sur l'étude de sa structure cristalline ont été souvent réalisés sur des analogues synthétiques (Post and Veblen, 1990; Drits et al., 1997, 1998, 2002, 2007; Silvester et al., 1997; Post, 1999; Lanson et al., 2000, 2002; Gaillot et al., 2002, 2007; Manceau et al., 2002; Post et al., 2002; Lopano et al., 2007, 2009; Cygan et al., 2012; Fleeger

et al., 2013) et on trouve dans la bibliographie peu d'études réalisées sur des échantillons naturels (Glover, 1977; Chukhrov et al., 1985; Webb et al., 2005; Bargar et al., 2009). La birnessite, aussi bien naturelle que synthétique, est caractérisée par une petite taille de cristallites ce qui lui confère une surface spécifique très importante de l'ordre de 250 m^2g^{-1}.(Händel et al., 2013). De plus, elle possède une grande capacité d'adsorption vis-à-vis, des métaux lourds (Loganathan and Burau, 1973; Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002; Manceau et al., 2002; Feng et al., 2007; Peacock and Sherman, 2007; Cho et al., 2011; Xhaxhiu, 2015), du phosphate (Yao and Millero, 1996) et des molécules organiques (Jiang et al., 2015).

II.1. Structures cristallines

Les premières études structurales réalisées sur des birnessites naturelles collectées dans des sédiments marins ou terrestres ont mis en évidence une structure de type hexagonale ou pseudo-hexagonale (Glover, 1977; Chukhrov et al., 1985; Bargar et al., 2009). Une étude plus récente menée par Tan et al. (2010) fait quant à elle état de l'existence d'une symétrie triclinique en plus de l'hexagonale.

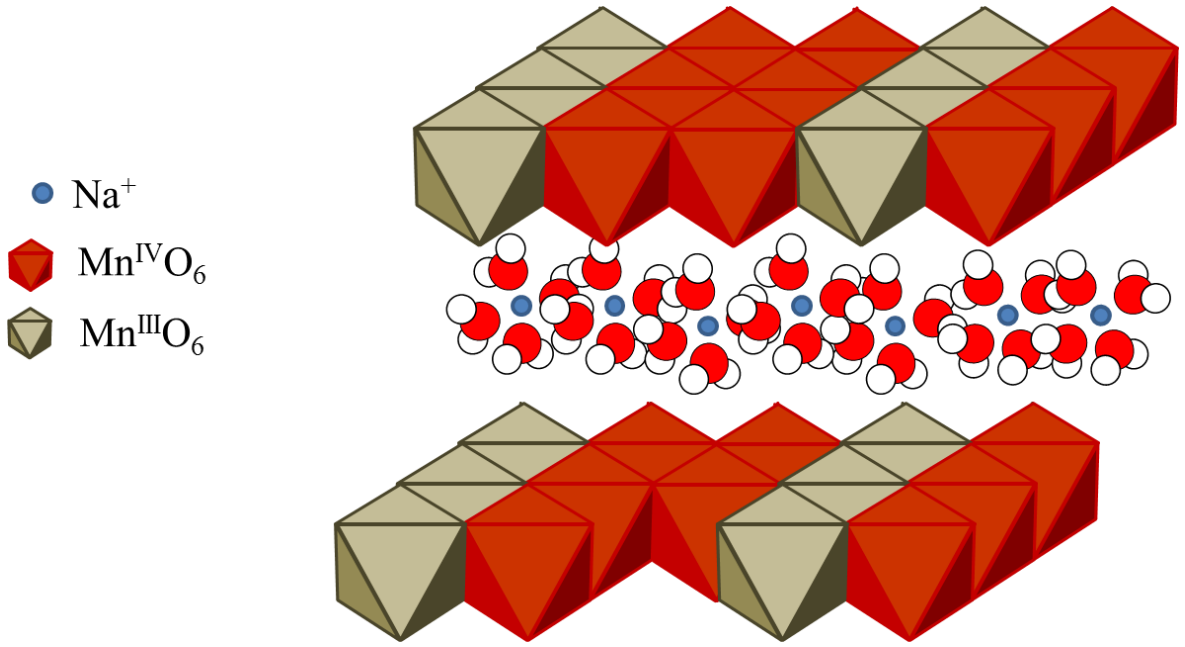


Figure 1.5 : *Schéma de la structure cristalline de la Na-birnessite triclinique : alternance d'une chaîne de $Mn(III)O_6$ et de deux chaînes de $Mn(IV)O_6$ (adaptée de Post et al. 2002).*

L'étude structurale de birnessites synthétiques par diffraction des rayons X et affinement Rietveld a été réalisée pour la première fois par Post and Veblen, (1990) en étudiant la structure d'une birnessite synthétisée par oxydation de Mn(II) en milieu basique selon le protocole de Stähli, (1968) et Giovanoli et al., (1970) (détaillé dans le Chap. I, §§ II.4.1). La structure obtenue a été décrite comme monoclinique. Les études menées par Drits et al.

(1997) et Silvester et al. (1997) ont approfondi l'analyse structurale et ont confirmé la symétrie monoclinique de la birnessite synthétisée en conditions basiques et ont décrit une structure hexagonale pour celle qui est synthétisée par la réduction de Mn(VII) en milieu acide selon le protocole de McKenzie, (1971) (détaillé dans le Chap. I, §§ II.4.2). La structure monoclinique de la birnessite synthétisée en milieu basique a néanmoins été remise en cause par Post et al (2002) qui ont démontré qu'il s'agissait plutôt d'une symétrie triclinique.

La birnessite triclinique étudiée par Post et Veblen (1990) possède des cations sodium dans l'espace interfoliaire, sa formule chimique a été décrite comme étant $Na_{0.58}(Mn^{4+}{}_{1.42}Mn^{3+}{}_{0.58})O_4 \bullet 1.5H_2O$. La structure de ce type de birnessite est présentée sur la figure 1.5. Elle est formée de feuillets non lacunaires d'épaisseur 2 Å avec une équidistance de 7Å. Les feuillets sont constitués d'octaèdres MnO_6 partageant des arrêtes et contenant des cations de valence mixte Mn(III)/Mn(IV) (Post and Veblen, 1990; Post et al., 2002). Les feuillets ont été décrit comme étant une alternance d'une chaine octaédrique de $Mn(III)O_6$ et de deux chaines octaédriques de $Mn(IV)O_6$ distribués selon l'axe b (Drits et al., 1997; Silvester et al., 1997; Lanson et al., 2002). Dans les feuillets de la birnessite, le manganèse se trouve en symétrie octaédrique. La configuration électronique de Mn(III) étant [Ar] $3d^4$, il subit par effet Jahn-Teller, une distorsion de sa symétrie (octaèdre non régulier). Ceci n'est pas le cas de Mn(IV) de configuration électronique [Ar] $3d^3$. Par conséquent, un feuillet formé seulement par des octaèdres $Mn(IV)O_6$ aurait une symétrie hexagonale, mais la présence de $Mn(III)O_6$ diminue la symétrie en raison de l'effet Jahn-Teller (Lanson et al., 2000). La substitution des cations Mn(IV) par Mn(III) crée une charge négative des feuillets qui est compensée par la présence de cations interfoliaires hydratés (ex ; $Na^+(H_2O)_n$) qui occupent l'espace entre les feuillets (Post et al., 2002).

Le sodium interfoliaire peut être échangé par une variété de cations : Li^+, K^+, Cs^+, Be^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} sans affecter la structure de la birnessite (Golden, 1986; Kuma et al., 1994; Lopano et al., 2007). L'échange par Ca^{2+}, Mg^{2+} ou Ni^{2+} entraîne une hydratation de la birnessite et sa conversion en busérite (Golden, 1986). L'énergie d'hydratation du cation intercalaire, liée à sa taille et à sa charge, contrôle la force de liaison entre ce dernier et l'eau. Le degré d'hydratation varie ainsi avec le type de cation interfoliaire (Johnson and Post, 2006).

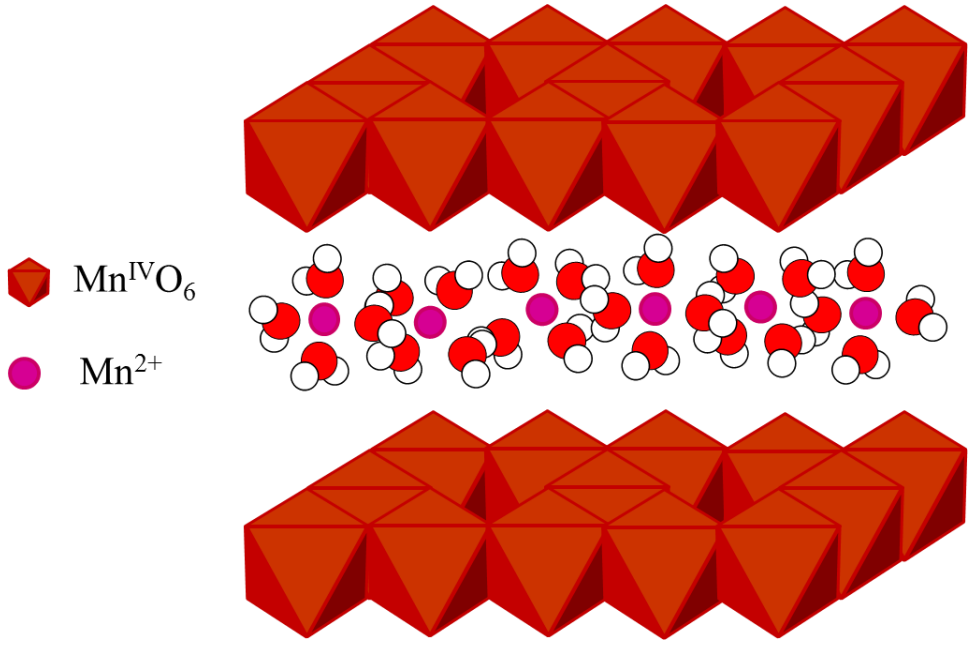


Figure 1.6 : *Structure cristalline de la birnessite hexagonale : feuillet principalement formé de chaîne Mn(IV) et contenant des lacunes, les cations interfoliaires sont H^+ et Mn^{2+}/Mn^{3+} qui se positionnent au-dessus et au-dessous des lacunes (adaptée de Silvester et al. 1997).*

Au sein de la birnessite de symétrie hexagonale, le manganèse est principalement dans son état d'oxydation (IV). La présence de lacunes octaédriques est la cause majeure du déficit de charge du feuillet (Lanson et al., 2000) (Figure 1.6). Ce déficit est compensé par la présence de protons et de Mn(II)/Mn(III) interfoliaires qui se situent au-dessous et au-dessus des lacunes (Silvester et al., 1997). L'équidistance est de 7 Å. La formule proposée par Lanson et al. (2000) pour la birnessite hexagonale est $H^+_{0.33}Mn^{3+}_{0.111}Mn^{2+}_{0.055}(Mn^{4+}_{0.722}Mn^{3+}_{0.111}\square_{0.167})O_2$ où $\square$ représente les lacunes dans le feuillet. Les feuillets comptent environ 72 % de Mn(IV), 11 % de Mn(III) et 17 % de lacunes.

II.2. Caractérisation des deux structures cristallines

L'analyse par diffraction des rayons X ou par infra-rouge permet de discriminer la symétrie triclinique de l'hexagonale (Lanson et al., 2000; Ling et al., 2017).

En diffraction des rayons X, dans la zone de $2\theta = 10 – 30$ °, les birnessites triclinique et hexagonale possèdent les mêmes pics principaux situés aux alentours de 7,10 – 7,20 et de 3,50 – 3,60 Å et correspondant aux réflexions basales 001 et 002 respectivement. Les différences principales entre les diffractogrammes sont observées dans la gamme de $2\theta = 30 – 70$ ° où apparaissent les pics de diffractions caractérisant la symétrie du feuillet. Le tableau 1.2 recense les valeurs des d_{hkl} de la birnessite triclinique (Na-birnessite) (Post et Veblen, 1990 et correspondant à la fiche PDF-00-043-1456) et de la birnessite hexagonale (H-

birnessite) (obtenue par traitement à bas pH de la Na-birnessite triclinique Lanson et al. (2000)).

***Tableau 1.2** : Positions des pics observées dans les diffractogrammes de la Na-birnessite (PDF 00-043-1456) et de la birnessite hexagonale (H-birnessite) (Lanson et al., 2000)*

d_{hkl} Na-birnessite, PDF 00-043-1456 (Å)	hkl correspondant	d_{hkl}, H-birnessite (Å) (Lanson et al, 2000)	hkl correspondant
7,14	001	7,21	001
3,57	002	3,60	002
2,52	200	2,46	200,110
2,42	11-1	2,39	003
2,22	201	2,32	201,111
2,15	11-2	2,03	202,112
1,87	202	1,80	004
1,82	11-3	1,72	203,113
1,78	004	1,47	201,114
1,63	113,20-4	1,42	310,020
1,53	11-4	1,40	311,021

Les spectres infra-rouge des birnessites triclinique et hexagonale recensés dans la bibliographie (Ling et al., 2017) mettent en évidence des différences principalement observées dans la zone de fréquence comprises entre 400 et 750 cm^{-1} (Fig. 1.7). Dans cette zone, les bandes observées sont assignées aux vibrations de la liaison Mn–O dans les octaèdres MnO_6 de la birnessite (Julien et al., 2004). La Na-birnessite triclinique est caractérisée par la présence de 3 bandes situées à 418, 478 et 511 cm^{-1} et un épaulement à 639 cm^{-1}. Par contre la birnessite hexagonale est caractérisée par la présence de deux bandes seulement, situées à 440 et 494 cm^{-1} et d'un épaulement à 650 cm^{-1}. Dans la zone de fréquence située entre 1900 et 1300 cm^{-1} où se situent les vibrations de la liaison O – H des molécules d'eau, aucune différence n'a été observée entre les spectres des deux structures de la birnessite.

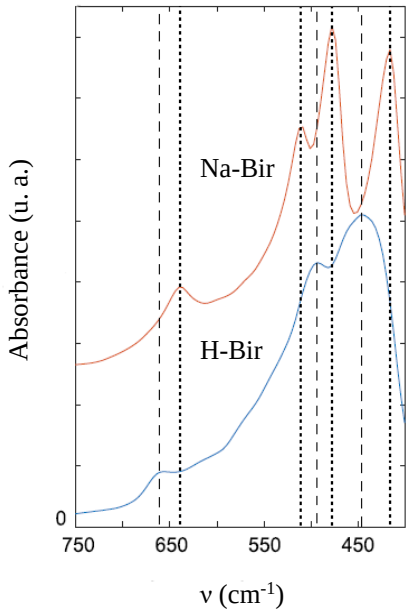


***Figure 1.7**: Spectres infra-rouge de la Na-birnessite triclinique et de la H-birnessite hexagonale (d'après Ling et al., (2017)).*

II.3. Conversion de la birnessite d'une symétrie à l'autre

La conversion de la structure d'une birnessite d'un type à un autre a été observée dans la bibliographie. Elle peut être le résultat d'un changement du pH du milieu (Drits et al., 1997; Lanson et al., 2000; Fleeger, 2012; Ling et al., 2015) ou de la présence d'un cation qui entraîne des réactions redox avec le manganèse contenu dans la birnessite (Manceau et al., 1997; Fischer, 2011; Yin et al., 2015; Zhao et al., 2016).

- *Conversion birnessite triclinique → birnessite hexagonale*

Lanson et al., 2000 ont étudié la transformation d'une Na-birnessite triclinique en H-birnessite en milieu acide (pH 2 – 5). Cette étude démontre que la formation d'une phase hexagonale unique n'est possible qu'à des pH ≤ 3. Lorsqu'une Na-birnessite triclinique est placée en milieu acide, il se produit :

1) un échange Na^+/H^+ dans l'espace interfoliaire.
2) une dismutation de Mn(III) en Mn(IV), qui reste dans le feuillet, et en Mn(II) qui migre dans l'espace interfoliaire. Cette réaction de dismutation réduit la quantité de Mn(III) dans le feuillet et conduit à la formation de lacunes :

$$2\ Mn(III)_{feuillet} \rightarrow Mn^{2+}_{interfoliaire} + Mn(IV)_{feuillet} + \square \qquad \text{(Eq. 1.9)}$$

Lanson et al. (2000) ont suggéré que la diminution de la proportion de Mn(III) dans le feuillet et donc celles des octaèdres déformés par effet Jahn-Teller conduit à une augmentation de la symétrie du feuillet. Le suivi réactionnel des espèces en solution a confirmé l'échange Na^+/H^+

et a indiqué que le changement de structure avait lieu en deux étapes : une première où la concentration de Mn(II) augmente graduellement en raison de la réaction de dismutation de Mn(III) et une deuxième étape pendant laquelle la concentration en Mn(II) diminue car ces ions intègrent à nouveau l'espace interfoliaire à proximité des lacunes formées (Silvester et al., 1997).

Outre l'effet du pH, des cations tels que Co^{2+} conduisent à des réactions redox avec la birnessite et peuvent entraîner une conversion de structure (Manceau et al., 1997).

- *Transformation birnessite hexagonale → birnessite triclinique*

Une birnessite hexagonale maintenue dans une solution alcaline de NaOH (0.1 mol L^{-1}) à pH 13 subit un changement de symétrie inverse et évolue vers une structure triclinique (Fleeger, 2012). Contrairement à la birnessite triclinique synthétisée en milieu basique Golden, (1986), celle préparée par la conversion de la H-birnessite contient des lacunes dans les feuillets (Fleeger, 2012).

La transformation de la birnessite de sa structure hexagonale à sa structure triclinique a également être observée en présence d'ions Mn(II), en milieu alcalin (Zhao et al., 2016). Les ions Mn(II) s'adsorbent en premier lieu sur une lacune contenue dans le feuillet puis réagissent avec un cation Mn(IV) adjacent via une réaction d'antidismutation pour produire deux entités Mn(III). Dans une deuxième étape, les ions Mn(III) formés comblent les lacunes. Les feuillets s'enrichissent progressivement en cations Mn(III) ce qui conduit à une distorsion des feuillets et la symétrie devient triclinique. Le mécanisme peut être écrit comme suit :

$$Mn(IV)_{feuillet} + \square + Mn(II)_{aqueux} \rightarrow Mn(IV)_{feuillet} + \square + Mn(II)_{adsorbé}$$

$$\rightarrow Mn(III)_{feuillet} + \square + Mn(III)_{adsorbé} \rightarrow Mn(III)_{feuillet} + Mn(III)_{feuillet} \qquad \text{(Eq.1.10)}$$

II.4. Voies de synthèse de la birnessite

Outre les méthodes biogéniques et électrochimiques de synthèse de birnessite, qui ne seront pas développées dans ce manuscrit, il existe plusieurs voies chimiques permettant d'obtenir une birnessite en milieu aqueux. La symétrie des birnessites obtenues dépend de la voie de synthèse. Une synthèse réalisée en milieu acide aboutit à un composé de symétrie hexagonale alors qu'une synthèse effectuée en milieu basique aboutit à une symétrie triclinique. Il est possible de classifier les méthodes de synthèse en quatre groupes selon les conditions réactionnelles.

II.4.1. Oxydation de Mn(II) par de l'oxygène en milieu alcalin

La synthèse de la birnessite par oxydation de Mn(II) en milieu alcalin est le protocole de synthèse le plus ancien. Il a été proposé par Stähli, (1968) et Giovanoli et al., (1970) et permet d'obtenir une birnessite de symétrie triclinique. Ce procédé se base sur l'oxydation de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ par un barbotage d'oxygène. La pyrochroite est obtenue en plaçant un sel de Mn(II) en milieu alcalin. Ainsi, une solution concentrée de NaOH (5,5 mol L^{-1}) est ajoutée à une solution de sel de manganèse ($MnCl_2$, $MnSO_4$ ou $Mn(NO_3)_2$) en maintenant un bullage d'oxygène (débit > 1,5 L min^{-1}) avant et après l'ajout de la solution alcaline. Un brunissement de la solution, témoin de l'oxydation du manganèse, est instantanément observé. Le bullage est maintenu pendant 5 h afin d'assurer un avancement maximal de la réaction de formation de la birnessite et d'éviter la formation d'hausmannite comme sous-produit. La suspension est par la suite lavée par centrifugation jusqu'à pH 9-10 pour enlever l'excès de sel puis séchée. Il est possible de changer le cation interfoliaire, en gardant la même distance basale de 7 Å, en plaçant la Na-birnessite dans une solution contenant un autre cation (Li^+, K^+, Ba^{2+}). Par contre, une augmentation de la distance interfoliaire à ~ 10 Å est observée dans le cas des cations Mg^{2+} et Ni^{2+}. Dans ce cas le minéral est appelé busérite (Golden, 1986) même si la structure du feuillet reste inchangée et que la seule différence avec la birnessite réside dans la présence de cations interfoliaires hydratés plus volumineux. La K-birnessite peut être également obtenue en utilisant KOH à la place de NaOH (Strobel et al., 1993) lors de la synthèse.

La formation d'hausmannite comme sous-produit constitue le problème majeur posé par le protocole de Stähli & Giovanoli (Stähli, 1968; Giovanoli et al., 1970). Plusieurs travaux se sont ainsi intéressés à l'étude du mécanisme de la réaction afin d'accroître la pureté et la cristallinité du produit final. L'étude des paramètres réactionnels a ainsi permis d'apporter des modifications au protocole précédent. Luo and Suib (1997, 1998) ont étudié l'influence du sel de manganèse utilisé et le meilleur produit a été obtenu en utilisant le chlorure de manganèse comme sel de départ. Yang and Wang (2001) ont attribué la présence d'hausmannite à la contamination du précurseur pyrochroite par des cations Mn(III). Pour éviter la formation de l'hausmannite il a été recommandé de réaliser le mélange Mn(II)/NaOH à froid (T < 10°C). L'abaissement de la température ralentirait la réaction secondaire de l'oxydation de Mn(II) en Mn(III) (Wadsley, 1950; Kuma et al., 1994; Feng et al., 2004). Pour cette même raison, il a été aussi proposé d'utiliser des solutions exemptes d'oxygène dissout lors du mélange initial de la solution de sel de Mn(II) et de la solution alcaline. Après le mélange de ces derniers, et en faisant varier le débit d'oxygène utilisé, Feng et al., (2004) ont démontré qu'un débit

minimal de 5 L min^{-1} maintenu pendant 5 h dans 450 mL d'un mélange $MnCl_2$ (0,5 mol L^{-1})/NaOH (5,5 mol L^{-1}) assure l'absence d'hausmannite. Dans l'étude de Cai et al., (2002), la formation d'une birnessite pure par barbotage d'air à la place d'O_2 n'a été possible que pour un débit supérieur ou égal à 24 L min^{-1}, pour un mélange initial de 75 mL de $MnCl_2$ (0,075 mol L^{-1}) et de 120 mL de NaOH (6,25 mol L^{-1}). Dans d'autres études, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a été utilisé comme agent oxydant à la place du barbotage d'oxygène (Feng et al., 1997, 2000; Luo et al., 2000).

En ajoutant un traitement hydrothermal supplémentaire en milieu fortement alcalin (en présence de NaOH) après l'étape de lavage, Liu et al., (2000) ont pu obtenir un produit nettement mieux cristallisé que celui obtenu en absence de traitement hydrothermal mais aussi d'intercaler davantage de Na^+ dans l'espace interfoliaire et de diminuer ainsi le ratio Mn(IV)/Mn(III) dans la birnessite finale. Un vieillissement en étuve précédant l'étape de lavage a été proposé dans le travail de Yang et Wang, (2001).

II.4.2. Réduction de Mn(VII) en milieu acide

La seconde méthode permettant d'obtenir de la birnessite se base sur la réduction de MnO_4^- à l'aide de différents agents réducteurs. Le procédé le plus ancien est celui de McKenzie, (1971) où la réduction a lieu en milieu acide. Cette méthode peut être relativement contraignante vu qu'elle fait intervenir un acide concentré (HCl) ajouté à un oxydant fort ($KMnO_4$) en ébullition. Mais elle reste néanmoins assez répandue car elle permet d'aboutir à un produit de symétrie hexagonale analogue à la birnessite retrouvée dans le milieu naturel. Cette méthode a ainsi été reprise dans de nombreux travaux.

Plusieurs agents réducteurs organiques ont été testés, avec succès, tel que l'acide fumarique (Bach et al., 1991), des alcools (Ma et al., 1999; Luo et al., 2000), de l'éthylène glycol (Yang et al., 2007), des sucres (Ching et al., 1995; Ramalingam et al., 2006), de l'époxypropane (Zhang et al., 2011) et plus récemment du lactate (Händel et al., 2013). Indépendamment de l'agent réducteur utilisé, cette méthode de synthèse peut être relativement contraignante. En effet, elle nécessite souvent une deuxième étape de vieillissement pendant une durée importante allant jusqu'à quelques jours (Ma et al., 1999; Luo et al., 2000) ou un traitement hydrothermal (Chen et al., 1996; Zhang et al., 2011) afin d'améliorer la cristallinité du produit, ou encore une étape de calcination à des températures élevées afin d'éliminer les résidus organiques (Ching et al., 1995; Ramalingam et al., 2006).

II.4.3. Conversion d'autres oxydes de manganèse

L'obtention de la birnessite par conversion d'autres oxydes de manganèse constitue la voie de synthèse la moins répandue car elle nécessite au préalable la synthèse d'un précurseur puis sa conversion en birnessite. Cornell and Giovanoli, (1988) se sont intéressés à cette méthode en effectuant la conversion directe d'une hausmannite en birnessite dans un milieu fortement alcalin ([NaOH] > 2 mol L^{-1}) par un mécanisme de dissolution/recristallisation. La réaction de dissolution de l'hausmannite est l'étape limitante dans ce processus et elle impose une durée de réaction allant jusqu'à plusieurs semaines pour être complète.

Plus récemment, Figueira et al. (2013) ont modifié la méthode de Cornell and Giovanoli, (1988) pour l'appliquer à la conversion de résidus du minerai de Serra do Navio au Brésil, en Mn_2O_3 par une étape de calcination puis en K-birnessite par un traitement hydrothermal en présence de KOH (7,5 mol L^{-1}). Cette méthode est relativement contraignante puisqu'elle nécessite un traitement hydrothermal long (4,5 jours) ainsi qu'une étape de calcination (5 h) à des températures élevées (550 et 650°C).

II.4.4. Synthèse faisant intervenir les couple MnO_4^-/Mn^{2+}

Cette synthèse se base sur une réaction redox entre MnO_4^- et Mn^{2+} en milieu alcalin et permet d'obtenir une birnessite de symétrie triclinique. Elle implique généralement l'utilisation de trois réactifs : un sel de Mn(II) ($MnCl_2$, $MnSO_4$ ou $Mn(NO_3)_2$), une solution de permanganate ($KMnO_4$ ou $NaMnO_4$) et une base (KOH ou NaOH). Cette méthode a été intensivement étudiée du fait de sa facilité de mise en œuvre mais aussi parce qu'elle doit permettre en principe le contrôle du degré d'oxydation moyen du manganèse dans la birnessite finale en ajustant le ratio initial Mn(VII)/Mn(II). Murray (1974) est le premier à avoir employé cette méthode mais la cristallinité du produit obtenu, relativement faible, était analogue à celle de la birnessite naturelle. Plusieurs études ont repris le protocole de Murray (1974), en ajustant les conditions de synthèse afin d'améliorer la cristallinité du produit final. Dans les études menées par Luo and Suib (1997) et Luo et al. (1998, 2000), le mécanisme de cristallisation de la birnessite a été étudié en fonction de la basicité et du rapport MnO_4^-/Mn^{2+}. Le protocole de Murray (1974) a ainsi été enrichi par une étape de vieillissement : le rôle de la durée de celui-ci et de la température à laquelle il a été mené ont été étudiés. Ces études ont ainsi démontré qu'une birnessite pure et d'une bonne cristallinité est obtenue pour un rapport molaire MnO_4^-/Mn^{2+} entre 0,28 et 0,36, pour une concentration en NaOH supérieure à 1,6 mol L^{-1} et pour une température de vieillissement comprise entre 40 et 65°C. Ces études ont par ailleurs démontré que la formation de la birnessite passe par une série d'intermédiaires réactionnels

incluant principalement la feitknechtite mais aussi l'hausmannite et que c'est l'étape de vieillissement qui est principalement responsable de la conversion de ces intermédiaires réactionnels (amorphes et cristallisés) en birnessite. En suivant le même protocole que Luo and Suib (1997), Villalobos et al. (2003) ont détecté en plus de la birnessite, de petites quantités de manganite (γ-MnOOH)

II.5. Propriétés de la birnessite

II.5.1. Capacité d'échange d'ions

Les cations interfoliaires des birnessites hexagonale et triclinique sont échangeables avec une grande variété de cations métalliques ou organiques. La Na-birnessite alcaline présente une capacité d'échange cationique de l'ordre de 240 meq/100g (Händel et al., 2013). Des études sur la substitution du sodium interfoliaire par des cations monovalents : K^+, Li^+, Cs^+ et divalents : Ca^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+} et Sr^{2+} ont été entreprises (Golden, 1986; Kuma et al., 1994; Drits et al., 1998; Johnson and Post, 2006; Lopano et al., 2007; Lopano et al., 2009; Fleeger et al., 2013). Dans des études réalisées à pH 4 sur l'échange Na^+/M^{2+} (M^{2+} = Pb^{2+}, Cd^{2+} et Zn^{2+}), Drits et al. (1997), Lanson et al. (2002) et Manceau et al. (1997) ont montré la formation de lacunes dans les feuillets après réaction avec H^+ et adsorption des cations divalents sur ces lacunes. Dans la même optique, une étude plus récente a établi la sélectivité de la birnessite hexagonale vis-à-vis des métaux divalents et le classement suivant a été obtenu : Pb^{2+}>> Cu^{2+}> Zn^{2+}> Co^{2+}>Cd^{2+} (Feng et al., 2007; Wang et al., 2012). Une autre étude s'est intéressée à la sélectivité de la Na-birnessite vis-à-vis de cations monovalents en analysant le sodium relâché en solution. La sélectivité ainsi déduite décroît dans l'ordre suivant : Cs^+> K^+ ≥ NH_4^+> Na^+> Li^+. Cette sélectivité dépend du rayon ionique de l'espèce intercalée et de son degré d'hydratation (Al-Attar et Dyer, 2007). Des études ont aussi été réalisés sur la capacité de la birnessite à retenir le cation uranyl (Al-Attar et al., 2003; Brennecka et al., 2011).

II.5.2. Propriétés redox de la birnessite

En plus de ses propriétés d'échange cationique, la birnessite possède des propriétés oxydantes très intéressantes (Stone et al., 1984). En effet, elle est capable d'oxyder As(III) en As(V) (Driehaus et al., 1995; Scott and Morgan, 1995), Se(IV) en Se(VI) (Scott and Morgan, 1996), U(IV) en U(VI) (Wang et al., 2013), Cr(III) en Cr(VI) (Feng et al., 2007; Fischer, 2011) et Co(II) en Co(III) (Crowther et al., 1983; Manceau et al., 1997). Fe(II) s'oxyde également en Fe(III) en présence de birnessite hexagonale avec la formation de goethite et de lépidocrocite (Gao et al., 2015). Une grande variété de molécules organiques et de complexes inorganiques sont également oxydés par la birnessite tel que : le ferrocyanide (Rennert et al., 2005), des

mélanges phénoliques (Rao et al., 2008), le glyphosate (Barrett et McBride, 2005), des colorants organiques (Zaied et al., 2011a et 2011b), le Cu-citrate (Jefferson et al., 2015) ou encore des contaminants pharmaceutiques tel que le ciprofloxacin (Jiang et al., 2013).

II.5.3. Birnessite et ammonium (NH_4^+)

Malgré l'existence de travaux portant sur l'intercalation d'un grand nombre d'alkyammonium au sein de la birnessite (Brock et al., 2001; Gao et al., 2001; Wang and Lo, 2014), très peu d'études se sont intéressées au système Na-birnessite/NH_4^+. Nous avons identifié seulement deux articles centrés sur ce sujet. L'étude réalisée par Al-Attar et Dyer (2007) porte sur le suivi de l'évolution de Na-birnessite en présence de NH_4^+en solution aqueuse par dosage du sodium relâché en solution au cours du temps. Cette étude est implicitement basée sur l'hypothèse que le mécanisme réactionnel est un échange cationique Na^+/NH_4^+. Beaucoup plus récemment, le travail de Cheng et al. (2016) s'est porté sur l'étude de la capacité d'adsorption de la Na-birnessite vis-à-vis de l'ammonium. Un suivi cinétique a été réalisé et un isotherme d'adsorption a été établi en faisant également l'hypothèse que la réactivité de la Na-birnessite avec NH_4^+ n'implique que des phénomènes d'échange et d'adsorption. De plus, dans cette étude, la birnessite utilisée ne semble pas être pure. En effet, des pics de diffraction supplémentaires à ceux de la birnessite sont observés par DRX lors de l'analyse du produit de départ. La nature de cette phase n'ayant pas été précisée, il n'est pas possible de connaître l'influence de cette dernière sur la réactivité du système birnessite/NH_4^+. Une analyse par FTIR du solide avant et après réaction avec l'ammonium a également été réalisée, mais seule la partie [4000-500] cm^{-1} a été présentée. Les bandes de vibration caractéristiques de la birnessite se situant à des fréquences inférieures, il n'est pas possible d'identifier d'éventuels changements de structure.

III. Autres oxydes de manganèse rencontrés lors de la synthèse de la birnessite

III.1. Présentation générale et structures cristallines

III.1.1. L'hausmannite

L'hausmannite ($Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$) est un oxyde de manganèse à valence mixte possédant une structure spinelle compacte où les cations Mn(III) sont situés dans les positions octaédriques et les cations Mn(II) dans les positions tétraédriques (Fig.1.8 & 1.9).

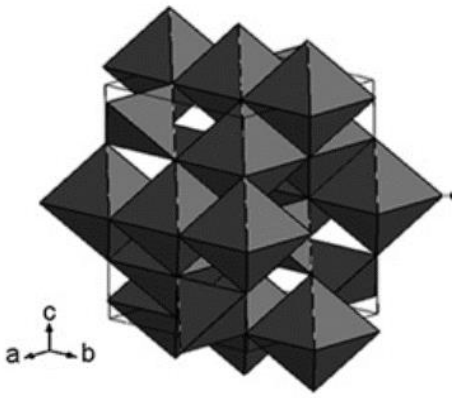


Figure 1.8 *: Représentation schématique de la structure spinelle de l'hausmannite Mn_3O_4 (D'après Portehault et al., (2009)).*

III.1.2. Les oxydes $Mn^{III}OOH$: manganite et feitknechtite

La manganite (γ-MnOOH) est la forme la plus stable des oxyhydroxydes de Mn(III). Les sommets des octaèdres dont les centres sont occupés par les ions Mn(III) sont composés d'O_2^- et d'OH^-. Les chaînes d'octaèdres qui se partagent les arêtes, partagent les sommets avec les chaînes voisines. La distorsion des octaèdres, par effet Jahn-Teller, confère à la manganite la symétrie monoclinique (Kohler et al., 1997). Par contre, la feitknechtite (β-MnOOH) est un oxyhydroxyde lamellaire de périodicité ~ 3,25 Å. Elle présente une structure hexagonale (Auerbach et al., 2004).

En diffraction des rayons X, ces oxydes de manganèse présentent des pics de diffraction différents de ceux observés pour la birnessite (Fig. 1.9), et il est ainsi possible de discriminer leurs présences lors de la synthèse de la birnessite.

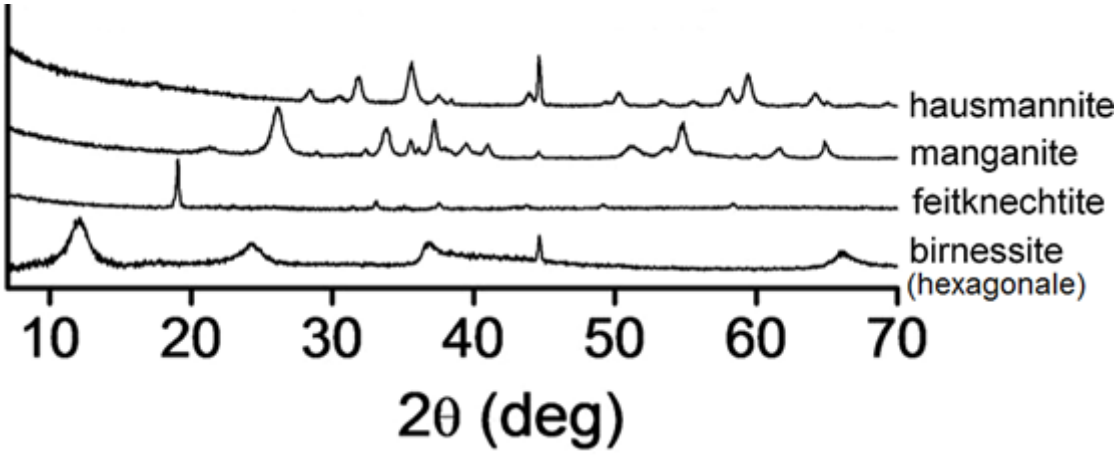


Figure 1.9 : *Diffractogrammes de la birnessite hexagonale, de l'hausmannite, de la manganite et de la feitknechtite (adapté de Lefkowitz et al. (2013), anode CuK_α)*

III.1.3. La busérite

La busérite est la forme hydratée de la birnessite. L'unique différence entre les deux formes réside dans l'hydratation des cations interfoliaires. En effet, alors que l'espace interfoliaire de la birnessite est constitué d'une monocouche de cations hydratés créant une équidistance d'environ 7 Å, celui de la busérite est constitué d'une double couche de cations hydratés avec une équidistance de 10 Å (Golden, 1986; Post and Veblen, 1990; Drits et al., 1997). La busérite est ainsi la forme initiale de la birnessite avant déshydratation partielle.

III.2. Conditions menant à l'obtention de ces oxydes lors de la synthèse de la birnessite

L'hausmannite constitue le sous-produit principal rencontré lors de la synthèse de la birnessite en milieu alcalin par barbotage d'oxygène dans un mélange Mn(II)/NaOH (Yang and Wang, 2001; Yang and Wang, 2002). Dans des études réalisées sur le mécanisme de cristallisation de la birnessite synthétisée par la méthode de Giovanoli, Luo et al., (1998), Luo and Suib, (1997) et Feng et al. (2004) ont proposé deux mécanismes. Pour le premier (Eq. 1.11), une phase de composition ambiguë appelée « Prephase I » et contenant un mélange d'hausmannite et de feitknechtite constituait un intermédiaire réactionnel de la formation de la birnessite, qui est par la suite transformée en feitknechtite (β-MnOOH) puis en birnessite. En ce qui concerne le deuxième mécanisme (Eq. 1.12), la feiknechtite est directement convertie en busérite puis en birnessite sans passer par « Prephase I » :

$Mn(OH)_2$ (amorphe) →Prephase (I) →feitknechtite→busérite→ birnessite (Eq. 1.11)

$Mn(OH)_2$ (amorphe) →feitknechtite→busérite→ birnessite (Eq. 1.12)

Par ailleurs, une birnessite triclinique maintenue en milieu alcalin est susceptible de se transformer en manganite (γ-MnOOH) (Luo and Suib, 1997).

Les études menées par Elzinga, (2011) et Lefkowitz et al., (2013) démontrent également que l'adsorption de Mn(II) sur les feuillets de la birnessite hexagonale peut déclencher deux types de transformation impliquant la feitknechtite, la manganite ou l'hausmannite, en fonction du pH du milieu :

Si le pH = 7 – 8 ; Birnessite + Mn(II) →feiknechtite→ manganite (Eq. 1.13)

Si le pH = 8 – 8.5 ; Birnessite + Mn(II) →feiknechtite→hausmannite (Eq. 1.14)

IV. Bilan de l'état de l'art

IV.1. Synthèse redox de la birnessite

La méthode redox d'obtention de la birnessite a été intensivement étudiée car elle permet de pallier un nombre conséquent de limitations des autres méthodes de synthèse. Il s'agit, en effet, de la méthode la plus facile à mettre en œuvre ; les conditions sont relativement douces en comparaison avec celles des autres procédés tel que celui de McKenzie (McKenzie, 1971) qui implique l'utilisation de solutions concentrées d'acide et d'oxydant. Cette méthode palie également l'inconvénient de la consommation de grandes quantités d'oxygène rencontré lors du protocole de Giovanoli (Giovanoli et al., 1970) et permet d'éviter une deuxième étape de calcination imposée lors des synthèses en présence d'espèces organiques.

Malgré l'existence d'une bibliographie riche sur cette méthode de synthèse (Shen et al., 2004; Liu et al., 2007; Cui et al., 2009; Eren et al., 2011), une certaine confusion persiste. La méthode de synthèse se base généralement sur le mélange rapide de deux des trois réactifs puis sur l'ajout « lent » du troisième suivi d'une étape de vieillissement. Mais, l'ordre de mélange des trois réactifs varie d'une étude à une autre, sans qu'une justification y soit apportée (Murray, 1974; Cui et al., 2009; Eren et al., 2011) et la durée d'ajout du troisième réactif n'est pas systématiquement indiquée. Les conditions de vieillissement ne sont également pas nécessairement précisées. De plus, le rôle possible que pourrait avoir l'oxygène dissout sur la nature des produits finaux n'est pas clairement établi, alors qu'il a bien été démontré que ce dernier était responsable de la formation d'hausmannite comme sous-produit dans le cas la synthèse de Giovanoli par oxydation de Mn(II) (Yang and Wang, 2001; Yang and Wang, 2002). Plus intrigant encore, une différence entre le degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite finale et la valeur attendue en ne considérant que le rapport initial Mn(VII)/Mn(II) a été remarquée. En effet, un milieu contenant un degré d'oxydation moyen initial du manganèse de l'ordre de 3,25 (Mn(VIII):Mn(II) = 0,33) conduit à la formation d'une birnessite possédant un degré d'oxydation moyen du Mn égal à 3,53 (Cui et al., 2009).

IV.2. Birnessite et ammonium

Dans la bibliographie, les études ayant porté sur le système Na-birnessite/NH_4^+ ont implicitement suggéré que le mécanisme se base uniquement sur un phénomène d'échange cationique entre le sodium interfoliaire et l'ammonium de la solution (Al-Attar and Dyer, 2007; Cheng et al., 2016). Cependant, le fait que d'autres travaux suggèrent l'occurrence d'une réaction chimique entre les oxydes de manganèse et l'ammonium (Eq. 1.2 & 1.3)

proposés par Luther et al. (1997) et Hulth et al. (1999) fait planer un certain doute sur un phénomène unique d'échange cationique / d'adsorption entre la Na-birnessite et l'ammonium. De plus, dans les deux études réalisées sur le système Na-birnessite/NH_4^+, il n'y a pas eu de vérification du bilan matière des espèces azotées dans le solide et en solution, ni de caractérisations des solides après contact avec NH_4^+.

Chapitre II :
matériels
et méthode

Ce chapitre est dédié à la présentation des protocoles expérimentaux et des techniques de caractérisation chimique et structurale utilisées au cours de ce travail. Seront ainsi présentés les réactifs utilisés, les protocoles adoptés pour l'optimisation de la synthèse de la birnessite et pour l'étude de l'interaction birnessite/ammonium. Ensuite, les appareillages et des techniques de caractérisation du solide et des solutions utilisées au cours de notre travail sont présentés.

I. Optimisation du protocole de synthèse de la birnessite

I.1. Réactifs de départ

Tous les réactifs utilisés ont été fournis par SIGMA-Aldrich. Le chlorure de Mn(II) tétrahydrate ($MnCl_2,4H_2O$, ACS reagent, ≥ 98%), a été utilisé comme source de Mn(II), du permanganate de sodium monohydrate ($NaMnO_4.H_2O$, ACS reagent, ≥ 97%) ou du permanganate de potassium ($KMnO_4$, ACS reagent, ≥ 99,0%) ont été utilisés comme source de MnO_4^-. Enfin de l'hydroxyde de sodium (NaOH, BioXtra, ≥ 98% pellets anhydrous) ou de potassium (KOH, ACS reagent, ≥ 85%, pellets) ont été utilisés pour assurer le milieu alcalin lors des expériences. Les sels de sodium ont été utilisés pour la synthèse de birnessites sodiques, alors que les sels de potassium ont permis l'obtention de birnessites potassiques.

I.2. Protocole de synthèse de la birnessite

Trois solutions ont été utilisées pour les synthèses des Na/K-birnessites : 125 mL de solution alcaline NaOH ou KOH (8,8 mol L^{-1}), 250 mL de solution oxydante $NaMnO_4$ ou $KMnO_4$ (0,1 mol L^{-1}) et 125 mL de sel de Mn(II) : $MnCl_2$ (0,6 mol L^{-1}). Le rapport Mn(VII):Mn(II) égal à 0.33 a ainsi été adopté en se basant sur une précédente étude réalisée par Cui et al., (2009).

Le protocole de synthèse adopté se base sur un mélange rapide sous agitation vigoureuse de deux des trois solutions puis sur l'addition à l'aide d'une pompe péristaltique du troisième réactif. Afin d'étudier l'influence du temps d'ajout du troisième réactif, ce dernier a été ajouté d'un coup (0 h) ou gouttes à gouttes en 2, 4 ou 8 h. Une fois que l'ajout total de la troisième solution est accompli, le mélange ainsi obtenu est agité pendant 30 minutes supplémentaires puis vieillit à 60°C pendant 14 h soit sans agitation (vieillissement statique) soit sous agitation (vieillissement dynamique). Un échantillon supplémentaire sans étape de vieillissement a été réalisé afin de comprendre l'effet de cette étape sur la nature des produits obtenus. Tous les produits subissent par la suite un lavage par centrifugation pour abaisser le pH à 9 – 10, un

séchage à 60°C pendant 16 h et un broyage en utilisant un mortier en agate. Enfin, les poudres obtenues sont stockées dans des récipients hermétiques.

Trois modes de mélange des réactifs ont été testés, leurs désignations respectives se référant au troisième réactif ajouté gouttes à gouttes (Fig. 2.1). On distingue ainsi :

- La méthode oxydante où la solution oxydante MnO_4^- est ajoutée gouttes à gouttes au mélange Mn(II)/OH^- ;
- La méthode alcaline où la solution basique est ajoutée gouttes à gouttes au mélange Mn(II)/MnO_4^- ;
- La méthode saline où le sel de Mn(II) est ajoutée gouttes à gouttes au mélange OH^- /MnO_4^-.

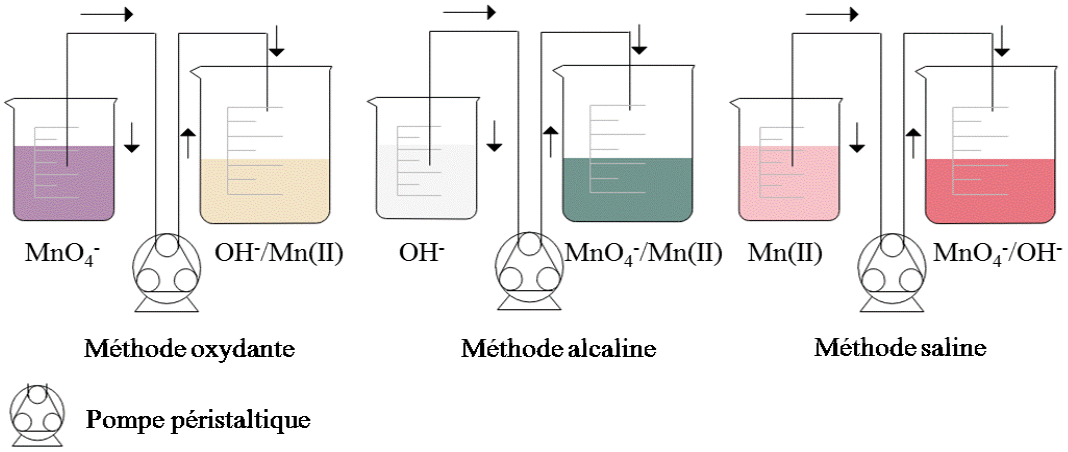


Figure 2.1 : *Représentation schématique de la synthèse de la birnessite selon les différentes voies de synthèse : oxydante, alcaline et saline*

Enfin, des synthèses en absence d'oxygène dissout dans le milieu ont été réalisées. A cet effet, l'eau distillée utilisée dans toutes les expérimentations a été préalablement bouillie et dégazée sous atmosphère d'azote et un barbotage d'azote a été maintenu dans le milieu réactionnel (durant le mélange initial des deux premières solutions ou durant toute la durée de la synthèse).

II. Réactivité du système Na-birnessite / NH_4^+

II.1. Réactifs de départ

La Na-birnessite alcaline (obtenue pour un temps d'ajout du troisième réactif de 2 heures et un vieillissement dynamique) a été utilisée dans les expérimentations en présence

d'ammonium. Le choix du produit de cette synthèse sera justifié au chapitre III. Du sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$ (BioXtra, ≥ 99.0%) a été utilisé comme source de cations NH_4^+.

II.2. Paramètres étudiés

La réactivité de la birnessite vis-à-vis du cation NH_4^+ a été étudiée en fonction de la concentration initiale en NH_4^+, du pH, de la température du milieu et enfin de la durée du contact.

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en NH_4^+ à pH 8 et à 25°C, la birnessite sodique a été dispersée dans 250 mL de solutions de différentes concentrations en NH_4^+ (5, 15 et 50 mmol L^{-1}). La concentration de la birnessite étant de 6 g L^{-1}.

L'étude des effets du pH et de la température du milieu ont été réalisées pour une concentration initiale en ammonium de 50 mmol L^{-1} et pour la même concentration en Na-birnessite que précédemment (6 g L^{-1}).

Pour étudier l'influence du pH, deux étapes étaient nécessaires : 1) stabilisation du pH de la suspension de la birnessite à l'aide d'un pH-stat (718 STAT Titrino, Metrohm) au pH désiré (3, 6, 7 et 8) par ajout de HCl (0,2 mol L^{-1}) pendant une durée de 24 h et 2) ajout de la solution de NH_4^+ préalablement ramenée au pH désiré, de sorte que le volume total du mélange soit égal à 250 mL, la concentration de la birnessite de 6 g L^{-1} et celle de l'ammonium de 50 mmol L^{-1}.

Pour étudier l'effet de la température, un montage sous reflux a été utilisé. Après chauffage préalable de la suspension de birnessite et de la solution d'ammonium à la température désirée (35, 45 ou 55°C), les deux sont mélangées et laissées sous agitation à cette même température. Dans le mélange final, la concentration de la birnessite est de 6 g L^{-1}.

Quel que soit le paramètre étudié, une fois le contact entre les deux solutions effectué, le chronomètre a été déclenché et des prélèvements ponctuels de 2 mL ont été réalisés à t = 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 180 et 1440 minutes. Le surnageant est ainsi récupéré à travers un filtre-seringue de porosité 22 µm et soumis à l'analyse des espèces en solution. Le solide est quant à lui récupéré au bout de 24 h de réaction et soumis à caractérisation.

Des analyses supplémentaires ont été effectuées sur les solides après un temps de réaction plus important (atteignant 4 semaines).

III. Méthode de caractérisation du solide

III.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome émet, dans toutes les directions, un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente.

La diffusion créée par la matière (ensemble d'atomes) entraîne un phénomène d'interférence des rayons X diffusés, l'intensité ainsi diffusée présente des maxima dans certaines directions qui dépendent des caractéristiques du réseau cristallin. L'intensité ainsi détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ qui dépend des distances inter-réticulaires d_{hkl} des différents plans cristallins par application de la loi de Bragg :

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\, \lambda$$

Où d représente la distance inter-réticulaire (Å) et λ la longueur d'onde du faisceau des rayons X (Å) et *n* est un nombre entier représentant l'ordre du phénomène de diffraction.

Le diffractomètre sur poudre est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre permettant un balayage de l'angle de diffraction, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon.

Les données de diffraction des rayons X ont été recueillies à partir d'un diffractomètre sur poudre X'Pert MPD (Panalytical AXS) possédant un rayon de goniomètre de 240 mm, un module de fente de divergence fixe (fente de divergence de 1/2 °, fentes Sollers de 0,04 °) et un détecteur de type X'Celerator. Les échantillons de poudre ont été placés sur des supports d'échantillons en verre et les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante en utilisant une cible de cuivre (rayonnement $K_\alpha$du cuivre avec λ = 0,155418 nm).

III.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Lors d'une analyse FTIR, l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme du moyen infra-rouge (0,8 µm à 1000 µm). Si la vibration moléculaire conduit à une variation du moment dipolaire de la molécule, ce dernier interagit avec le champ électrique de l'onde électromagnétique. Cette interaction engendre la vibration de la liaison et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. Cette vibration n'est possible que lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule. Cette dernière dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes et de l'environnement proche du groupement considéré.

Les spectres FTIR ont été acquis sur un spectromètre Bruker Vertex 70v équipé d'un détecteur DLaTGS selon deux modes :

Le mode transmission a été adopté pour les échantillons de Na/K-birnessite où 2 à 5 mg de l'échantillon sont broyés dans un mortier en agate avec une matrice de KBr (150 mg). Pour chaque échantillon, 100 spectres ont été accumulés dans la plage de fréquence 200 – 5000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. L'absorbance de l'échantillon a alors été calculée en prenant comme référence le signal traversant une pastille de KBr pur enregistré dans les mêmes conditions.

Le mode réflectance totale atténuée (ATR) a été préféré pour les échantillons de birnessite ayant réagi avec l'ammonium afin d'éviter l'échange entre le potassium contenu dans le KBr et l'ammonium interfoliaire comme cela avait été précédemment observé avec des argiles échangées (Petit et al., 1999). Pour chaque échantillon, 1000 spectres ont été accumulés dans la plage de fréquence 200 – 5000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} sous un vide primaire. Pour les mesures d'ATR, l'échantillon a été déposé sur un diamant et le signal mesuré a été normalisé par celui mesuré avec le diamant nu.

III.3. Spectroscopie des photo-électrons X (XPS)

La spectroscopie XPS est basée sur l'effet photoélectrique. En effet, lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent des électrons appelés photoélectrons. L'énergie de liaison E_L caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_L = h\upsilon - E_C$$

où $h\upsilon$ est l'énergie des photons X incidents et E_C l'énergie cinétique mesurée.

Lorsque le photoélectron est transféré vers la surface il entre en interaction avec les électrons du solide auxquels il va céder une partie de son énergie cinétique. Dans la matière condensée, le libre parcours moyen élastique d'un électron est défini comme la distance moyenne parcourue par un électron sans perte due aux chocs inélastiques. Le libre parcours moyen élastique ne dépend pas de la composition chimique de la matière traversée. En revanche, il varie avec l'énergie cinétique de l'électron : en pratique il est de 1 à 5 nm dans la gamme d'énergie des photoélectrons X. La spectroscopie XPS est donc une méthode d'analyse de l'extrême surface.

La figure 2.2 présente le spectromètre Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd, Manchester, Royaume-Uni) utilisé lors de nos mesures XPS.

Figure 2.2 : *Vue d'ensemble de l'appareil XPS (KRATOS Axis Ultra).*

a : Chambre de dégazage ; b : Chambre d'analyse
c et d : Groupes de pompage indépendants ; e : barre de transfert
f : Boîte à gants g : Source de rayons X monochromatique
h : analyseur hémisphérique équipé d'un détecteur DLD

L'analyse a été réalisée sous ultra-vide et le spectromètre utilisé est équipé de :

- un sas d'introduction (Fig. 2.2a) ;
- une chambre d'analyse (Fig. 2.2b) ;
- deux groupes de pompages différents qui assurent l'ultra-vide (Fig. 2.2c et 2.2d) ;
- une bande autocollante conductrice sur laquelle sont déposés les échantillons pour insertion sur le porte échantillon (Fig. 2.2e) qui est introduite dans la chambre de dégazage puis dans la chambre d'analyse ;

- une source de rayons X monochromatique se trouvant dans la chambre d'analyse (Fig. 2.2g)
- un analyseur hémisphérique qui assure un tri en énergie cinétique des photoélectrons Fig. 2.2h)
- un détecteur de ligne à retard DLD (Delay-Line Detector, 115 canaux).

Les spectres ont été enregistrés avec un angle normal (90°) entre la surface de l'échantillon et la direction d'éjection des photoélectrons. L'acquisition des spectres basse résolution a été réalisée pour une énergie de passage de 160 eV et les spectres haute-résolution, avec une énergie de passage de 20 eV. L'aire analysée est de 0,3 × 0,7 mm². Les effets de charge ont été compensés par un canon de type « Flood Gun » qui est une source d'électrons de faible énergie. Ces électrons compensent les charges positives laissées sur l'échantillon après le départ des photoélectrons lorsque l'échantillon est isolant (cas de la birnessite).

Les spectres ont été étalonnés en énergie en positionnant le C 1s, dû au carbone de contamination, à 284.6 eV. Les spectres ont été ajustés par la ligne de base de Shirley (Shirley, 1972). Les spectres ainsi obtenus ont été décomposés à l'aide de composantes de type pseudo Voigt (70 % de fonction gaussienne / 30 % de fonction lorentzienne).

III.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé est caractéristique des propriétés vibrationnelles de la molécule à l'origine de la diffusion. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples :

- la position des raies renseigne sur la nature des espèces chimiques en présence dans l'échantillon ;
- la largeur des pics à mi-hauteur fournie des informations sur la structure de l'échantillon ;
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce ;
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Les spectres Raman ont été recueillis sur un spectromètre Jobin-Yvon T64000 couplé à un détecteur CCD refroidi par de l'azote liquide et un microscope optique Olympus. Les échantillons ont été excités à l'aide d'un laser à argon (514,5 nm) de type Spectra Physics Stabilite 2017. Le faisceau laser a été focalisé sur l'échantillon via un objectif de microscope à grossissement × 16 (longue distance de travail et 0,20 ouverture numérique) avec environ 40

mW d'excitation. Les spectres Raman ont été recueillis en mode co-focal avec un objectif d'ouverture numérique faible pour éviter les artefacts optiques. La diffusion de Rayleigh a été éliminée par un filtre de bord et les spectres ont été enregistrés entre 200 et 900 cm^{-1} avec des temps d'acquisition de 15 min. La résolution spectrale est d'environ 1,3 cm^{-1}. Les intensités de bande des spectres de Raman ont été corrigées en fonction des effets du diviseur de faisceau, du filtre de bord, du réseau et de la réponse du détecteur CCD sur la gamme des nombres d'ondes mesurés. L'étalonnage a été effectué avec une source QTH calibrée (Newport, Inc).

III.5. Analyse ATD/ATG

La quantité d'eau contenue dans les solides a été déterminée par analyse ATG sous un flux de gaz inerte (Helium ou N_2) en utilisant l'appareil LABSYS Evo Setaram Instrument. Les échantillons ont été chauffés avec une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1}. La quantité d'eau interfoliaire a été déterminée en se basant sur la perte de masse entre 150 et 180°C. Cette perte de masse est accompagnée d'un phénomène endothermique observé par ATD. Les thermogrammes sont présentés en « Annexe A ».

III.6. Détermination de la surface spécifique : méthode BET

La surface spécifique d'un échantillon représente la surface totale par unité de masse du produit qui est accessible aux atomes ou aux molécules. La détermination de la surface spécifique a été réalisée en utilisant la méthode BET (Brauner, Emmet et Teller) en déterminant le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de molécules de N_2.

Pour cela, on utilise l'expression linéarisée souvent valable dans le domaine 0,05 < P/P° < 0,35 :

$$\frac{P}{V_a(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m\,C} + \frac{C-1}{V_m\,C}\frac{P}{P^\circ}$$

avec :

- V_a : volume adsorbé à la pression relative P/P°,
- V_m : volume adsorbé d'une monocouche,
- C : constante

Si le tracé de $\frac{P}{Va(P°-P)}$ en fonction de (P/P°) donne lieu à une droite, alors le système étudié obéit à la loi de BET. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite, il est possible de calculer V_m et de déterminer ensuite la surface spécifique du solide en connaissant la surface occupée par une molécule d'azote.

La mesure de la surface spécifique a été assurée par l'appareil TRISTAR de Micromeretics et les échantillons ont été dégazés à température ambiante.

III.7. Analyse élémentaire des birnessites par ICP

L'analyse de la teneur totale en cations Mn, Na et K dans les birnessites a été réalisée par spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif (ICP-AES, Jobin Yvon-Horiba, Ultima) après dissolution réductrice de 5 mg de birnessite dans 15 mL d'une solution de NH_3OHCl (0,7 mol L^{-1}) ajustée au pH 1,9 par ajout d'acide nitrique concentré.

III.8. Détermination du degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite

Le degré d'oxydation moyen du Mn (Average Oxidation state AOS) dans la birnessite avant et après contact avec l'ammonium a été déterminé par un dosage potentiométrique à l'aide du pyrophosphate de sodium. Cette méthode basée sur les publications de Lingane et Karplus, (1946) et de Vetter et Jaeger, (1966) a été préférée aux autres méthodes existantes dans la bibliographie parce qu'elle permet de s'affranchir des erreurs liées aux mesures des masses et des concentrations en réactifs et les seuls paramètres à déterminer sont des volumes à l'équivalence (Gaillot, 2002). Cette méthode se fait en trois étapes : 1) la détermination de la quantité de cations Fe(II) contenus dans une solution de sel de Mohr de concentration connue, puis 2) le dosage du même volume de cette solution de sel de Mohr en présence d'une masse de birnessite ayant été préalablement dissoute et 3) le dosage potentiométrique en retour de cette même solution par ajout de pyrophosphate de sodium. La méthode de dosage est détaillée en « Annexe B ».

III.9. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique

La détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) a été réalisée par la méthode au chlorure de cobalt hexaamine (AFNOR, 1999) dans laquelle 150 mg de birnessite sont mis au contact de 20 mL d'une solution aqueuse de $Co(NH_3)_6Cl_3$ (16,67 mmol L^{-1}). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h à la température ambiante puis micro-filtré à travers un filtre-

seringue de porosité 22 µm afin de récupérer le surnageant. Les concentrations en cobalt hexaamine des solutions avant et après contact avec la birnessite sont déterminées par mesure de l'absorbance à 472 nm via un spectromètre UV-visible (Cary 60, Agilent Technologies). La différence entre la concentration initiale et celle à l'équilibre permet de calculer la CEC de la birnessite en supposant que tous les cations interfoliaires ont été échangés par $Co(NH_3)_6^{3+}$.

III.10. Analyse élémentaire de l'azote dans le solide

La détermination de la teneur totale en azote dans le solide a été accomplie par analyse élémentaire sur l'appareil Flash EA 1112 (Thermofinnigan).

La prise d'essai de 1,5 mg, avec une précision de 0,001 mg, subit d'abord une combustion à haute température (940°C) en présence d'anhydride tungstique (WO_3) sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15 s). Cette décomposition conduit à la formation d'espèces gazeuses NO_x qui sont réduites en azote gazeux par du cuivre. Les produits de combustion sont ensuite dosés par chromatographie en phase gazeuse (colonne composée d'un tamis moléculaire et d'un détecteur à catharomètre). Les résultats sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300. Les résultats sont fournis avec une précision absolue de ± 0,3% et sont validés pour deux essais minimum.

IV. Analyse des espèces en solution

IV.1. Détermination de la teneur en Mn et Na solubles

Après réaction avec les ions NH_4^+, l'analyse de la teneur en Mn et Na du surnageant filtré et récupéré a été réalisée par spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif (ICP-AES, Jobin Yvon-Horiba, Ultima) après les dilutions nécessaires.

IV.2. Dosage de l'ammonium en solution

La mesure des cations NH_4^+ a été accomplie par dosage UV-visible en se basant sur la méthode de Baethgen and Alley, (1989) où 0,5 mL du surnageant filtré et récupéré est mélangé à 1,375 mL d'une solution tampon (0,1 mol L^{-1} Na_2HPO_4, 5% K-Na tartrate, 5,4% NaOH), 1 mL d'une solution de Na-salicylate/Na-nitroprusside (15%/0,03%) et 0,5 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium (0,315 %). Après une période de repos de 15 minutes à 37°C, l'absorbance du mélange est lue à 650 nm en utilisant un spectromètre UV-visible (Cary 60, Agilent Technologies).

IV.3. Analyse des ions nitrates et nitrites par chromatographie ionique

L'analyse des nitrates et des nitrites en solution a été accomplie par chromatographie ionique sur un l'appareil 882 Compact IC plus (Metrohm AG, Herisau, Suisse). L'éluant est constitué d'un mélange de 3,2 mmol L^{-1} Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99,5+%) et 1 mmol L^{-1} $NaHCO_3$ (Sigma- Aldrich, 99,7+%) dans de l'eau ultrapure (18.2 mΩ cm à 293 K). Le débit a été fixé à 0,7 mL min^{-1}. La colonne utilisée est de type Metrosep A Supp 5-250 constituée de particules d'alcool polyvinyle fonctionnalisées par des groupes ammonium quaternaires. Cette colonne est précédée par une colonne de garde de type Metrosep A supp 4/5. L'étalonnage a été réalisé entre 0 et 4 mg L^{-1} à l'aide d'une solution standard certifiée commercialisée par Alfa Aesar (référence 041693) comprenant les anions F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-} et SO_4^{2-} à 1000µg mL^{-1} chacun. Les standards nitrites ont été préparés à partir du sel de nitrite de sodium. L'estimation de l'erreur de mesure effectuée sur des étalons commerciaux et des échantillons à analyser est de l'ordre de 2%.

Les principaux protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation ainsi détaillés, le chapitre suivant sera consacré à l'optimisation du protocole de synthèse de la birnessite.

Chapitre III:
Optimisation du protocole de synthèse de la birnessite

I. Introduction

La revue bibliographique des différentes voies de synthèse chimique de la birnessite (chapitre I) a montré que la méthode redox qui se base sur une réaction d'oxydo-réduction entre Mn(VII) et Mn(II) en milieu alcalin est la plus couramment utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre en conditions relativement douces en comparaison avec les autres méthodes. De plus, cette méthode ne nécessite pas d'étapes supplémentaires de traitement post-synthèse des échantillons. Néanmoins, cette étude bibliographique pointe également la nécessité d'apporter des éclaircissements supplémentaires concernant :

- l'influence de l'ordre de mélange des trois réactifs impliqués dans la réaction,
- l'effet de la variation de la durée d'ajout du troisième réactif,
- l'influence de la nature du cation interfoliaire et du type de vieillissement réalisé,
- le rôle possible de l'oxygène dissout lors de la réaction redox entre Mn(VII) et Mn(II)
- le mécanisme impliqué, et les conditions favorisant la formation de birnessite aux dépens d'autres sous-produits.

Dans un souci de clarté, la nomenclature suivante a été adoptée pour les différentes synthèses effectuées : $M^{p}_{t,A}$ *avec, M = Na* ou *K* quand $NaMnO_4$ et NaOH ou $KMnO_4$ et KOH ont été utilisés respectivement, *p = S*, *A* ou *O* quand la méthode saline, alcaline ou oxydante a été adoptée respectivement, le temps *t* correspond à la durée d'ajout du troisième réactif en heures et A correspond au type de vieillissement réalisé : « D » pour dynamique, « S » pour statique et « 0 » pour « aucun vieillissement réalisé ».

L'ensemble des synthèses réalisées et la nomenclature adoptée sont résumés dans le Tableau 3.1.

Ce chapitre est ainsi dédié à l'optimisation de la synthèse redox de la birnessite avec un rapport initial Mn(VII)/Mn(II) = 0,33 en étudiant les effets de différents paramètres de synthèse. La diffraction des rayons X est d'abord utilisée pour suivre la réaction de formation de la birnessite et pour identifier la présence éventuelle de sous-produits cristallins. Les proportions de chacune des phases cristallines sont déterminées par une analyse semi-quantitative à partir du Reference Intensity Ratio (RIR) par la méthode décrite par Prevéy (2000) qui se base sur la comparaison des intensités des pics les plus intenses des phases

composant le mélange obtenus. Le logiciel Diffrac Eva permet de calculer le RIR comme étant le rapport I/I_c où : I est l'intensité du pic le plus intense de la phase à quantifier (dans notre cas birnessite ou hausmannite) et I_c est l'intensité du pic 100 % d'une phase de référence. Les proportions de chacune des phases en sont déduites.

Tableau 3.1 *: Conditions de synthèse des échantillons et proportions des phases cristallines obtenues*

Echantillon	Cation interfoliaire	Méthode de synthèse	Durée d'ajout du 3ème réactif (h)	Type de vieillissement	Présence de O_2 dissout	% Birnessite	% Hausmannite	% Feitknechtite	% Manganite
$Na^{O}_{0,D}$	Na	Oxydante	*	Dynamique	Oui	60	40	0	0
$Na^{O}_{2,D}$	Na	Oxydante	2	Dynamique	Oui	75	25	Traces	0
$Na^{O}_{4,D}$	Na	Oxydante	4	Dynamique	Oui	59	41	0	0
$Na^{O}_{8,D}$	Na	Oxydante	8	Dynamique	Oui	5	95	0	0
$Na^{O}_{2,S}$	Na	Oxydante	2	Statique	Oui	28	72	0	0
$Na^{O}_{2,O}$	Na	Oxydante	2	Aucun	Oui	74	26	0	0
$Na^{S}_{2,D}$	Na	Saline	2	Dynamique	Oui	100	0	0	0
$Na^{A}_{2,D}$	Na	Alcaline	2	Dynamique	Oui	100	0	0	0
$Na^{A}_{4,D}$	Na	Alcaline	4	Dynamique	Oui	100	0	0	0
$Na^{A}_{8,D}$	Na	Alcaline	8	Dynamique	Oui	100	0	0	0
$Na^{O}_{2,D} - a$	Na	Oxydante	2	Dynamique	**	95	5	0	0
$Na^{O}_{2,D} - b$	Na	Oxydante	2	Dynamique	Non	76	0	0	24
$Na^{A}_{2,D} - b$	Na	alcaline	2	Dynamique	Non	48	52	0	0
$Na^{A}_{2,S}$	Na	Alcaline	2	Statique	Oui	79	0	0	21
$Na^{A}_{2,O}$	Na	Alcaline	2	Aucun	Oui	74	0	0	26
$K^{S}_{2,D}$	K	Saline	2	Dynamique	Oui	50	50	0	0
$K^{A}_{2,D}$	K	Alcaline	2	Dynamique	Oui	100	0	0	0
$K^{O}_{2,D}$	K	Oxydante	2	Dynamique	Oui	55	45	0	0

* ajout du troisième réactif en une seule fois, ** Présence d'oxygène uniquement pendant l'ajout du troisième réactif.

Dans le tableau 3.1, sont également regroupés les résultats des semi-quantifications obtenues à partir des diffractogrammes des solides.

Après optimisation de la synthèse de la birnessite, d'autres méthodes de caractérisation ont été déployées pour mieux comprendre le mécanisme de formation impliqué dans la réaction. Des analyses par FTIR, Raman et XPS ont été réalisées. De plus des mesures de surface spécifiques, de degré d'oxydation moyen du manganèse dans la birnessite et de la capacité d'échange cationique ont été effectuées.

II. Synthèse de la birnessite sodique par les trois méthodes

Les conditions de synthèse ici sont similaires à celles utilisées dans l'étude de Cui et al., (2009) pour un rapport initial Mn(VII)/Mn(II) égal à 0,33. Rappelons que :

- la méthode oxydante consiste en l'ajout d'une solution de $NaMnO_4$ au mélange $NaOH/MnCl_2$,
- la méthode saline consiste en l'ajout de la solution de sel de Mn(II) au mélange $NaOH/NaMnO_4$,
- la méthode alcaline : ajout de la solution alcaline NaOH au mélange $MnCl_2/NaMnO_4$.

La durée de l'ajout de la troisième solution est de deux heures avec un vieillissement dynamique à 60 °C pendant une durée de 14h, suivi d'une étape de lavage jusqu'à ce que le pH du surnageant soit de 9 – 10 puis d'un séchage pendant 16h à 60 °C. Les diffractogrammes des produits obtenus par les méthodes saline ($Na^{S}_{2,D}$) et alcaline ($Na^{A}_{2,D}$) (Fig. 3.1) présentent uniquement les pics caractéristiques de la Na-birnessite triclinique (Post and Veblen, 1990). En effet, la Na-birnessite triclinique est identifiable par ses deux pics de diffractions principaux situés à 7,05 et 3,54 Å assignés aux réflexions basales 001 et 002, respectivement, et une série de pics dans la gamme $2\theta = 30 – 70°$ (PDF 00–043–1456). En plus de la Na-birnessite, le produit de la synthèse par la méthode oxydante ($Na^{O}_{2,D}$) présente des pics situés à des valeurs de 2θ égales à 18°, 28,9°, 32,2°, 37,9°, 44,4°, 58,5, 59,9°, caractéristiques de l'hausmannite Mn_3O_4 (PDF 00-024-0734). Ces pics sont attribués aux réflexions 101, 112, 103, 004, 220, 321 et 224 respectivement. Le diffractogramme de cet échantillon présente aussi un pic à 19° qui peut être attribué à la Feitknechtite (β-MnOOH) (PDF 00-018-0804). L'inversion de l'ordre de mélange a donc un effet important sur le degré de pureté de la birnessite.

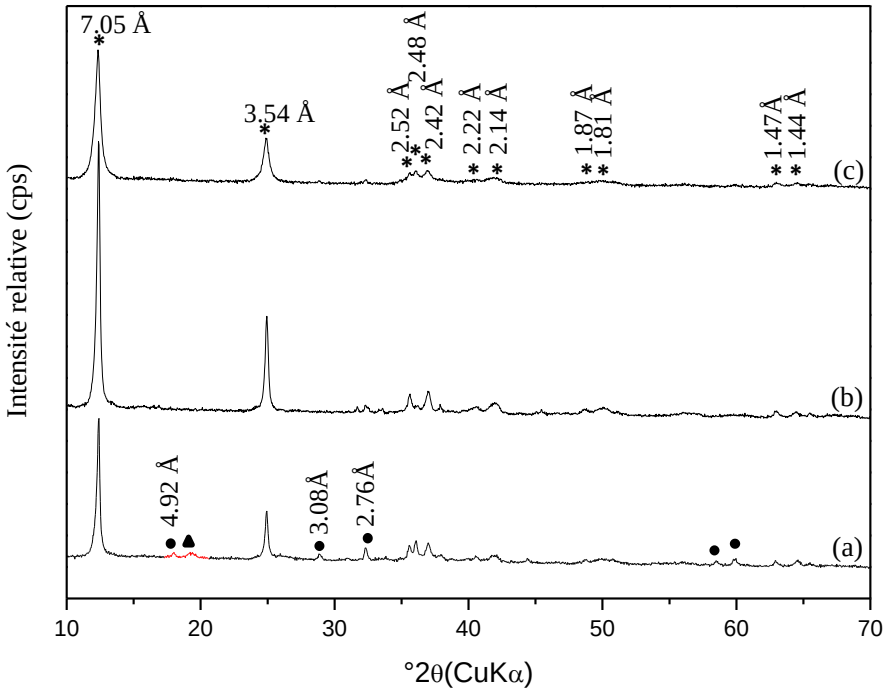


***Figure 3.1**: Diffractogrammes des produits obtenus par a) la méthode oxydante ($Na^{O}_{2,D}$) b) la méthode alcaline ($Na^{A}_{2,D}$) et c) la méthode saline ($Na^{S}_{2,D}$) (durée d'ajout du troisième réactif = 2 h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite et ▲Feitknechtite.*

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet des différents paramètres de synthèse pour cerner le mécanisme de formation de la birnessite et des différents sous-produits. Cette étude a été réalisée notamment avec la méthode oxydante et la méthode alcaline. La méthode saline n'a pas été plus examinée car elle a permis de donner une birnessite pure, comme dans le cas de la synthèse alcaline.

III. Influence de la durée d'ajout de la troisième solution

III.1. Méthode oxydante

L'obtention d'une birnessite pure par la méthode oxydante n'a pas été possible pour une durée d'ajout de la solution oxydante de 2h. Il a par ailleurs été remarqué que, dans les études portant sur la synthèse par la voie oxydante, cette durée d'ajout n'est pas systématiquement indiquée (dans le travail de Cui et al., (2009) par exemple, seule la précision « ajout gouttes à gouttes » est donnée). Ainsi, cette partie vise à démontrer si la variation de la durée d'ajout de la solution oxydante permettrait l'obtention d'une birnessite pure. La réaction est réalisée à température ambiante, sans précautions relatives à la présence d'oxygène et le vieillissement réalisé est dynamique. A cet effet, la solution de $NaMnO_4$ a été ajoutée d'un seul coup

($Na^{O}_{0,D}$, *cf.* Tableau 3.1) ou goutte à goutte en 2 h, 4 h ou 8 h (échantillons $Na^{O}_{2,D}$, $Na^{O}_{4,D}$ et $Na^{O}_{8,D}$ respectivement *cf.* Tableau 3.1).

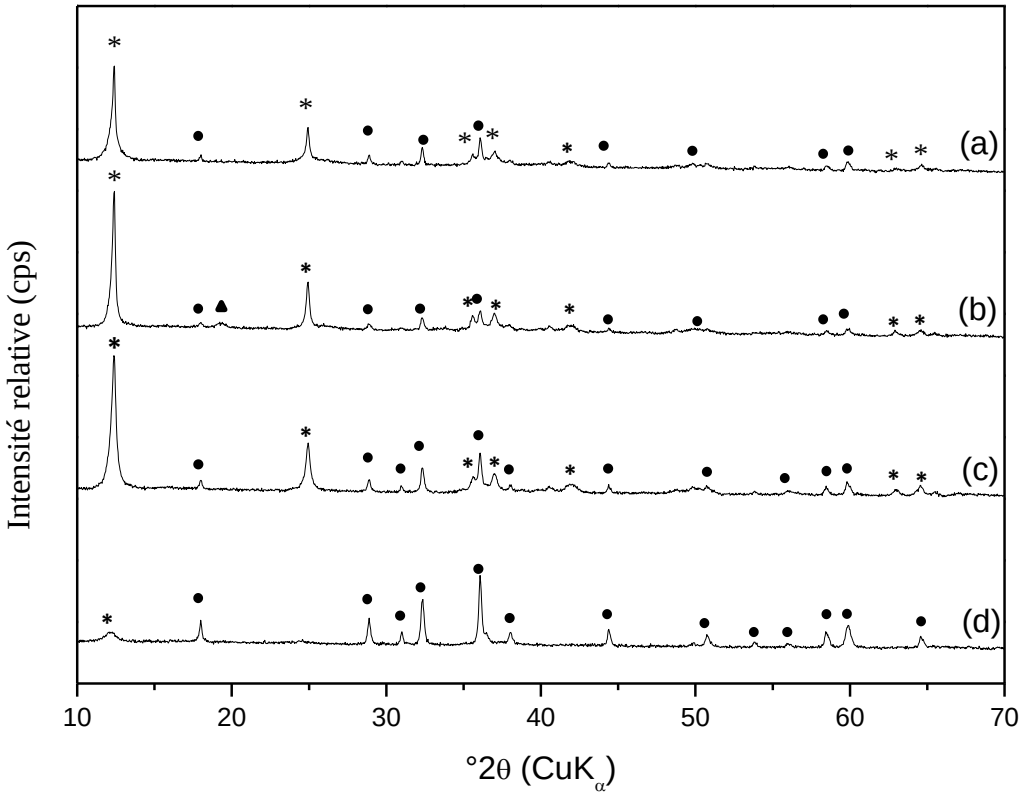


***Figure 3.2**: Diffractogrammes des produits obtenus pour des durées d'ajout égales à a) 0 h ($Na^{O}_{0,D}$), b) 2 h($Na^{O}_{2,D}$), c) 4 h ($Na^{O}_{4,D}$) et d) 8 h ($Na^{O}_{8,D}$) (vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite et ▲feitknechtite.*

La figure 3.2 regroupe les diffractogrammes de ces quatre échantillons. Cette figure montre la coexistence de deux phases (Na-birnessite et hausmannite), quel que soit le temps d'ajout de la 3ème solution. L'échantillon obtenu par un temps d'ajout de 2h présente également un pic de diffraction à 2θ = 19° attribuable à la feitknechtite (β-MnOOH).

La figure 3.2 montre aussi que la durée d'ajout de la solution oxydante a un effet sur les proportions Na-birnessite/hausmannite. En effet, la comparaison des diffractogrammes des échantillons $Na^{O}_{2,D}$, $Na^{O}_{4,D}$ et $Na^{O}_{8,D}$ montre que l'intensité des pics principaux de la birnessite diminue en faveur de l'intensité des pics de l'hausmannite lorsque la durée d'ajout augmente. Cette constatation est confirmée par l'analyse semi-quantitative des diffractogrammes qui a permis la mesure des proportions respectives des deux phases dans le mélange (Tableau 3.1) et qui a montré que la proportion de la birnessite la plus élevée (75 %) a été obtenue pour une durée d'ajout de 2h contre 5% seulement pour une durée d'ajout de 8h. L'échantillon obtenu pour un ajout de la solution oxydante d'un coup (échantillon $Na^{O}_{0,D}$)

n'obéit cependant pas à la même règle vu que le pourcentage de birnessite obtenu avoisine les 60 % (et est donc moins important que le pourcentage obtenu pour une durée d'ajout de la solution de 2h).

III.2. Méthode alcaline

Il a été démontré, dans le paragraphe précédent, que la durée d'ajout de la solution de MnO_4^- lors de la synthèse oxydante influençait les proportions respectives de l'hausmannite et de la birnessite. Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet qu'est susceptible d'avoir la durée d'ajout de la solution alcaline sur la nature des produits obtenus. A cet effet, la synthèse alcaline ayant précédemment été réalisée avec une durée d'ajout de la solution de NaOH de 2h a été réalisée avec des temps d'ajout plus important (4 h et 8 h, échantillons $Na^A_{4,D}$ et $Na^A_{8,D}$ respectivement, *cf.* Tableau 3.1) en maintenant tous les autres paramètres identiques (mêmes conditions de lavage, de séchage et vieillissement dynamique).
Les diffractogrammes des produits obtenus (Fig. 3.3) montrent tous l'existence d'une phase unique : la Na-birnessite. Cependant, la largeur à mi-hauteur des pics principaux est la même pour des durées d'ajout de 2 h et de 4 h mais cette dernière augmente considérablement pour une durée de 8 h indiquant une possible diminution de la cristallinité du produit obtenu (Tableau 3.1). En conséquence, il apparaît que la durée d'ajout de la solution alcaline ne semble pas avoir d'effet sur la nature des phases formées, contrairement à ce qui a été observé lors de la synthèse oxydante. Néanmoins, un effet sur la cristallinité est observé.

Les valeurs des surfaces spécifiques, déterminée, par la méthode BET, sont données dans le Tableau 3.2. La Na-birnessite obtenue pour une durée d'ajout de 2 h présente une surface spécifique de 106 $m^2\ g^{-1}$. Cette valeur décroît avec l'augmentation de la durée d'ajout de la solution alcaline et n'est plus que de 25 et de 18 $m^2\ g^{-1}$ pour des durées d'ajout de 4 h et de 8 h respectivement.

Dans l'hypothèse où les cristallites constitueraient des particules individuelles, on s'attendrait à ce que la surface spécifique diminue lorsque la taille des cristallites augmente. Ce n'est pas le cas ici où la surface spécifique augmente alors même que la taille des domaines cohérents telle que sondée par DRX diminue pour les longues durées d'ajout. Un phénomène de dissolution-cristallisation est potentiellement à l'œuvre ici où, pour des durées d'ajout élevées, il induirait la formation de grains de tailles plus importantes, rendant la surface accessible plus faible. Chaque grain serait le résultat de l'agglomération de plusieurs cristallites.

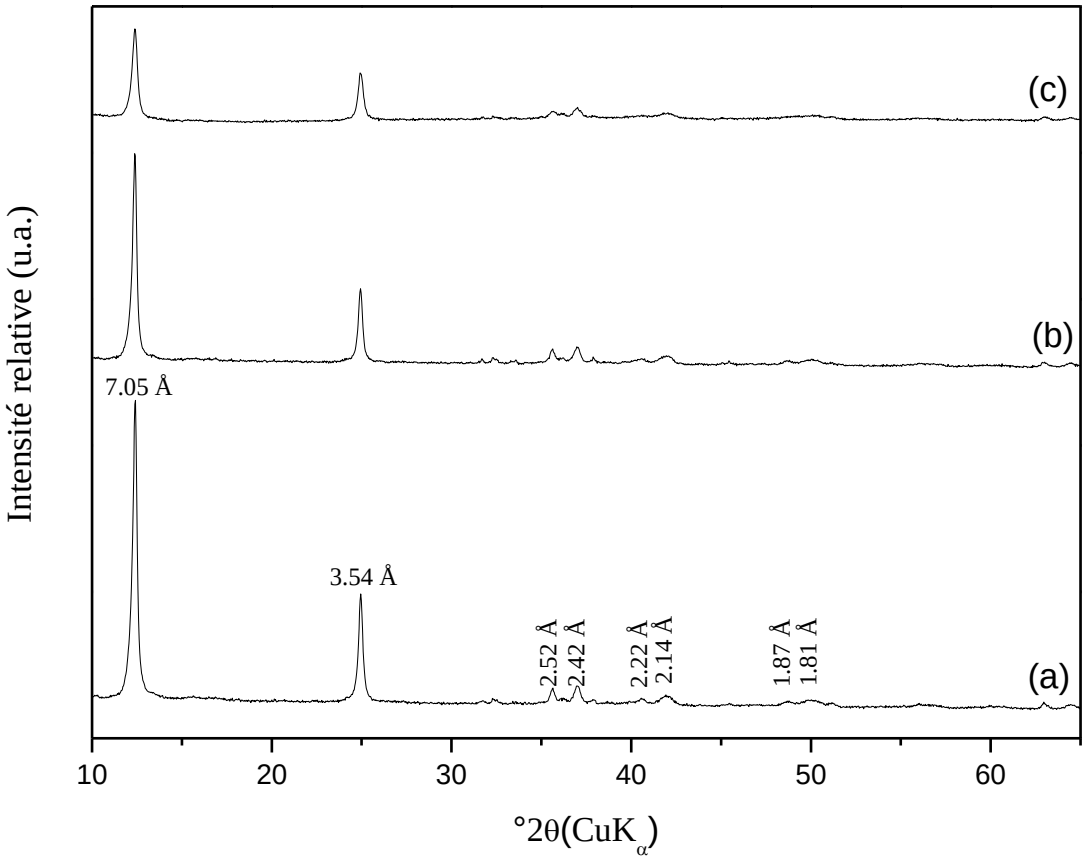


Figure 3.3 *: Diffractogrammes des Na-birnessites obtenues pour une durée de a) 2h ($Na^{A}_{2,D}$), b) 4h ($Na^{A}_{4,D}$) et c) 8h ($Na^{A}_{8,D}$) (Voie de synthèse alcaline, vieillissement dynamique).*

Tableau 3.2 *: Largeur à mi-hauteur des pics principaux (FWHM) et surfaces spécifiques des birnessites alcalines obtenues pour un temps d'ajout de la solution alcaline de 2, 4 et 8 h (échantillons $Na^{A}_{2,D}$, $Na^{A}_{4,D}$ et $Na^{A}_{8,D}$, cf. Tableau 3.1)*

Echantillon	Largeur à mi-hauteur du pic principal 001 (°)	Surface spécifique mesurée par la méthode BET (m^2g^{-1})
$Na^{A}_{2,D}$	0,20	106
$Na^{A}_{4,D}$	0,20	25
$Na^{A}_{8,D}$	0,26	18

IV. Influence des conditions de vieillissement

Comme énoncé dans le chapitre « Etat de l'art », dans les différentes études portant sur la synthèse de la birnessite, le mode de vieillissement n'est pas systématiquement précisé. Par conséquent, l'influence que peut avoir ce dernier sur la nature des produits obtenus n'est pas claire. Cette partie vise ainsi à éclaircir ce point en réalisant les synthèses avec des conditions de vieillissement différentes.

IV.1. Méthode oxydante

Pour une durée d'ajout de la solution oxydante égale à 2 h, deux processus de vieillissement à 60°C et pendant 14 h ont été réalisés. Pour le premier, le mélange a été agité tout au long de la période de vieillissement (échantillon $Na^{O}_{2,D}$), et pour le second le mélange est laissé au repos durant cette période (échantillon $Na^{O}_{2,S}$). Une troisième préparation a été réalisée sans l'étape de vieillissement (échantillon $Na^{O}_{2,0}$).

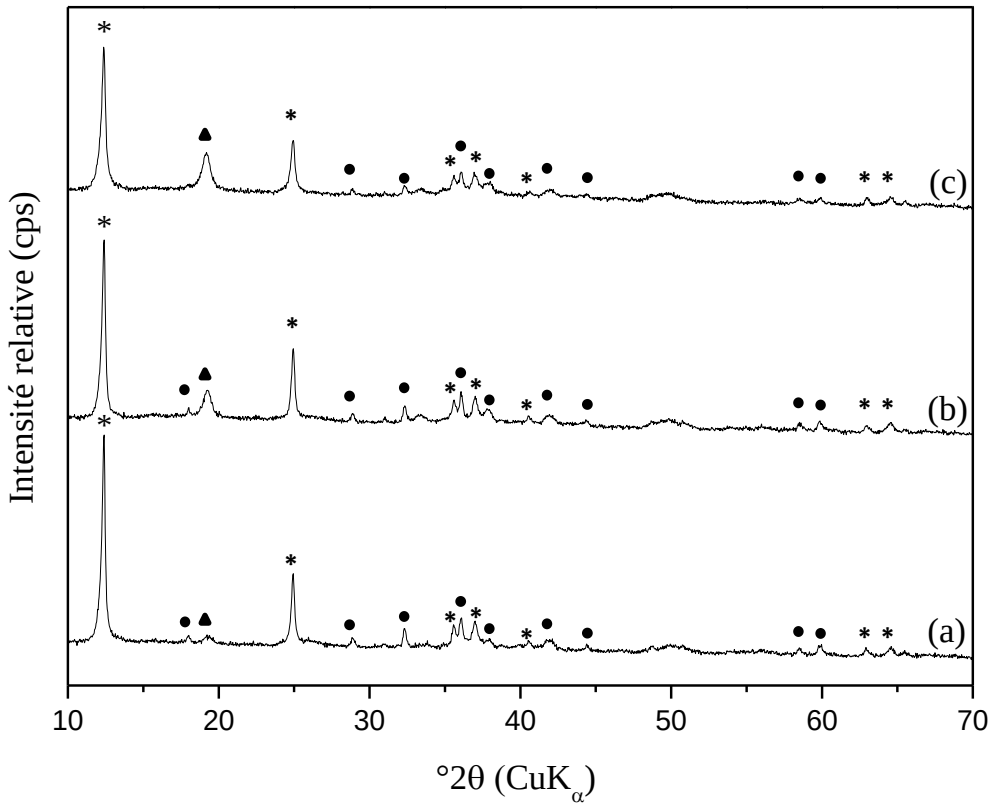


Figure 3.4*: Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode oxydante suivie a) d'un vieillissement dynamique ($Na^{O}_{2,D}$), b) d'un vieillissement statique ($Na^{O}_{2,S}$) ou c) sans étape de vieillissement ($Na^{O}_{2,0}$) (durée d'ajout de la solution oxydante : 2h) *Birnessite, •Hausmannite et ▲Feitknechtite.*

Les diffractogrammes des trois produits obtenus sont présentés sur la figure 3.4. Lorsque l'étape de vieillissement a eu lieu, que ce soit en dynamique ou en statique, les pics caractéristiques de la Na-birnessite et de l'hausmannite Mn_3O_4 sont détectés. Cependant, l'abondance respective des deux phases varie selon le vieillissement réalisé (Tableau 3.1) : lorsque le vieillissement est dynamique (Fig. 3.4a, échantillon $Na^{O}_{2,D,}$ *cf.* Tableau 3.1), la phase majoritaire est la Na-birnessite (75%). En revanche, un vieillissement statique (Fig. 3.4b, échantillon $Na^{O}_{2,S}$ *cf.* Tableau 3.1), donne lieu à une phase majoritairement constituée par l'hausmannite (72%). Enfin, lorsque l'étape de vieillissement n'est pas réalisée, ou qu'elle

est faite de façon statique, la feitknechtite (β-MnOOH), présente sous forme de traces lors du vieillissement dynamique, voit sa proportion augmenter (augmentation de l'intensité du pic à 2θ ~19°).

IV.2. Méthode alcaline

Dans le cas de la synthèse oxydante, nous venons de démontrer que les conditions de vieillissement affectent la nature des produits obtenus et qu'un vieillissement statique favorisait la formation de l'hausmannite et de la feitknechtite. L'étude de l'effet du mode de vieillissement sur la synthèse alcaline a été motivée par ce constat.

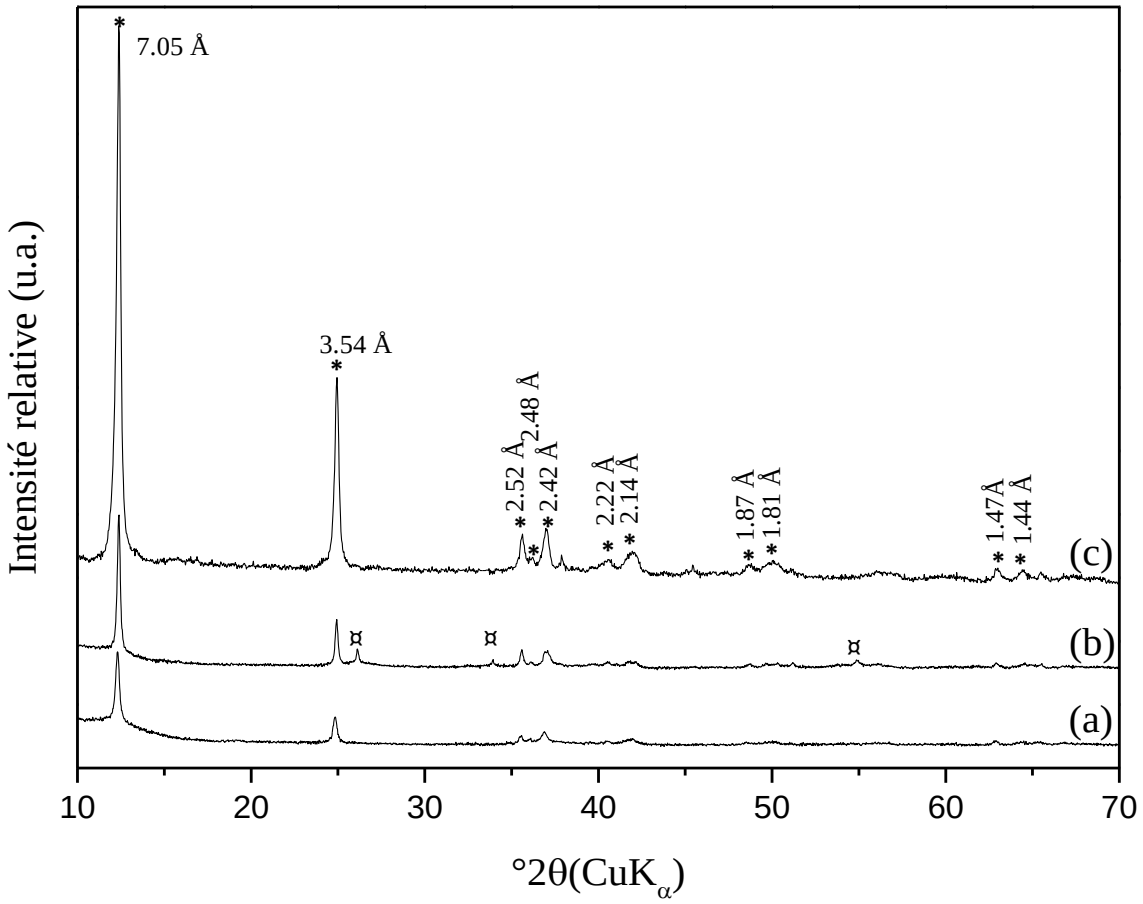


Figure 3.5: *Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode de synthèse alcaline a) sans étape de vieillissement ($Na^{A}_{2,0}$), b) avec un vieillissement statique ($Na^{A}_{2,S}$) et c) avec un vieillissement dynamique ($Na^{A}_{2,D}$) (temps d'ajout de la solution alcaline : 2h)*Birnessite et ¤Manganite.*

La synthèse alcaline ayant permis d'obtenir une Na-birnessite pure (durée d'ajout de la solution alcaline de 2h, vieillissement dynamique à 60°C pendant 14h) a été reproduite en changeant uniquement le mode de vieillissement. A cet effet, deux échantillons supplémentaires ont été synthétisés : le premier vieilli de façon statique et le deuxième sans aucune étape de vieillissement. Les diffractogrammes des deux produits nouvellement

synthétisés en comparaison avec celui obtenu précédemment après vieillissement dynamique sont reportés sur la figure 3.5. Ainsi, lorsque le vieillissement est réalisé de façon statique (Fig. 3.5), des pics supplémentaires centrés à 26, 34, et 55° apparaissent. Ces pics sont assignables à la manganite (γ-MnOOH) (PDF 00-041-1379). En revanche, l'absence de vieillissement (Fig. 3.5a) n'entraîne pas de changements sur la nature des phases observées et seuls les pics de la birnessite sont observés.

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET montre que l'échantillon n'ayant pas subi de vieillissement présente une surface spécifique de 116 m^2 g^{-1}, légèrement plus importante que celle de la birnessite obtenue sous vieillissement dynamique (106 m^2 g^{-1}).

V. Effet de l'oxygène dissout

Il a été rapporté que l'oxygène dissout pouvait avoir un rôle déterminant dans la synthèse de la birnessite pure. En effet, lors de synthèses réalisées par la méthode de Giovanoli, Yang and Wang, (2001& 2002) avaient démontré que la présence d'oxygène dans le mélange initial de Mn(II) et de NaOH aboutissait à la formation de Mn(III) jugé responsable de la formation d'hausmannite comme sous-produit. L'étude de l'effet de l'oxygène dissout sur les synthèses oxydante et alcaline a été motivée par ce constat.

V.1. Méthode oxydante

Afin d'étudier l'effet de l'oxygène dissout sur la synthèse redox par la méthode oxydante, deux types de synthèse ont été réalisées. Pour les deux préparations, de l'eau distillée préalablement bouillie et dégazée par bullage d'azote afin de limiter la quantité d'oxygène dissout a été utilisée. Nous avons remarqué qu'en absence d'oxygène, le mélange en solution aqueuse de $NaOH/MnCl_2$ présente une couleur blanche alors qu'en présence d'oxygène ce dernier présente une couleur beige.

Lors de la première synthèse, un barbotage d'azote a été maintenu lors du mélange de NaOH et de $MnCl_2$ et arrêté dès le début d'ajout de la solution oxydante de MnO_4^- (échantillon $Na^O_{2,D}$ – a, *cf.* Tableau 3.1). Le diffractogramme du produit obtenu (Fig. 3.6a) ne présente que les pics attribuables à la Na-birnessite (absence des pics de l'hausmannite Mn_3O_4). Lors de la deuxième synthèse, le barbotage d'azote a été maintenu durant toute la durée de la réaction, c'est-à-dire pendant le mélange initial de NaOH et de $MnCl_2$ ainsi que durant l'ajout de MnO_4^- pendant 2h et pendant l'étape de vieillissement (échantillon $Na^O_{2,D}$ – b, *cf.* Tableau

3.1). Le diffractogramme obtenu (Fig. 3.6b) présente les pics de la Na-birnessite ainsi que des pics à de la manganite (γ-MnOOH).

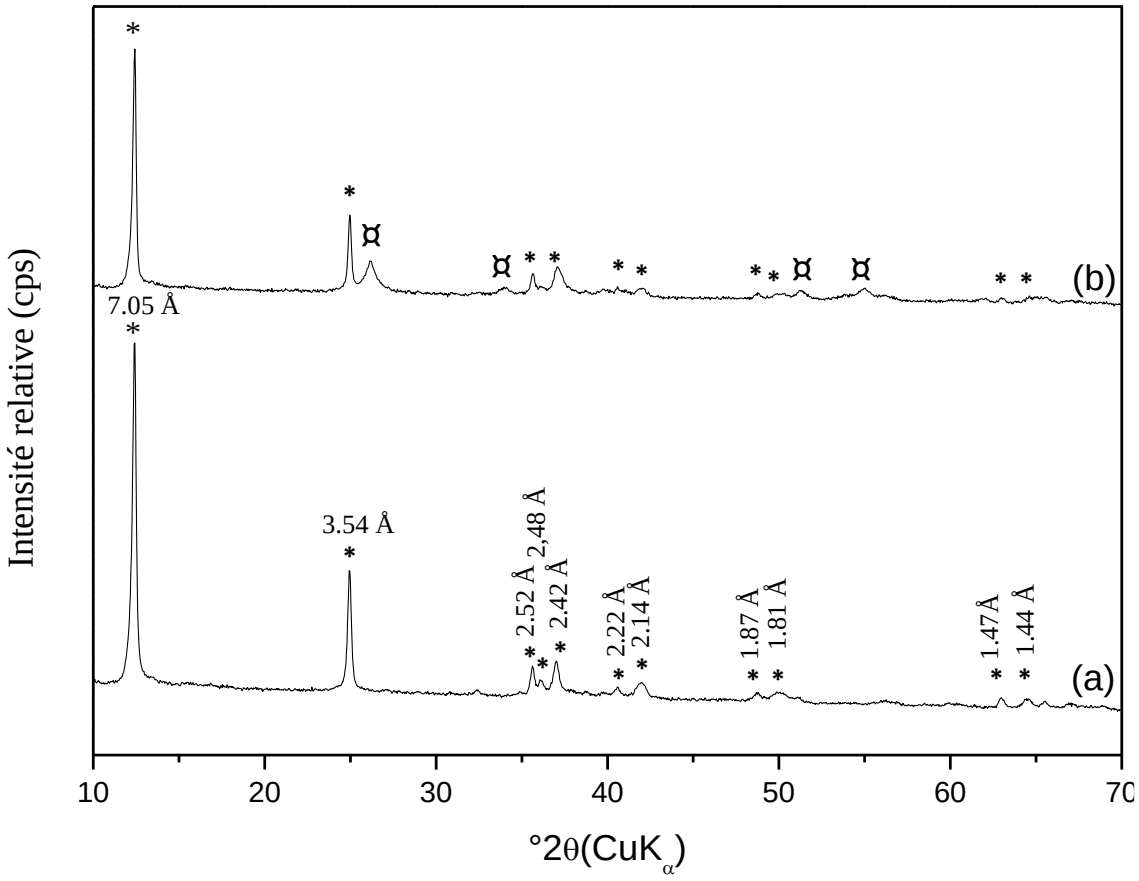


***Figure 3.6**: Diffractogrammes des produits obtenus par la méthode oxydante en présence d'un barbotage d'azote : a) pendant le mélange initial NaOH/MnCl$_2$ (Na$^O_{2,D}$ – a) et b) pendant toute la durée de la réaction (Na$^O_{2,D}$ – b) (durée d'ajout de la solution oxydante : 2h) *Birnessite et ¤ Manganite.*

Pour compléter l'étude sur l'effet de l'oxygène dissout, nous avons réalisé une synthèse dans les mêmes conditions que précédemment mais en remplaçant la solution oxydante de permanganate MnO_4^- par un barbotage d'air synthétique à un débit de 2 L min^{-1} maintenu pendant 2 h. Le produit est par la suite vieilli dynamiquement pendant 14 h, lavé jusqu'à pH 9-10 et séché à 60°C pendant 14 h. Le diffractogramme du produit obtenu (Fig. 3.7) ne présente que les pics de diffraction caractéristiques de l'hausmannite.

Le produit issu de cette synthèse a été davantage caractérisé par des mesures FTIR. Le spectre obtenu (Fig. 3.8) est caractérisé par la présence de bandes situées à 245, 345, 410, 515 et 621 cm^{-1} attribuées à l'hausmannite (Ishii et al., 1972; Potter and Rossman, 1979a; Nohman et al., 1992; Ocaña, 2000; Zhang et al., 2004; Ristić et al., 2013). L'analyse par FTIR confirme donc l'analyse par DRX et aucune autre phase ne semble être présente.

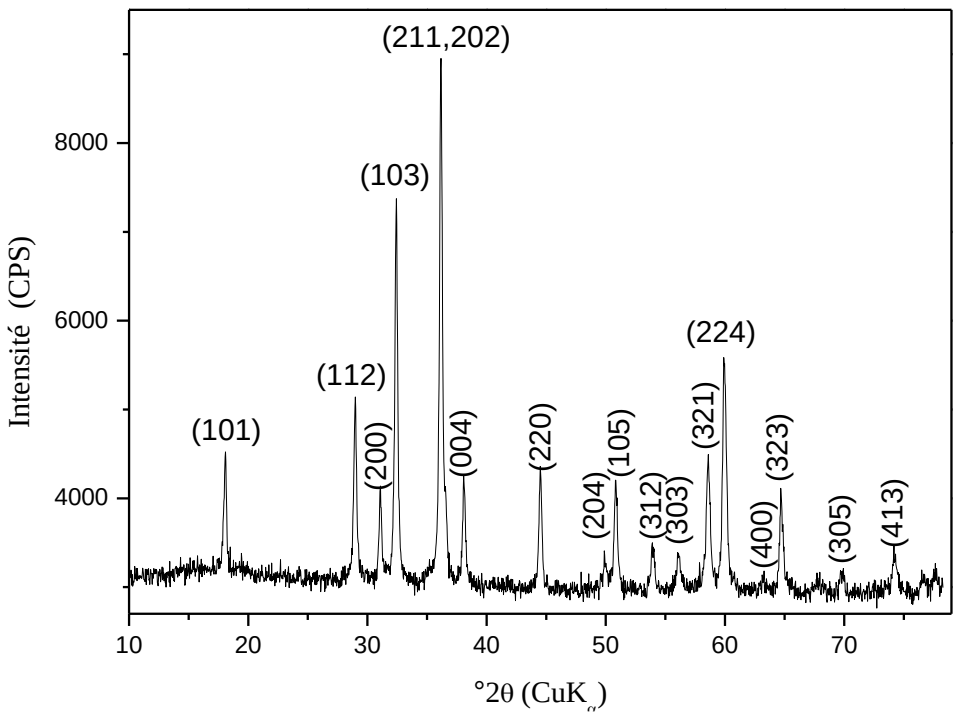


***Figure 3.7**: Diffractogramme de l'hausmannite obtenue par barbotage d'air dans un mélange de $MnCl_2$ (0,6 mol L^{-1}) et de NaOH (8,8 mol L^{-1}) (Débit d'air = 2 L min^{-1}, durée de barbotage = 2h, vieillissement dynamique)*

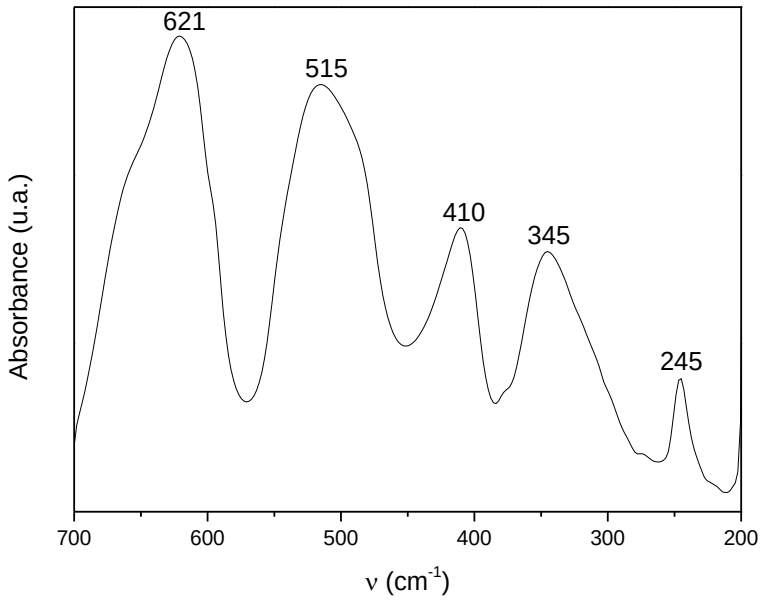


***Figure 3.8**: Spectre FTIR de l'hausmannite obtenue par barbotage d'air dans un mélange de $MnCl_2$ (0,6 mol L^{-1}) et de NaOH (8,8 mol L^{-1}) (Débit d'air = 2 L min^{-1}, durée de barbotage = 2h, vieillissement dynamique).*

La formation de l'hausmannite semble être favorisée en présence d'un barbotage d'air à débit de 2 L min^{-1} alors que dans l'étude réalisée par Cai et al., (2002), un débit d'air de 24 L min^{-1} dans un mélange Mn(II)/NaOH avait permis l'obtention d'une birnessite pure. Une

concentration en oxygène dissout faible (conditions moins oxydantes) semble donc favoriser la formation de l'hausmannite aux dépens de la birnessite.

V.2. Méthode alcaline

La formation de Na-birnessites pures a été possible dans le cas des synthèses alcaline et saline sans qu'aucune précaution particulière envers la présence de l'oxygène dissout ne soit prise. Cependant, le rôle que l'oxygène est susceptible d'avoir reste imprécis. En effet, en réalisant la synthèse redox d'une birnessite avec un rapport initial Mn(VII)/Mn(II) = 0,33, Cui et al., (2009) ont obtenu une birnessite présentant un AOS du Mn égal à 3,53 alors que la valeur prévue en supposant une réaction totale entre les espèces Mn(II) et Mn(VII) devrait être de l'ordre de 3,24.

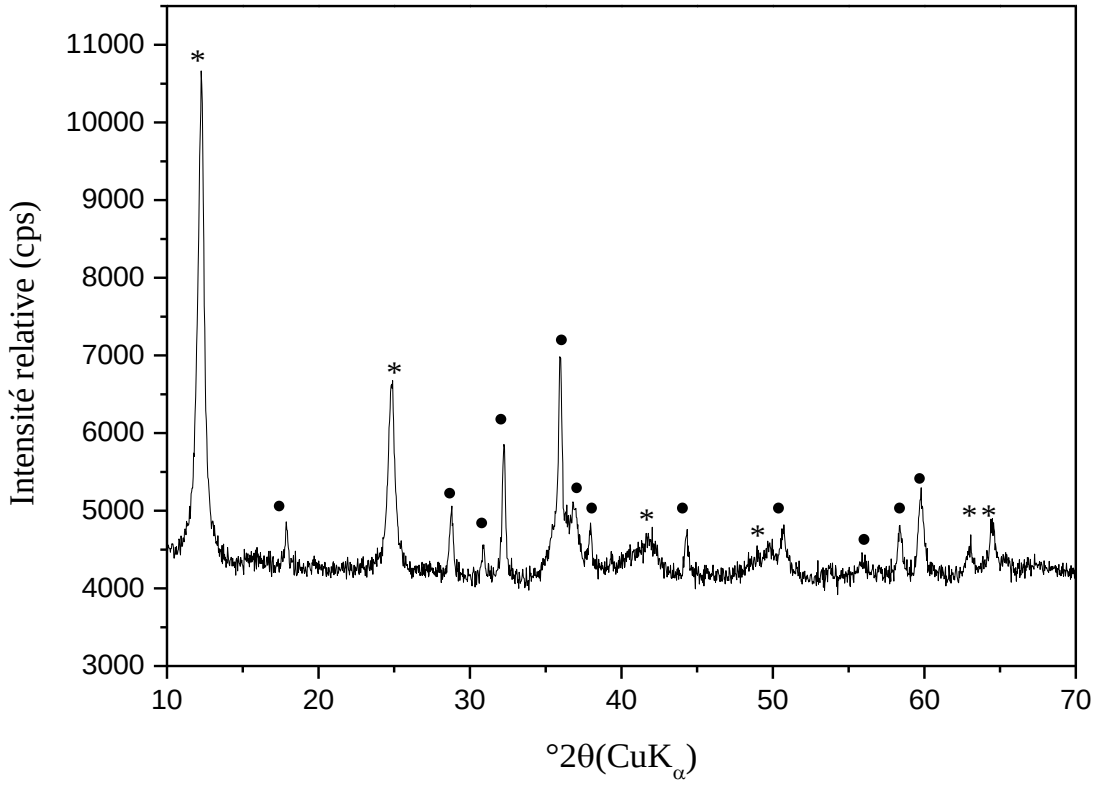


Figure 3.9 *: Diffractogramme du produit obtenu par la méthode alcaline en milieu exempt d'oxygène dissout ($Na^{A}_{2,D}$ – b) (Durée d'ajout : 2 h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite.*

Ceci laisse penser que lors de la formation de la birnessite, en plus de la réaction d'oxydo-réduction entre Mn(II) et Mn(VII), un autre oxydant peut intervenir. Cet oxydant peut correspondre à l'oxygène dissout. Afin de vérifier cette hypothèse lors de la synthèse alcaline, la même préparation qui a permis d'obtenir une Na-birnessite pure (Fig. 3.1b correspondant à l'échantillon $Na^{A}_{2,D}$, *cf.* Tableau 3.1) a été réalisée en absence d'oxygène dissout dans le

milieu (échantillon $Na^{A}_{2,D}$ – b, *cf.* Tableau 3.1). L'élimination d'oxygène a été assurée par l'utilisation d'une eau distillée préalablement portée à ébullition et dégazée par bullage d'azote et par le maintien constant des solutions sous un flux d'azote durant toute la réaction. Le diffractogramme du solide obtenu (Fig. 3.9) montre la présence de pics correspondant à la Na-birnessite et à l'hausmannite dans des proportions de 48 et de 52 % respectivement. Ce résultat montre, sans équivoque, que l'oxygène dissout et les conditions d'aération sont d'une importance capitale dans la synthèse de la Na-birnessite car ils permettent d'orienter la synthèse vers un produit ou un autre.

VI. Influence de l'utilisation du potassium comme cation interfoliaire

Des synthèses de K-birnessites ont été réalisées en remplaçant le NaOH par KOH et le $NaMnO_4$ par du $KMnO_4$ et en utilisant les conditions optimales ayant permis d'obtenir des Na-birnessites pures, à savoir :

- Synthèse alcaline, saline ou oxydante (avec et sans barbotage d'azote) pour un temps d'ajout du troisième réactif égal à 2 h (échantillons $K^{A}_{2,D}$, $K^{S}_{2,D}$, $K^{O}_{2,D}$ – a et $K^{O}_{2,D}$ respectivement, *cf.* Tableau 3.1)
- Vieillissement dynamique à 60°C pendant 14 h.

Les conditions de lavage et de séchage sont identiques dans toutes les synthèses : un lavage par centrifugation jusqu'à pH 9-10 et un séchage à 60°C pendant 16h.

Les diffractogrammes des solides obtenus sont présentés sur la figure 3.10. Lorsque la synthèse est oxydante (avec ou sans N_2) ou saline (Fig. 3.10 b & c), le produit obtenu est constitué par un mélange de deux phases. En effet le diffractogramme présente les pics caractéristiques de la K-birnessite (PDF 00-042-1317) et de l'hausmannite contrairement à ce qui a été observé pour l'utilisation du sodium dans les mêmes conditions de synthèse et ayant permis d'obtenir des Na-birnessites pures. Seul le diffractogramme du produit obtenu via la synthèse alcaline ne présente que les pics de la K-birnessite.
La K-birnessite pure n'a été obtenue que via la synthèse alcaline, contrairement à ce qui a été observé lors des synthèses de Na-birnessites. De plus, l'introduction d'un barbotage d'azote dans le mélange initial lors de la synthèse oxydante ne semble pas avoir d'effet et les diffractogrammes des produits obtenus sont identiques. En effet, en absence et en présence d'oxygène dissout les diffractogrammes sont similaires (Fig. 3.10c en rouge et noir).

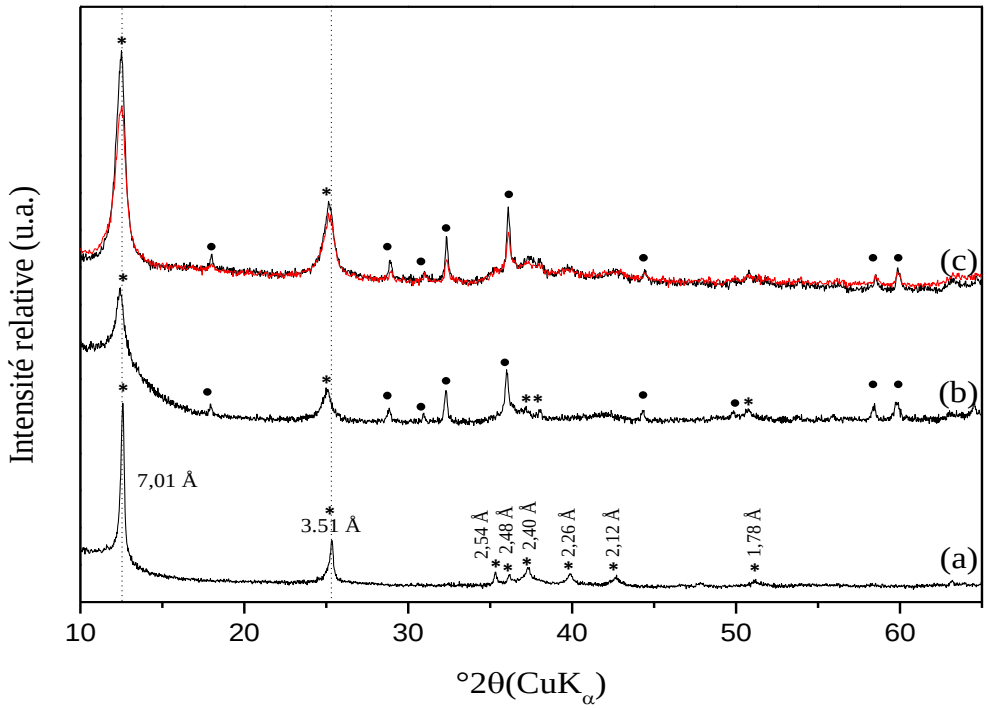


Figure 3.10 : *Diffractogrammes des produits obtenus par a) la synthèse alcaline ($K^{A}_{2,D}$), b) la synthèse saline ($K^{S}_{2,D}$) et c) la synthèse oxydante (avec barbotage d'azote (en rouge, correspondant à l'échantillon $K^{O}_{2,D}$ – a) et sans barbotage d'azote dans le mélange initial (en noir, correspondant à l'échantillon $K^{O}_{2,D}$),(durée d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) *Birnessite, •Hausmannite.*

VII. Interprétation et discussion

La première partie de ce troisième chapitre consacrée à l'optimisation de la synthèse de la birnessite a mis en évidence les conditions permettant d'éviter la formation de sous-produits (hausmannite, feitknechtite, manganite) en terme d'ordre de mélange des réactifs, de type de cation interfoliaire, de temps d'ajout du troisième réactif, de la présence éventuelle d'oxygène lors de la synthèse et du type de vieillissement réalisé. Toutes ces synthèses ayant été réalisées dans le but d'expliquer le mécanisme impliqué lors de la synthèse redox de la birnessite. Ce paragraphe est consacré à l'interprétation des résultats obtenus.

Les constantes de solubilité des hydroxydes de Mn(II) et de Mn(III) étant très faibles ($K_{sp}[Mn(OH)_2] = 2 \times 10^{-13}$ et $K_{sp}[Mn(OH)_3] = 2 \times 10^{-36}$ at 25°C) (Kozawa et al., 1966), il faut tenir compte de la présence de ces hydroxydes dans le milieux réactionnel. Lors de la synthèse oxydante en absence de barbotage d'azote, le mélange de Mn(II) et de OH^- forme instantanément un précipité qui contient du Mn(II) et du Mn(III) (Yang et Wang, 2001), la présence de Mn(III) étant liée à la présence d'oxygène dissout. Pour les deux autres méthodes de synthèses, il est possible de calculer le produit $[Mn^{2+}].[OH^-]^2$ après ajout de la première

goutte du troisième réactif. Le volume de cette goutte a été considéré égal à 0,09 mL. Le produit $[Mn^{2+}].[OH^-]^2$ a ainsi été estimé à 1,2 10^{-3} et 9 10^{-7} pour les méthodes alcaline et saline respectivement. Dans les deux cas, ce produit est largement supérieur à la constante de solubilité de $Mn(OH)_2$. Nous pouvons avancer que $Mn(OH)_2$ est le premier intermédiaire dans la réaction de formation de la birnessite.

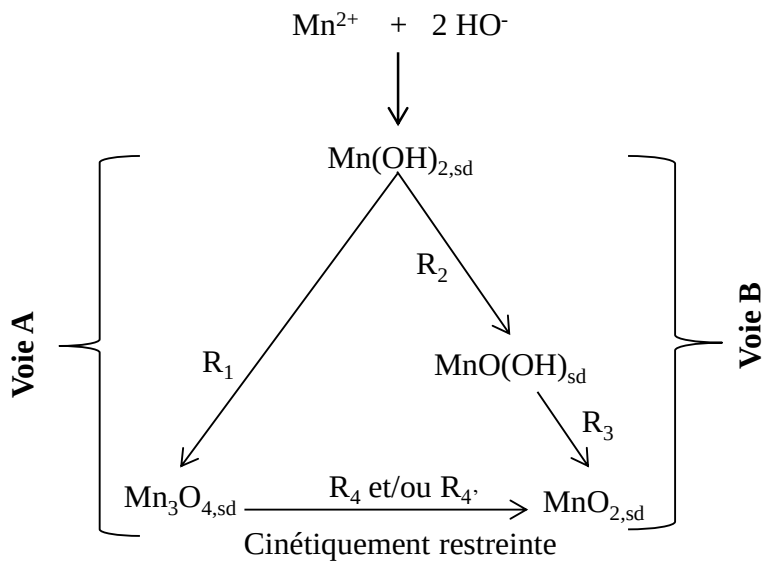


***Figure 3.11**: Voies de formation de la birnessite (ici assimilée à $MnO_{2,sd}$) et de l'hausmannite.*

En effet dans une étude réalisée sur le mécanisme de cristallisation et de formation de la birnessite en conditions basiques par le procédé de Giovanoli, Luo et al., (2000) ont démontré que le précurseur initial de la formation de la birnessite est $Mn(OH)_2$ qui subit par la suite une série de transformations en s'oxydant en hydro-hausmannite (mélange d'hausmannite et de feitknechtite) puis en birnessite.

VII.1 Influence de l'oxygène dissout et des conditions de vieillissement

Dans les synthèses réalisées en milieux alcalins, les conditions d'oxydation, d'aération et la présence éventuelle d'oxygène dissout dans le milieu semblent être des facteurs orientant la réaction vers un produit ou un autre. En effet, Feng et al., (2004) ont démontré que la synthèse de la birnessite par barbotage d'oxygène dans un milieu contenant du Mn(II) nécessitait un débit minimal de 5 L min^{-1}. Autrement, l'hausmannite est formée comme sous-produit lorsque le débit est plus faible. Cette étude est en accord avec notre expérience aboutissant à la formation de l'hausmannite pure par barbotage d'air synthétique (moins oxydant qu'O_2) avec un débit de 2 L min^{-1}.

Si on compare la synthèse de Giovanoli avec la synthèse redox par la voie oxydante, la différence réside dans le fait que les ions MnO_4^- sont utilisés comme agents oxydants à la place du barbotage d'oxygène. Lors des synthèses oxydantes, l'hausmannite apparaît comme sous-produit en plus de la Na-birnessite et sa proportion augmente avec l'augmentation du temps d'ajout de la solution oxydante (25 % hausmannite pour un temps d'ajout de 2 h contre 95 % pour un temps d'ajout de 8 h, *cf. Tableau 3.1*). Ceci peut être expliqué par l'existence de deux réactions en compétition : la réaction de formation de la birnessite, via la voie B (Fig. 3.11) et la réaction de transformation lente de $Mn(OH)_2$ en hausmannite par l'oxygène dissout avant l'ajout de la solution oxydante de MnO_4^-, via la voie A (Fig. 3.11). Ainsi, diminuer le débit d'ajout de la solution oxydante (ou augmenter la durée d'ajout) a favorisé la formation lente de l'hausmannite en défaveur de la formation de la birnessite. En se basant sur ces observations, on supposera dans la suite que les vitesses des réactions de la voie A (formation de Mn_3O_4) sont moins importantes que celles de la voie B (formation de la birnessite).

L'échantillon de Na-birnessite pure obtenu par la synthèse oxydante en présence d'un barbotage d'azote dans le mélange initial avant l'ajout de la solution oxydante de MnO_4^- ($Na^O{}_{2,D}$ – a, *cf.* Tableau 3.1*)* est en accord avec cette hypothèse. En effet, le barbotage d'azote a supprimé la réaction d'oxydation lente de $Mn(OH)_2$ en hausmannite via la voie A. Ceci est dû à l'absence de l'espèce Mn(III) dans le mélange initial qui est responsable de la formation d'hausmannite comme sous-produit, comme il a été observé par Yang and Wang, (2001).

En revanche, en maintenant le milieu en absence d'oxygène dissout durant toute la durée de la synthèse ($Na^O{}_{2,D}$ – b, *cf.* Tableau 3.1), de la manganite (γ-MnOOH) a été obtenue comme sous-produit de la Na-birnessite. Il apparaît que l'oxydation d'une partie de $Mn(OH)_2$ s'arrête au stade de manganite, formée dans des conditions moins oxydantes. Cette observation est en bon accord avec la formation du composé intermédiaire MnOOH de la voie B. De plus, lorsque le vieillissement est réalisé de façon statique, la phase formée est majoritairement constituée d'hausmannite (Mn_3O_4) et de feitknechtite (β-MnOOH) alors que cette dernière n'était présente qu'à l'état de traces en conditions plus oxygénées (vieillissement dynamique). Ces deux résultats suggèrent que l'oxygène dissout participe à la réaction d'oxydation. En fait, ce rapport Mn(VII)/Mn(II) initial de 0,33 n'est pas suffisant pour oxyder la totalité de $Mn(OH)_2$ en Na-birnessite si on compte que la réaction d'oxydo-réduction entre Mn(VII) et Mn(II) est totale.

Lors de la synthèse par la méthode saline, la formation de $Mn(OH)_2$ est instantanée. En effet, lorsque la première goutte de Mn(II) est mise au contact de la solution alcaline contenant les

ions permanganates et l'oxygène dissout, elle précipite rapidement en $Mn(OH)_2$ qui s'oxyde par la suite en birnessite (Echantillon $Na^S_{2,D}$, *cf.* Tableau 3.1). Cette dernière est formée sous l'effet commun de $O_{2,diss}$ et de MnO_4^- via la voie B (Fig. 3.11) qui est favorisée dans ces conditions aux dépens de la voie A (Fig. 3.11) de formation de l'hausmannite.

Il en est de même pour la méthode alcaline où la birnessite pure est formée par l'oxydation de $Mn(OH)_2$ qui a rapidement précipité suite à l'ajout progressif des ions OH^- dans le mélange $Mn(II)/MnO_4^-$ (Echantillon $Na^A_{2,D}$). Ce résultat est en accord avec l'hypothèse que la vitesse de la formation de la birnessite via la voie B (*cf.* Fig. 3.11) est plus importante que celle de la formation de l'hausmannite via la voie A (*cf.* Fig. 3.11). L'augmentation du temps d'ajout de la solution alcaline (échantillons $Na^A_{2,D}$, $Na^A_{4,D}$ et $Na^A_{8,D}$, *cf.* Fig. 3.3) ne favorise pas la formation de l'hausmannite à cause de la présence permanente des ions permanganates dans la solution qui favorisent la formation de la birnessite. Cette hypothèse est appuyée par l'étude de (Luo et al., 2000) qui montre que l'hausmannite ne se forme pas en conditions fortement oxydantes.

Ainsi, l'obtention d'une birnessite pure, sans qu'aucune précaution ne soit prise vis-à-vis de l'oxygène dissout n'est possible que pour les synthèses alcaline et saline. Contrairement aux travaux de Cui et al., (2009), ce travail suggère que la synthèse redox de la birnessite via la méthode oxydante n'est possible que si des précautions particulières sont prises vis-à-vis de la présence d'oxygène dissout lors du mélange initial de Mn(II) avec OH^-.

VII.2 KOH/ $KMnO_4$ vs $NaMnO_4$/NaOH

En conservant les conditions de synthèses ayant permis d'obtenir des Na-birnessites pures mais en utilisant des sels de potassium, les produits obtenus sont différents. En effet, seule la synthèse alcaline aboutit à la formation d'une K-birnessite pure. Ceci peut être expliqué par le fait que la diffusion et la solubilité de l'oxygène aqueux varie selon la nature de la solution alcaline. En effet, l'étude réalisée par Jin et al., (2010) démontre que ces deux grandeurs augmentent lorsqu'on remplace NaOH par KOH. Ainsi, la diffusion et la solubilité accrue de l'oxygène dissout sont susceptibles de favoriser la voie de formation de l'hausmannite (Voie A, *cf.* Fig. 3.11) aux dépens de celle de la formation de la birnessite (Voie B, *cf.* Fig 3.11).

VII.3 Approche thermodynamique de la formation de la birnessite et de l'hausmannite

Cette partie est consacrée à l'étude thermodynamique des réactions de formation de la birnessite et de l'hausmannite. Le Tableau 3.3 regroupe les constantes thermodynamiques des

composés impliqués dans les réactions étudiées. Il est à noter que 1) les propriétés thermodynamiques de la birnessite ont été assimilées à celles de (δ-MnO_2) qui est une variété turbostatique de la birnessite, 2) toutes les phases solides sont supposées être non miscibles et 3) les activités des espèces ioniques et dissoutes sont supposées être égales à leurs concentrations respectives divisées par une concentration de référence prise à 1 mol L^{-1}.

***Tableau 3.3**: Energies de Gibbs de formation standard des différents composés impliqués dans les réactions étudiées (Dean, 1999)*

Composé	Mn^{2+} (aq)	H_2O (lq)	OH^- (aq)	O_2 (aq)	MnO_4^- (dis)	$Mn(OH)_2$ (sd)	Mn_3O_4 (sd)	MnO_2 (sd)	MnO(OH) (sd)
$\Delta_f G°$ (kJ/mol)	-227.8	-237	-157	16.3	-447	-615	-1283	-465	-567

D'après la figure 3.11, les réactions qui sont susceptibles d'avoir lieu dans le milieu sont :

- oxydation de $Mn(OH)_2$ en Mn_3O_4 :

$3\ Mn(OH)_{2,sd} + ½\ O_{2,diss} = Mn_3O_{4,sd} + 3\ H_2O_{liq}$ (R_1), $\Delta_r G°_{R1} = -157$ kJ mol^{-1}

- oxydation de $Mn(OH)_2$ en MnOOH :

$Mn(OH)_{2,sd} + ¼\ O_{2,diss} = MnOOH_{sd} + ½\ H_2O_{liq}$ (R_2), $\Delta_r G°_{R2} = -75$ kJ mol^{-1}

$4\ Mn(OH)_{2,sd} + MnO_4^- = 5\ MnOOH_{sd} + OH^- + H_2O$ (R'_2), $\Delta_r G°_{R'2} = -322$ kJ mol^{-1}

- oxydation de MnOOH en MnO_2 :

$3\ MnOOH_{sd} + MnO_4^- = 4\ MnO_{2,sd} + OH^- + H_2O_{liq}$ (R_3), $\Delta_r G°_{R3} = -106$ kJ mol^{-1}

- transformation de l'hausmannite en birnessite :

$Mn_3O_{4,sd} + O_{2,diss} = 3\ MnO_{2,sd}$ (R_4), $\Delta_r G°_4 = -128$ kJ mol^{-1}

$3\ Mn_3O_{4,sd} + 2\ MnO_4^- + 4\ H_2O_{liq} = 8\ MnO_{2,sd} + 3\ Mn(OH)_2 + 2\ OH^-$ (R'_4),

$\Delta_r G°_{4'} = -188$ kJ mol^{-1}

La spontanéité des réactions R_1 et R_2 dépend uniquement de la concentration de l'oxygène dissout ($O_{2,diss}$) (tous les autres composés intervenant dans la réaction étant solide leur activités sont considérées égales à 1). Le calcul permet de démontrer que ces deux réactions restent thermodynamiquement favorables, même à des concentrations d'$O_{2,diss}$ très faibles ($[O_{2,diss}]_{R1} > 3\ 10^{-56}$ mol L^{-1} et $[O_{2,diss}]_{R2}$ jusqu'à $3\ 10^{-53}$ mol L^{-1}). De même, les réactions R'_2 et R_3 sont thermodynamiquement favorables dans les conditions expérimentales utilisées dans ce

travail. En effet, leur spontanéité dépend uniquement du rapport $[OH^-]/[MnO_4^-]$ et elles sont toutes les deux thermodynamiquement possibles tant que ce rapport est inférieure à 1,2 x 10^{56} et 3,8 x 10^{18} pour R'_2 et R_3 respectivement.

La transformation de l'hausmannite en birnessite ne dépend que de la concentration d'$O_{2,diss}$ (selon R_4) et elle est thermodynamiquement favorable pour $[O_{2,diss}]_{R4} > 10^{-23}$ mol L^{-1} alors que cette concentration est estimée à 10^{-4} mol L^{-1} dans les conditions expérimentales étudiées (température ambiante et pression atmosphérique). Enfin, le calcul montre que la réaction d'oxydation de l'hausmannite en birnessite par MnO_4^- (R'_4) n'est possible que pour un rapport $[OH^-]/[MnO_4^-] < 3 \times 10^{16}$. Pourtant, nos résultats expérimentaux démontrent qu'une fois formée, l'hausmannite ne se transforme pas en birnessite. Les contraintes cinétiques liées à la difficulté de diffusion de l'oxygène dans la structure spinelle compacte de l'hausmannite peuvent être à l'origine du blocage de cette transformation (en supposant qu'il s'agisse d'une transformation en phase solide de Mn_3O_4 en birnessite). En fait, l'étude réalisée par Cornell and Giovanoli, (1988) montre que la transformation solide de l'hausmannite en birnessite en milieu alcalin implique un phénomène de dissolution/précipitation et que la dissolution de l'hausmannite, qui est très lente, constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

VIII. Caractérisations des birnessites pures obtenues

Des caractérisations du solide supplémentaires ont été réalisées sur les produits dont les diffractogrammes ont montré l'existence de Na/K-birnessites pures afin de vérifier qu'il n'existerait pas de phases amorphes qui ne seraient pas identifiées par analyse DRX. A cet effet, des analyses par FTIR, Raman et XPS ont été réalisées. De plus des mesures de surface spécifiques, de degré d'oxydation moyen du manganèse dans la birnessite et de capacité d'échange cationique ont été effectuées.

VIII.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres IR en mode transmission, des échantillons $Na^A_{2,D}$, $Na^S_{2,D}$ et $Na^O_{2,D}$ – a sont présentés sur la figure 3.12. Les trois spectres montrent des bandes d'absorption situées à 245, 360, 418, 478, 512 et 638 cm^{-1}. Ces bandes de vibration sont attribuables aux vibrations de la liaison Mn-O dans les octaèdres MnO_6 de la Na-birnessite (Potter and Rossman, 1979b; Cui et al., 2009; Ling et al., 2017). L'épaulement à ~550 cm^{-1} observé seulement pour l'échantillon $Na^O_{2,D}$ – a n'a pas été recensé dans la bibliographie. Les bandes situées à 1620 et 3440 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations de fléchissement et d'élongation des

molécules d'eau et des groupements hydroxyles dans l'espace interfoliaire (Luo et al., 1999; Yang and Wang, 2001).

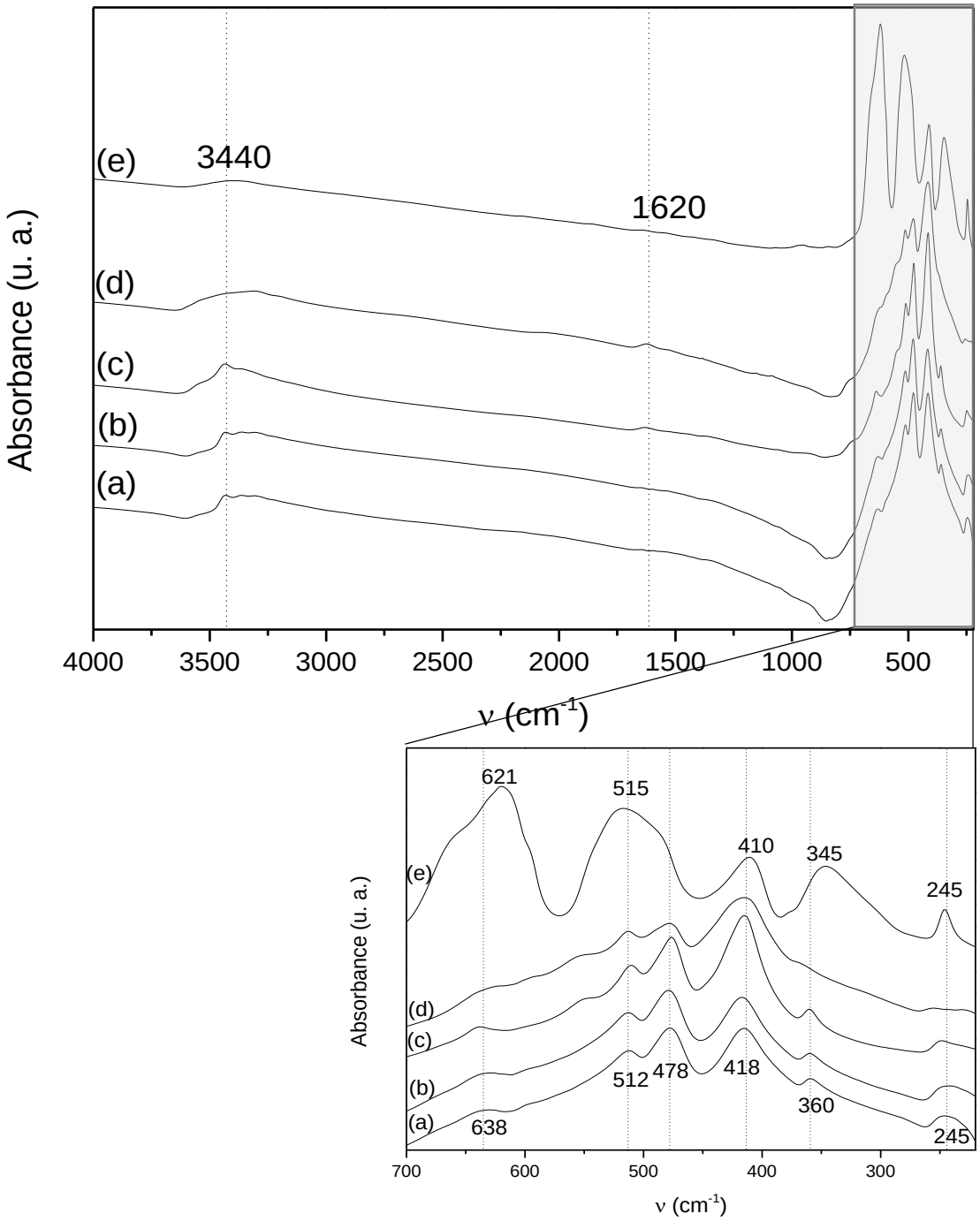


Figure 3.12 : *Spectres FTIR en transmission des Na-birnessites obtenues par a) la méthode saline ($Na^{S}_{2,D}$), b) la méthode alcaline ($Na^{A}_{2,D}$) et c) la méthode oxydante sous barbotage d'azote ($Na^{O}_{2,D}$ – a) d) de la K-birnessite obtenue par la méthode alcaline ($K^{A}2,D$) en comparaison avec e) l'hausmannite (birnessites obtenues avec une durée d'ajout de la troisième solution de 2h et un vieillissement dynamique).*

Le spectre de la K-birnessite pure obtenue par la méthode alcaline (Fig. 3.12d) ne diffère de ceux de la Na-birnessite que par l'absence de la bande située à 360 cm^{-1}. Cette bande pourrait en conséquence être en relation avec le cation interfoliaire. En comparant les spectres des birnessites avec celui de l'hausmannite (Fig. 3.8), on remarque que les bandes d'absorption des deux composés se situent à des fréquences similaires excepté la bande à 345 cm^{-1} qui est seulement présente dans le spectre de l'hausmannite. La présence de cette bande peut donc être utilisée pour discriminer l'hausmannite de la birnessite.

VIII.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des Na-birnessite et K-birnessites obtenues présentés sur la figure 3.13 sont similaires à ce qui a été précédemment observé pour une birnessite pure (Julien et al., 2003) : la bande vibrationnelle située à 650 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique ν_2 de la liaison (Mn–O) dans les octaèdres MnO_6.

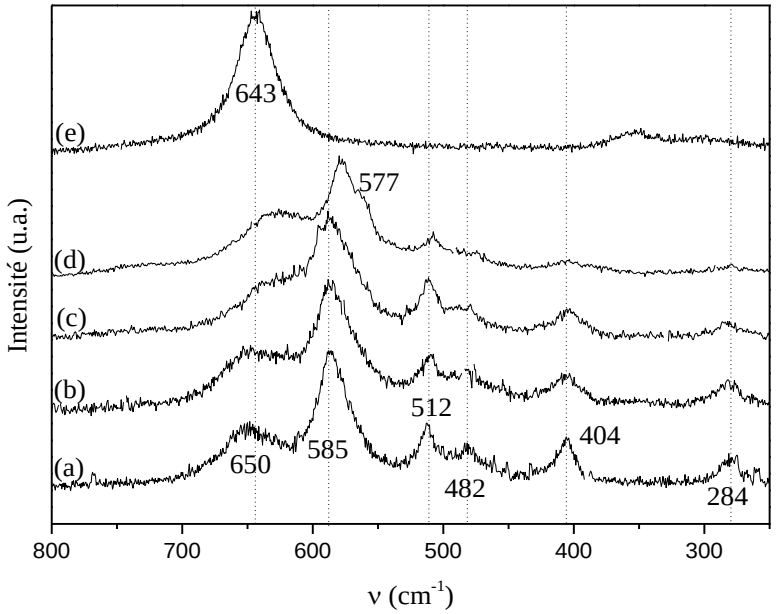


Figure 3.13 *: Spectres Raman [800 – 200 cm-1] des Na-birnessites obtenues par a) la méthode saline ($Na^S_{2,D}$) b) la méthode alcaline ($Na^A_{2,D}$) et c) la méthode oxydante sous barbotage d'azote dans le mélange $NaOH/MnCl_2$ ($Na^O_{2,D}$ – a) et d) de la K-birnessite obtenue par la méthode alcaline ($K^A_{2,D}$) en comparaison avec le spectre de l'hausmannite (e) (birnessites obtenues pour une durée d'ajout de la troisième solution de 2h, vieillissement dynamique).*

La bande située à 585 cm^{-1} pour les Na-birnessites et à 577 cm^{-1} pour la K-birnessite est attribuée à la vibration d'élongation ν_3 de la liaison (Mn–O) dans le plan basal des couches [MnO_6]. Enfin, les bandes de plus faible intensité, situées à 512, 482 et 404 cm^{-1} sont

attribuées aux vibrations de flexion de la liaison (Mn–O–Mn) dans les octaèdres [MnO_6]. La dernière bande observée seulement pour les Na-birnessite est située à 284 cm^{-1} et est attribuée à la faible liaison créée par les cations Na^+ intercalés entre les couches octaédriques [MnO_6] (Yang et al., 2015).

Le spectre Raman de l'hausmannite (Fig. 3.13e) est également similaire à ce qui a été précédemment reporté dans la bibliographie (Julien et al., 2003) et est caractérisé par une bande unique située à 643 cm^{-1} caractéristique de la structure spinelle Mn_3O_4. Ce pic correspond à la vibration de la liaison Mn–O des cations Mn(II) coordonnés de façon tétraédrique. Comme cette bande coïncide avec l'une des bandes de la birnessite, le Raman ne peut pas être utilisée pour détecter la présence d'impuretés d'hausmannite dans un échantillon de birnessite.

VIII.3 Caractérisation par spectroscopie XPS

Les propriétés de surface des Na/K-birnessites obtenues pour un temps d'ajout du troisième réactif de 2 h et un vieillissement dynamique ont été étudiées par analyse XPS et les spectres obtenus ont été comparés avec celui de l'hausmannite pure (Fig. 3.14).

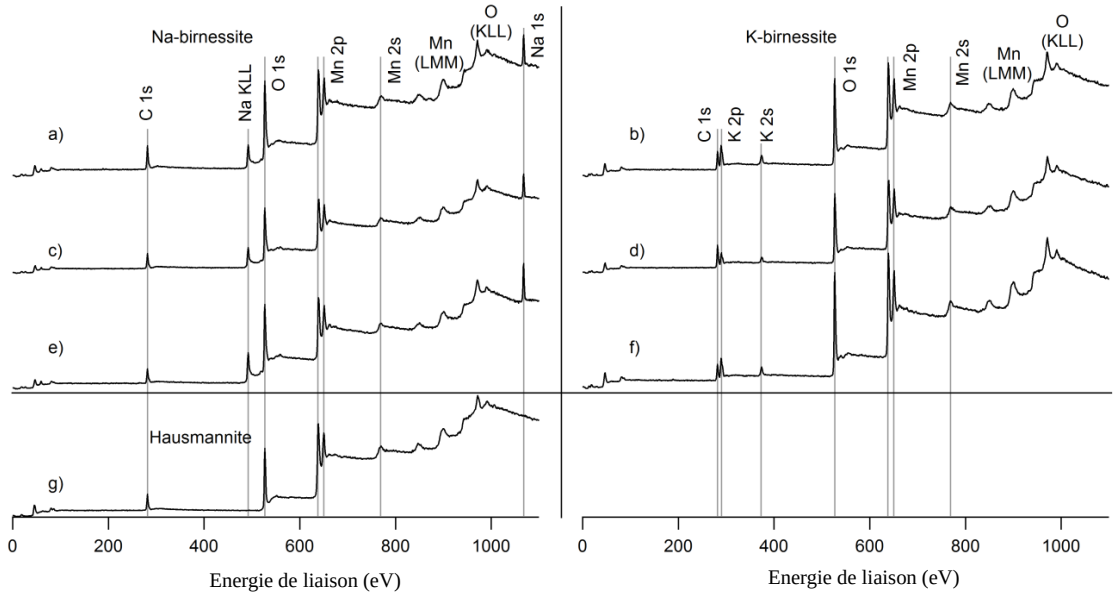


Figure 3.14 *: Spectres XPS basse résolution des Na/K-birnessites obtenues par la méthode oxydante (a & b), la méthode saline (c & d), la méthode alcaline (e & f) (échantillons* $Na^{O}_{2,D}$ *et* $K^{O}_{2,D}$*,* $Na^{S}_{2,D}$ *et* $K^{S}_{2,D}$ *et* $Na^{A}_{2,D}$ *et* $K^{A}_{2,D}$ *respectivement cf. Tableau 3.1, durée d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) et g) de l'hausmannite*

Les spectres XPS basse résolution correspondent à l'enregistrement d'un spectre balayant l'ensemble des énergies de liaison entre 0 et 1100 eV et permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon. L'analyse des spectres des échantillons obtenus par les méthodes

oxydante, alcaline et saline (Fig. 3.14a, b et c) est en accord avec la composition chimique attendue des échantillons car des pics de cœur situés à ~530 eV (O 1s), ~642 eV (Mn $2p_{3/2}$), ~654 eV (Mn $2p_{1/2}$), ~770 eV (Mn 2s) et à ~1071 eV (Na 1s) (pour les Na-birnessites) ou à ~293 eV (K 2p) et ~376 eV (K 2s) (pour les K-birnessites) sont observés. Un pic additionnel à ~285 eV (C 1s) est attribué à une contamination de surface par du carbone. Le spectre de l'hausmannite (Fig. 3.14d) diffère des autres spectres par l'absence des pics à ~1071 eV (Na 1s) ou à ~293 eV (K 2p) et ~376 eV (K 2s) attribuables respectivement au sodium et au potassium interfoliaires dans la birnessite et absents dans la structure de l'hausmannite Mn_3O_4.

En suivant les recommandations de Nesbitt and Banerjee, (1998), la décomposition de la composante Mn $2p_{3/2}$ permet de déterminer l'abondance relative des cations Mn(II), Mn(III) et Mn(IV) à la surface de l'échantillon étudié. Ces auteurs proposent de décomposer cette composante Mn $2p_{3/2}$ comme une somme de multiplets correspondant chacun à la contribution de Mn(II), Mn(III) et Mn(IV). Chaque multiplet est modélisé par une somme de cinq composantes (chacune étant modélisée par un pic de forme pseudo-Voigt : 70% gaussien / 30 % lorentzien). Au sein d'un multiplet, les écarts entre les composantes (en terme d'énergie de liaison) et les intensités relatives de chaque composante ont été fixés selon les recommandation de Nesbitt and Banerjee, (1998). Pour décomposer les spectres présentés ici, les paramètres ajustables ont été 1) l'aire de chaque multiplet (3 paramètres indépendants), 2) la largeur des composantes élémentaires (identique pour les 5 composantes d'un multiplet, soit 3 paramètres indépendants) et 3) la position de chaque multiplets (3 paramètres indépendants). Les proportions relatives de Mn(II), Mn(III) et Mn(IV) ont été déduites de l'aire de chaque multiplet.

Les spectres décomposés du niveau $2p_{3/2}$ du manganèse des échantillons obtenus par les méthodes oxydante, alcaline et saline (pour une durée d'ajout du troisième réactif de 2 h et un vieillissement dynamique) sont présentés dans la figure 3.15. Les spectres des birnessites pures ($Na^S_{2,D}$, $Na^A_{2,D}$ et $K^A_{2,D}$) correspondant respectivement aux figures 3.15 c, e & f) présentent un pic à 642 ± 0,2 eV et deux larges épaulements à 643 et 641 eV. Les spectres des birnessites contenant une impureté d'hausmannite ($K^O_{2,D}$, $Na^O_{2,D}$ et $K^S_{2,D}$) correspondant respectivement aux Figures 3.15a, b & d) présentent un épaulement supplémentaire à des énergies de liaison plus faibles (~639 eV). Cette composante est également observée dans le spectre de l'échantillon d'hausmannite (Fig 3.15e), en accord avec sa composition chimique ($Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$) et est associée à la présence de Mn(II).

La Na-birnessite obtenue par la méthode saline présente des proportions en Mn(III) et en Mn(IV) de l'ordre de 53% et 47% respectivement contre 57% et 43% pour celle obtenue via la synthèse alcaline. Ces valeurs sont similaires dans le cas de la K-birnessite obtenue par la méthode alcaline : 56% pour Mn(III) et 44% pour Mn(IV). Le rapport Mn(III)/Mn_{total} à la surface est donc de l'ordre de ~ 0.5 (*cf.* Tableau 3.4) pour l'ensemble des birnessites obtenues, indépendamment de la voie de synthèse adoptée.

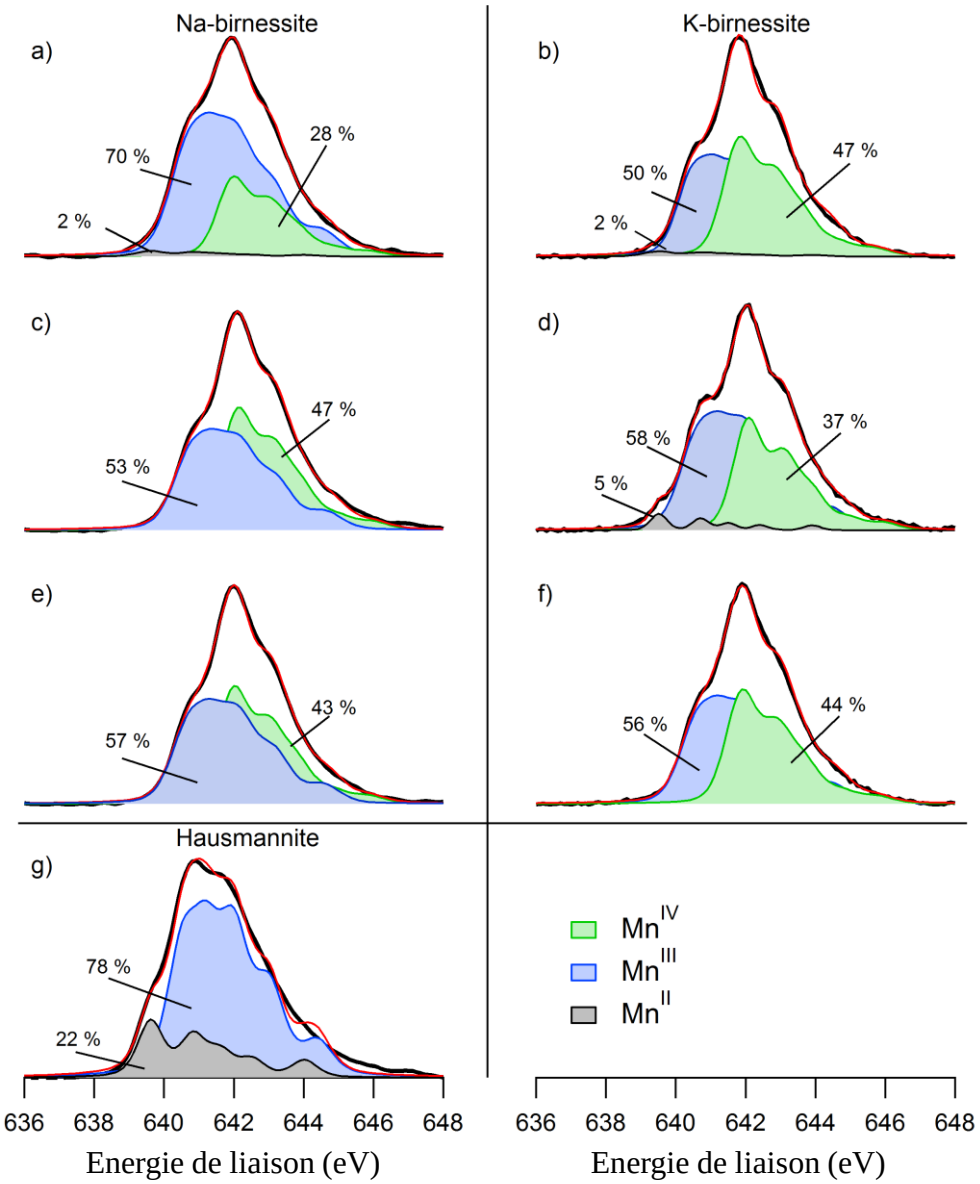


Figure 3.15 : *Spectres XPS haute résolution Mn 2p 3/2 des Na/K-birnessites obtenues par la méthode oxydante (a & b), la méthode saline (c & d), la méthode alcaline (e & f) (échantillons* $Na^{O}_{2,D}$ *et* $K^{O}_{2,D}$*,* $Na^{S}_{2,D}$ *et* $K^{S}_{2,D}$ *et* $Na^{A}_{2,D}$ *et* $K^{A}_{2,D}$ *respectivement, cf. Tableau 3.1, temps d'ajout du troisième réactif : 2h, vieillissement dynamique) et g) de l'hausmannite.*

L'analyse XPS semble être un outil qui permet de mieux appréhender la pureté de surface des minéraux obtenues. En effet, cette technique permet, par le biais de la décomposition des spectres du niveau $2p_{3/2}$ du manganèse, d'accéder aux proportions relatives en cations Mn(II), Mn(III) et Mn(IV) et d'identifier ainsi la présence d'impureté d'hausmannite (associée à la présence de Mn(II)) au sein de la birnessite.

VIII.4 Caractérisation chimique : détermination de l'AOS de Mn, de la CEC et des formules chimiques

Les Na-birnessites pures obtenues ont été plus amplement étudiées en mesurant l'AOS du manganèse et la CEC qui permettent d'accéder au rapport Mn(IV)/Mn(III) et à la quantité de cations échangeables. Les formules chimiques des birnessites ont ainsi pu être déterminées en combinant ces deux mesures avec la quantité de manganèse totale, déterminée par ICP-AES après dissolution réductrice de la birnessite. La quantité d'eau a été déterminée par les analyses thermogravimétriques.

Tableau 3.4 *: Composition chimique des Na-birnessites*

Echantillons	**CEC (méq/g)§**	**Surface spécifique (m^2g-1)**	**Mn(III)/Mntot (bulk)**	**Mn(III)/Mntot (surface) ¤**	**Teneur en eau ***	**Formule chimique**
$Na^{S}_{2,D}$	3,33	32	0,35	0,53	0,71	$[Mn^{III}_{0.35}\ Mn^{IV}_{0.65}\ O_2][Na^{+}_{0.35}\ 0.71\ H_2O]$
$Na^{A}_{2,D}$	3,32	106	0,35	0,55	0,70	$[Mn^{III}_{0.35}\ Mn^{IV}_{0.65}\ O_2][Na^{+}_{0.35}\ 0.7\ H_2O]$
$Na^{O}_{2,D} - a$	3,25	28	0,34	0,57	0,69	$[Mn^{III}_{0.34}\ Mn^{IV}_{0.65}\ O_2][Na^{+}_{0.34}\ 0.69\ H_2O]$

§ exprimée sur la base de la masse de solide sec ¤ mesures XPS * mesurée par ATG

Les résultats obtenus montrent que toutes les Na-birnessites synthétisées présentent un AOS de 3,65 et une CEC de 2,3 méq g^{-1} indépendamment de la méthode de synthèse utilisée. L'analyse ATG a également fourni des résultats semblables pour toutes les synthèses effectuées et les Na-birnessites présentent en conséquence des formules très similaires (*cf.* Tableau 3.4). Le rapport Mn(III)/Mn_{total} déduit de ces analyses est de l'ordre de 0,3. Cette valeur est nettement moins important que celle fournie par l'analyse XPS (~0,5). Ce résultat indique que la surface des grains est plus riche en Mn(III) que le cœur des grains. Cette observation a été relatée dans des précédentes études (Nesbitt and Banerjee, 1998; Lanson et al., 2002; Yin et al., 2012). Il semblerait donc que la formation de la birnessite par oxydation de MnO(OH) (Fig. 3.12) se fait selon un mécanisme de dissolution/précipitation. En effet, si

l'oxydation a lieu sur $MnO(OH)_{sd}$, l'oxydation des particules progresserait de leur surface vers leur cœur ce qui entraînerait un degré d'oxydation plus important à la surface, contrairement à ce qui est observé.

Par ailleurs, les mesures des surfaces spécifiques montrent que la méthode alcaline donne la birnessite qui a la surface spécifique de 106 m^2 g^{-1}, nettement plus importante que celle de l'échantillon obtenu par la méthode saline (32 m^2 g^{-1}) ou par la méthode oxydante sous barbotage d'azote (28 m^2 g^{-1}).

IX. Conclusion

Ce chapitre met en évidence les voies de synthèse redox permettant d'aboutir à la formation de Na-birnessites pures présentant un AOS = 3,65 et une CEC = 2.3 meq g^{-1} pour un ratio initial Mn(VII)/Mn(II) = 0,33. En effet, des birnessites sodiques pures ont pu être obtenues en se basant sur trois méthodes de synthèses différentes impliquant l'utilisation des mêmes réactifs mais se différentiant l'une de l'autre par l'ordre de mélange de ces derniers. Si aucune précaution concernant la présence de l'oxygène dissout n'est prise, parmi ces trois méthodes, seules les méthodes alcaline et saline permettent d'obtenir une phase Na-birnessite pure. Le produit de la synthèse par la méthode oxydante contient de l'hausmannite comme sous-produit. La proportion d'hausmannite dépend de la durée d'ajout de la solution oxydante. En effet, la diminution de cette dernière a permis d'augmenter la proportion de birnessite formée aux dépens de l'hausmannite. La vitesse de formation de l'hausmannite semble être moins importante que celle de formation de la birnessite. La contrainte cinétique empêche la transformation de l'hausmannite en birnessite qui est une transformation thermodynamiquement possible. Afin de produire une birnessite pure via la voie oxydante, le mélange initial de Mn(II) et de NaOH doit être réalisé en absence d'oxygène dissout dans le milieu. Cependant, l'oxygène dissout reste nécessaire à la formation d'une birnessite pure, aussi bien via la méthode oxydante qu'alcaline. En effet, des synthèses réalisées en absence totale d'oxygène dissout aboutissent à un mélange de birnessite et de manganite/ou d'hausmannite (formés en conditions moins oxydantes). Ce chapitre met ainsi en évidence l'importance du rôle que joue l'oxygène lors de la synthèse redox de la birnessite. La nature du cation interfoliaire influence également la pureté des phases formées. En effet, la formation de K-birnessite pure n'a été possible que lors de la synthèse alcaline, contrairement à la Na-birnessite pure obtenue par la synthèse alcaline et saline. Enfin, l'analyse par XPS des birnessites pures obtenues met en évidence un excès d'ions Mn(III) à la surface en

comparaison avec l'analyse de cœur (par dosage chimique) suggérant un mécanisme de formation basé sur un phénomène de dissolution/précipitation.

Chapitre IV :

Etude de la réactivité de la birnessite sodique vis-à-vis de l'ammonium

I. Introduction

La revue bibliographique concernant le système Na-birnessite/NH_4^+ (Chapitre I) a mis en évidence le fait que cette dernière était implicitement supposée être basée sur un mécanisme échange cationique. Cette hypothèse implique que le feuillet de la birnessite ne subit pas de changement lors de sa mise en contact avec une solution d'ammonium et qu'aucune espèce, autre que le sodium interfoliaire échangé avec l'ammonium provenant de la solution, n'est détectée en solution au cours de la réaction. Cependant, le fait que plusieurs études aient été publiées sur le couplage susceptible d'exister entre les cycles de l'azote et du manganèse dans les sédiments marins et impliquant des transformations chimiques (*cf.* Chapitre I), fait planer des doutes sur la nature de la réaction impliquée lors de la mise en contact d'une Na-birnessite avec NH_4^+.

Le but de ce chapitre est ainsi d'étudier le système Na-birnessite/NH_4^+ en assurant à la fois le suivi des espèces solides et en solution afin de mettre en évidence la nature du mécanisme impliqué. Une étude cinétique a ainsi été réalisée en fonction des paramètres réactionnels suivants : la concentration initiale en ammonium, le pH et la température du milieu et enfin le temps de réaction (étude de l'effet à long terme).

Dans ce but, plusieurs méthodes de caractérisation ont été déployées. Les méthodes de caractérisation du solide regroupent la diffraction des rayons X, les spectroscopies FTIR et XPS, les mesures d'AOS du Mn, de la CEC de la birnessite et une analyse élémentaire des espèces azotées dans la birnessite après contact avec NH_4^+. Le suivi des espèces en solution a été assuré par l'analyse de l'ammonium restant par un dosage UV-visible, du sodium/manganèse et des nitrates/nitrites éventuellement présents par ICP-AES et par chromatographie ionique respectivement.

II. Etude préliminaire : stabilité de la birnessite en fonction du pH

Comme énoncé dans le chapitre I : « état de l'art », la birnessite triclinique sodique est susceptible de subir des transformations structurales entraînant une conversion de sa symétrie vers une birnessite hexagonale lorsqu'elle est placée en milieu acide (Drits et al., 1997; Lanson et al., 2000; Fleeger et al., 2013; Ling et al., 2017). Cette transformation peut également être le résultat d'une réaction chimique entre la birnessite et un élément contenu dans le milieu tels que Cr^{2+} et Co^{2+} (Manceau et al., 1997; Drits et al., 2002; Lanson et al.,

2002; Manceau et al., 2002). Ainsi, avant d'étudier l'interaction entre Na-birnessite et NH_4^+ et l'influence que pourrait avoir la présence d'ammonium sur la structure de la Na-birnessite, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps les transformations structurales ayant lieu à différents pH. Ceci permettra de discriminer par la suite les transformations structurales dues au pH du milieu de celles attribuées à la présence de l'ammonium.

A cet effet, 1,2 g de Na-birnessite alcaline ont été mis en suspension dans 200 mL d'eau et le pH du mélange a été ajusté à 3, 6, 7 et 8 par ajout d'une solution d'HCl (0,2 mol L^{-1}). Un échantillon supplémentaire, sans ajustement du pH, a été préparé ($pH_{équilibre}$ = 10). Une fois le pH désiré atteint (t = 0), des prélèvements ponctuels de 2 mL ont été effectués pour différents temps de réaction (à t = 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 180, 300 et 1440 min) à l'aide d'une seringue puis filtrés à travers un filtre-seringue de diamètre de pore 0,22 µm afin de récupérer uniquement le surnageant. Les quantités de Mn et de Na contenues dans les différents prélèvements ont été analysées par ICP-AES. Le manganèse analysé par ICP ne peut être que sous la forme Mn^{2+}. En effet, l'espèce Mn(IV), n'est pas stable sous une forme dissoute en solution aqueuse (Yamaguchi and Sawyer, 1985) alors qu'en absence de ligands complexant le cation Mn(III) se dismute en un mélange de Mn(II) et MnO_2 (Davies, 1969) selon la réaction :

$$2\ Mn(III) + 2\ H_2O \rightarrow Mn(II) + MnO_2 + 4\ H^+ \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

En fin de réaction (t = 24 h soit 1440 min) les solides récupérés ont été caractérisés par DRX, par mesure de l'état d'oxydation moyen du manganèse et par spectroscopies FTIR et XPS.

II.1. Caractérisation des espèces en solution

La birnessite utilisée dans les expériences décrites dans ce chapitre est celle obtenue par la synthèse alcaline. En effet, la synthèse de cette dernière est plus aisée que la synthèse oxydante du fait qu'elle ne nécessite pas de prise de précautions concernant la présence d'oxygène dissout.

Les concentrations du sodium et du manganèse dans le surnageant au cours du temps sont données (figure 4.1). L'évolution de la concentration en Na^+ semble suivre la même tendance quel que soit le pH du milieu : une augmentation progressive est observée au cours du temps (Fig. 4.1a). Cependant, plus le pH est faible, plus la concentration en sodium augmente (à 24 h, $[Na^+]_{pH\ 10}$ = 3,8 mmol L^{-1} et $[Na^+]_{pH\ 3}$ = 18,0 mmol L^{-1}). L'augmentation progressive de la concentration de sodium est expliquée par le fait qu'il se produit un échange des cations Na^+

interfoliaire par les protons H^+ de la solution lorsqu'une birnessite sodique est placée en milieu acide selon la réaction :

$$Na^+_{interfoliaire} + H^+_{aq} \rightarrow H^+_{interfoliaire} + Na^+_{aq} \quad \text{(Eq. 4.2)}$$

Plus le milieu est acide (plus la concentration en H^+ est élevée) plus l'échange est en faveur des ions Na^+ par les ions H^+. Dans le cas d'un échange complet $Na^+ \rightarrow H^+$ et compte tenu de la formule de la birnessite établie (voir tableau 3.4), la concentration de Na^+ en solution doit atteindre 19 mmol L^{-1}. A pH 3 la concentration de sodium, mesurée après 24 h, est de 18 mmol L^{-1} ce qui montre que l'échange est pratiquement total à ce pH. Les quantités de sodium en fin de réaction pour les pH 6 et 7 sont également importantes, 16 et 12 mmol L^{-1} respectivement. En revanche, à pH 8 et 10, les quantités de sodium en solution sont moins importantes en raison de la faible quantité de protons à ces pH alcalins : 25 et 20 % du sodium initialement présent passe en solution respectivement. Néanmoins, les concentrations du sodium mesurées en solution sont à prendre avec quelques réserves. Rappelons que lors de la préparation de la birnessite, un milieu fortement alcalin a été nécessaire et que le lavage des produits obtenus a été réalisé jusqu'à ce que la suspension atteigne un pH 9 – 10. En effet, il n'est pas sûr que cette procédure de lavage soit suffisante pour enlever tous les cations sodium excédentaires.

La concentration en manganèse suit quant à elle une tendance différente au regard du pH du milieu (Fig. 4.1b). Pour des pH supérieur à 6, les concentrations en Mn restent inférieures à 0,1 mmol L^{-1}. Par contre, à pH 3, l'évolution de la concentration en manganèse au cours du temps est caractérisée par deux étapes. La première étape correspond à une augmentation progressive de la quantité de Mn^{2+} jusqu'à atteindre un maximum de 1,6 mmol L^{-1} au bout de 30 minutes. La seconde étape correspond à la diminution lente de la concentration jusqu'à 1,3 mmol L^{-1} à 180 minutes et à une stabilisation autour de cette valeur jusqu'à 24 h de réaction. La présence de manganèse en solution suite à la mise en suspension de la birnessite en milieu acide a déjà été observée (Silvester et al., 1997) et expliquée par la réaction de dismutation des cations Mn(III) contenus dans le feuillet en Mn(IV) et Mn(II). Les ions Mn(IV) restent dans les feuillets alors que les ions Mn^{2+} passent en solution :

$$2\ Mn^{III}_{feuillett} \rightarrow Mn^{IV}_{feuillet} + Mn^{II}_{feuillet} \rightarrow Mn^{IV}_{feuillet} + \text{lacune} + Mn^{2+}_{aq} \quad \text{(Eq. 4.3)}$$

Ce phénomène crée des lacunes au niveau des feuillets de la birnessite. La diminution de la quantité de Mn^{2+} observée en solution au bout de 30 min pourrait être expliquée par la réadsorption d'une partie du manganèse sur le solide. Une étude récente sur la réactivité d'une birnessite hexagonale contenant des lacunes vis-à-vis de Mn^{2+} (Zhao et al., 2016) montre, que

ces cations se réadsorbent aux niveaux des feuillets puis réagissent avec Mn(IV) pour former des espèces Mn(III) qui se réintègrent dans le feuillet.

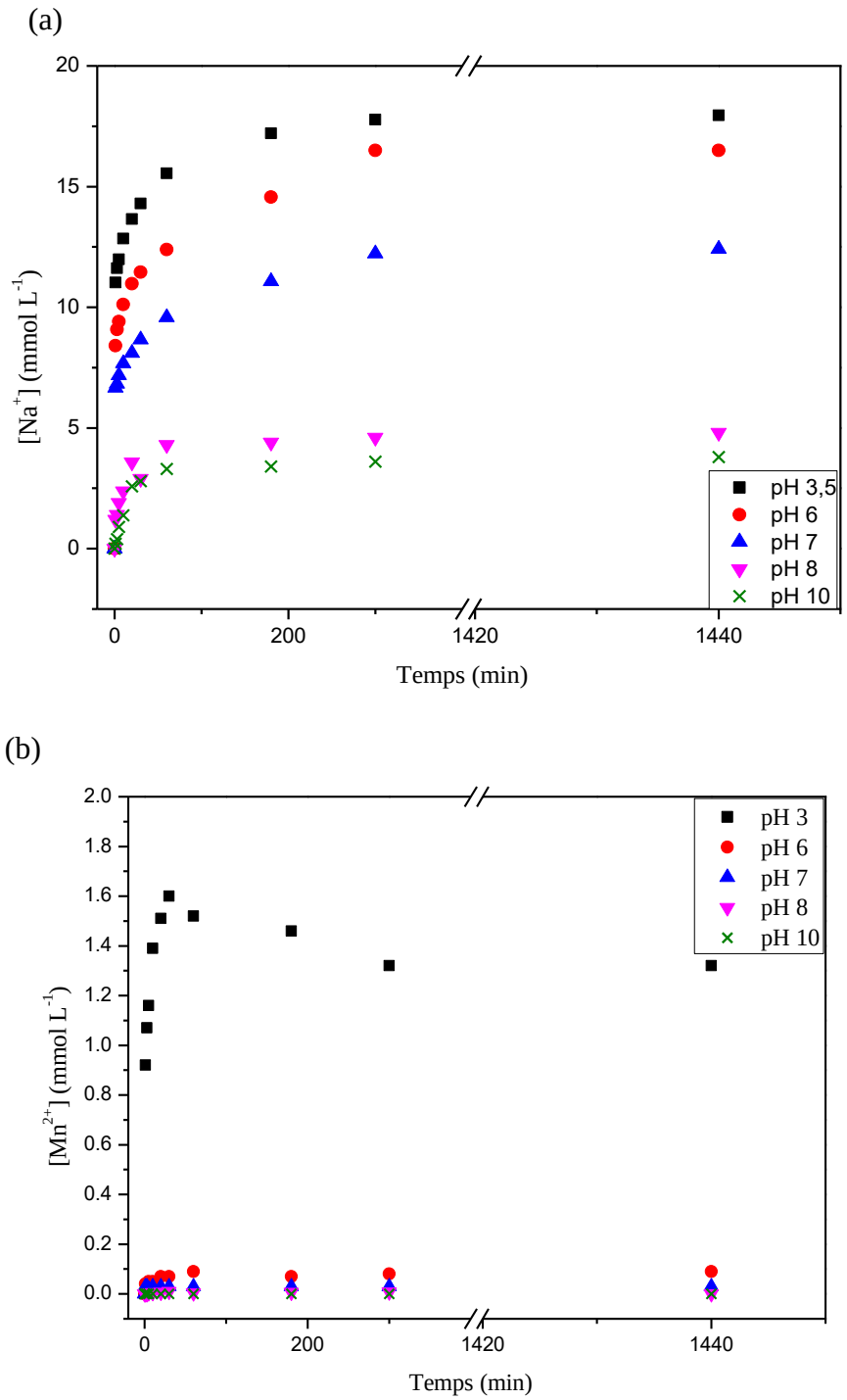


Figure 4.1 *: Evolutions des concentrations de Na^+ (a) et de Mn^{2+} (b) dans une solution de birnessite maintenue à pH 3, 6, 7, 8 et 10 ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, temps de réaction : 24 h).*

Dans le cas du passage de toute la quantité de manganèse foliaire sous forme aqueuse la concentration du manganèse serait de 54,2 mmol L^{-1}. A pH 3, la quantité de Mn qui passe en solution représente ainsi environ 3% de la totalité du Mn contenue dans la birnessite.

II.2. Caractérisations des solides

II.2.1. Etude structurale

Sur la figure 4.2 sont représentés les diffractogrammes des birnessites maintenues à différents pH en comparaison avec la birnessite alcaline mise en suspension dans l'eau à son pH naturel (pH = 10).

Tableau 4.1 *: Distances d_{hkl} obtenues par DRX pour la Na-birnessite alcaline après synthèse et après l'avoir maintenue à pH 3, les diffractogrammes ont été indexés respectivement dans les systèmes monoclinique et hexagonal. Les distances d_{hkl} de la birnessite monoclinique donnée dans la fiche PDF 00-043-1456 et celles de la birnessite hexagonale (Lanson et al. (2000)) sont également reportées.*

(hkl)	d_{hkl} (Å) de la birnessite monoclinique (PDF 00-043-1456)	d_{hkl} (Å) de la Na-bir alcaline de synthèse	*(hkl)*	d_{hkl} (Å) de la Na-birnessite maintenue à pH 3	d_{hkl} (Å) birnessite (Lanson *et al.* (2000))
001	7,14	7,02	001	7,11	7,21
002	3,57	3,54	002	3,59	3,60
200	2,52	2,51	200,110	2,44	2,46
11-1	2,42	2,42	003	2,39	2,39
201	2,22	2,21	201,111	2,32	2,32
11-2	2,15	2,14	202,112	2,03	2,03
202	1,87	1,86	004	1,80	1,80
11-3	1,82	1,82	203,113	1,72	1,72
004	1,78	1,77	201,114	1,46	1,47
113,20-4	1,63	1,63	310,020	1,42	1,42
11-4	1,53	1,53	311,021	1,39	1,40
31-1	1,47	1,47			
310	1,44	1,44			
020	1,42	1,42			
20-5	1,39	1,38			

La birnessite initiale présente des pics semblables à la fiche PDF 00-043-1456 de la birnessite monoclinique (*cf.* Tableau 4.1), avec néanmoins un léger décalage (de l'ordre de 0,1 ± 0,02 Å) du pic le plus intense situé à 2θ = 12.5°. Le deuxième pic le plus intense de la birnessite synthétique situé à 2θ = 25°, ne présente presque pas de décalage en comparaison avec la fiche PDF de la birnessite. Le décalage du pic principal observé pourrait être dû, en partie, à la faible précision de mesure pour des valeurs de 2θ faibles en comparaison avec le deuxième pic situé à une valeur de 2θ plus élevée (25°) et qui ne présente presque pas de décalage. Il est tout de même nécessaire de rappeler que la symétrie monoclinique a été contestée par Post et al., (2002) qui ont prouvé par une analyse plus fine combinant une raffinement Rietveld et une analyse DRX par synchrotron, que la Na-birnessite de la fiche PDF 00-043-1456 possédait plutôt une symétrie triclinique.

Dans la zone des petits angles [10-30°], les diffractogrammes sont semblables, avec deux pics principaux situés aux alentours de 7,0 et 3,5 Å assignés aux réflexions basales 001 et 002 respectivement. Un léger décalage (de l'ordre de ~ 0.2° correspondant à 0.6 Å) des deux pics les plus intenses ((001) et (002)) vers des valeurs de 2θ plus faibles est cependant observé entre une birnessite maintenue à pH 10 (Fig. 4.2e) et à pH 3 (Fig. 4.2a).

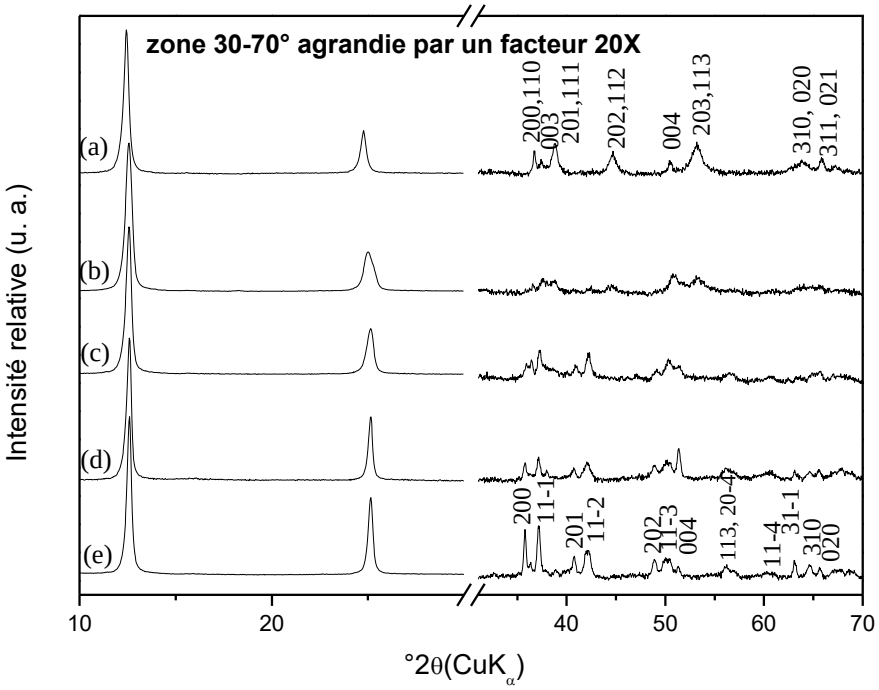


Figure 4.2 *: Diffractogrammes de la Na-birnessite triclinique maintenue à a) pH 3, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8 et e) pH 10 ([Na-bir] = 6 gL^{-1}, T = 25°C, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 20, indexation des pics en se basant sur le travail de Lanson et al., (2000) (a) et sur la fiche PDF 00-043-1456 (e)).*

Les diffractogrammes dans la zone des grands angles [30-70°] présentent également des différences. En effet, à pH 10, 8 et 7, la birnessite présente des pics de diffraction assignés aux réflexions d'une Na-birnessite triclinique.

En revanche, la birnessite maintenue à pH 3 présente des pics moins nombreux et différents de ceux de la birnessite triclinique. Ces pics ont été recensés dans la bibliographie dans le travail de Lanson et al. (2000) et ont été assignés aux réflexions d'une H-birnessite hexagonale (*cf.* Tableau 4.1). La stabilisation de la birnessite triclinique à pH 3 a donc induit sa transformation en une birnessite hexagonale. Cette conversion a été déjà signalée par Lanson et al. (2000) et Drits et al. (1997).

Enfin, à pH 6, le diffractogramme du produit obtenu présente des pics de diffraction assignables aux deux formes indiquant la coprésence de la birnessite triclinique et de la birnessite hexagonale. Ainsi, la conversion de symétrie à ce pH n'est pas complète et la quantité de protons présente dans le milieu n'est pas suffisante pour former une phase pure de H-birnessite.

II.2.2. Analyse FTIR

Les solides analysés par diffraction des rayons X ont été examinés par spectroscopie infra-rouge en mode ATR afin de vérifier la cohérence des résultats par diverses techniques, détecter la présence éventuelle de phases amorphes non visibles par DRX et de fournir plus de précisions quant à la nature de la birnessite maintenue à pH 6.

Dans la gamme [200 – 700 cm^{-1}], les spectres de la Na-birnessite alcaline de départ (Fig. 4.3e) et ceux maintenus à pH 7 et 8 (Fig. 4.3c &d) présentent des bandes d'absorption situées à 245, 358, 416, 478, 513 et un épaulement à 636 cm^{-1} en bon accord avec les spectres IR de birnessites tricliniques sodiques reportés dans la bibliographie (Potter and Rossman, 1979b; Feng, 2005; Cui et al., 2009; Ling et al., 2017) et en bon accord avec l'analyse DRX qui indique la conservation de la symétrie triclinique à ces pH. Ainsi, malgré le passage d'une partie du sodium interfoliaire en, solution observé aux pH 7 et 8, l'analyse FTIR ne permet pas de mettre en évidence un changement de structure de la birnessite, et seul l'élargissement des bandes est observé. L'échantillon maintenu à pH 3 (Fig. 4.3a) présente quant à lui des bandes d'absorption situées à 340, 430, 495 et un épaulement à 660 cm^{-1} relatives à des vibrations au sein d'une H-birnessite hexagonale (Johnson and Post, 2006; Zhao et al., 2012; Ling et al., 2017), ce qui est également en accord avec les analyses DRX présentées précédemment. Indépendamment de la nature de la birnessite, les bandes d'absorption situées dans la zone 400 – 650 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison Mn – O (Julien et al.,

2004). L'observation de trois bandes dans cette zone pour la Na-birnessite triclinique contre deux seulement pour la H-birnessite hexagonale pourrait provenir de la distorsion causée par l'effet Jahn-Teller des ions Mn(III) en symétrie octaédrique. Cette distorsion créée au niveau du feuillet une rupture de symétrie qui peut générer un pic supplémentaire sur les spectres IR (Drits et al., 1997). Par ailleurs, il a été souvent remarqué que la birnessite hexagonale a une moins bonne cristallinité que la forme triclinique ce qui peut conduire à l'élargissement des bandes et à leurs chevauchements (Ling et al., 2017).

Les deux types de birnessites présentent également deux bandes d'absorption supplémentaires à ~1630 et dans la zone [2950 – 3670] cm^{-1} relatives aux vibrations de flexion et d'élongation des liaisons O–H dans les molécules d'H_2O (l'eau adsorbée peut également participer aux bandes présentes dans ces régions). Il est intéressant de noter que la bande dans la zone [2950 – 3670] cm^{-1} est plus étroite pour la Na-birnessite triclinique en comparaison avec la forme hexagonale suggérant que l'eau est relativement bien ordonnée dans la Na-birnessite (Post et al., 2011; Cygan et al., 2012; Ling et al., 2017).

Le spectre de la Na-birnessite maintenue à pH 6 est caractérisé par la présence de deux bandes larges à 420 et 476 cm^{-1}. Ces bandes ne sont attribuables à aucune des formes de la birnessite mais sont situées à des valeurs intermédiaires entre les bandes de la Na-birnessite triclinique et de la H-birnessite hexagonale. En fait, ce spectre est analogue à celui observé dans le travail de Ling et al., (2017) pour un mélange de Na-birnessite/H-birnessite dans un rapport de 1/3. La présence d'une bande supplémentaire à 900 cm^{-1} pour la birnessite maintenue à pH 3 et 6 (Fig. 4a et 4b) comme observée par Zhao *et al.* (2012) pour une H-birnessite hexagonale est attribuée aux vibrations de flexion des groupements –OH situés des sites octaédriques vacants dus au départ du Mn du feuillet. Il est par ailleurs nécessaire de noter, qu'à ces deux pH, il y'a eu disparition de la bande située à 358 cm^{-1} qui pourrait en conséquence être associée au sodium interfoliaire qui est entièrement passé en solution.

L'analyse FTIR est ainsi en accord avec les résultats fournis par l'analyse DRX et l'analyse des espèces en solution. En effet, une Na-birnessite placée en milieu acide évolue progressivement d'une structure triclinique vers une structure hexagonale et la conversion est complète à pH 3 après 24 h où seules les bandes caractéristiques de la forme hexagonale sont observées et où tout le sodium interfoliaire est passé en solution.

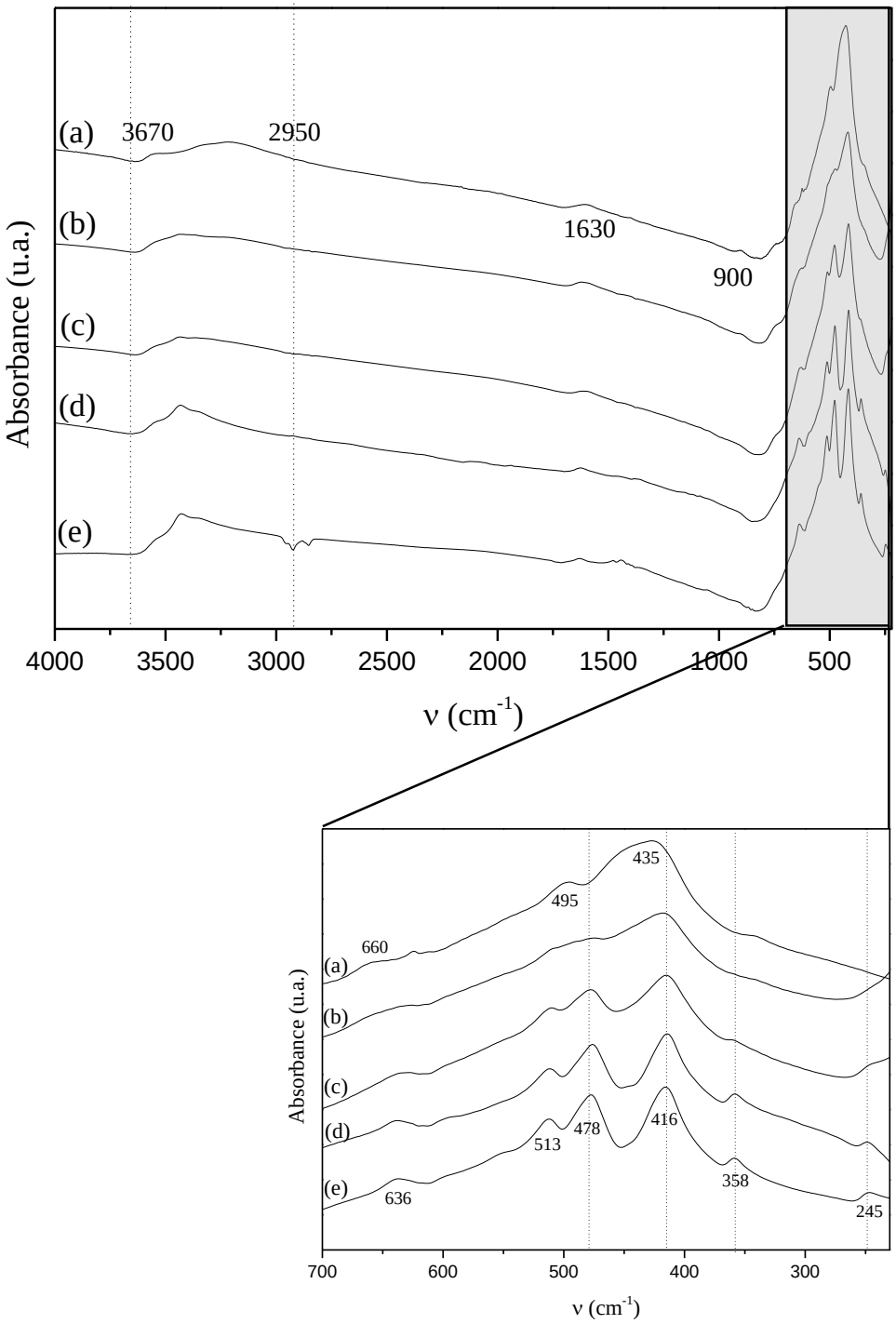


Figure 4.3 : *Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite triclinique maintenue à a) pH 3, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8 et e) pH 10 ([Na-bir] = 6 gL^{-1}, T = 25°C, t = 24 h).*

II.2.3. Analyse par XPS et détermination de l'AOS du Mn

Les propriétés de surface des birnessites ayant été maintenues aux pH 6, 7 et 8 ont été étudiées par XPS en comparaison avec la Na-birnessite de départ. Les spectres XPS acquis sur la gamme d'énergie de liaison 0 – 1100 eV (Fig. 4.4) sont en accord avec la composition chimique attendue des échantillons. La birnessite initiale, et celles maintenues à pH 7 et 6 présentent des pics situés à ~530 eV (O1s), ~642 eV (Mn2p3/2), ~654 eV (Mn2p1/2), ~770

eV (Mn2s) et à ~1071 eV (Na1s). L'intensité du dernier pic, assignable au sodium, a nettement diminuée dans le spectre de la birnessite maintenue à pH 3 indiquant encore la présence de traces de sodium à la surface de la birnessite hexagonale.

Deux pics supplémentaires situées à ~375 eV (K2s) et ~291 eV (K2p) ont été observés pour les échantillons placés aux pH 6 et 7 (Fig. 4.4c & b) et un pic situé à ~200 eV (Cl2p) a été observé dans la H-birnessite (Fig. 4.4d). Il s'agit à priori d'une pollution de surface causée par des traces de KCl présentes sur l'électrode de pH lors des mesures. Ces pollutions n'ayant été détectées que par l'analyse XPS, elles semblent être localisées à la surface et n'affecteraient donc pas la réactivité des birnessites à ces pH.

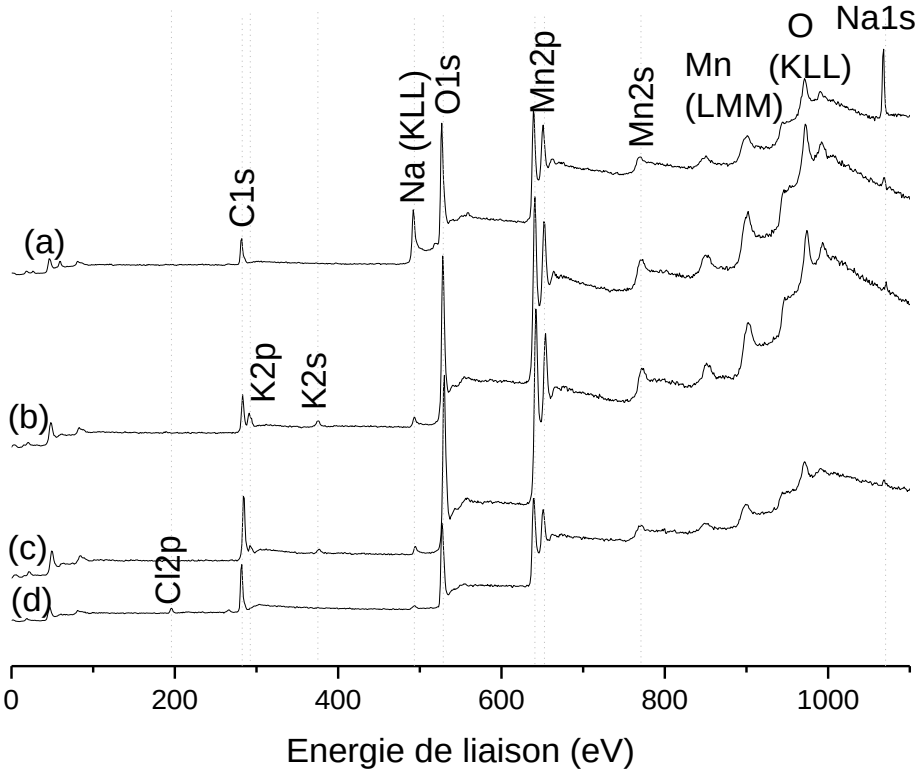


***Figure 4.4 : S**pectres XPS acquis sur la gamme d'énergie de liaison 0-1100 eV de la Na-birnessite triclinique de synthèse (a) qui a été maintenue à pH 7 (b), 6 (c) et 3 (d) ([Na-bir = 6 g L^{-1} ; T = 25 °C ; t = 24 h).*

Par ailleurs, la quantification par XPS a permis de déterminer le rapport atomique Na/Mn pour les différents échantillons. Les valeurs présentées dans le tableau 4.2 montrent que ce rapport diminue avec la diminution du pH jusqu'à atteindre une valeur nulle à pH 3.

Ces résultats sont en accord avec les résultats fournis par l'analyse ICP (Chap. 4, § I.1) qui montrent qu'il y a un phénomène d'échange entre le sodium interfoliaire et les protons H^+ de

la solution, et que ce phénomène est d'autant plus important que le pH est faible, jusqu'à un échange complet de Na^+ par H^+ à pH 3.

Tableau 4.2 : *Analyse quantitative des birnessites maintenues à pH 3, 6 et 7 en comparaison avec la birnessite de départ*

Echantillon	Na/Mn	% Mn (II)	% Mn(III)	% Mn(IV)	AOS
Na-Birnessite issue de la synthèse alcaline	0.51	0	57	43	3.65
Na-Birnessite/ pH 7	0.05	2	47	52	3.86
Na-Birnessite/ pH 6	0.03	6	44	50	3.99
Na-Birnessite/ pH 3	0.00	7	26	67	4.00

Les décompositions des spectres du niveau $2p_{3/2}$ du manganèse des différentes birnessites, permettent la quantification de l'abondance de chacun des cations Mn(II), Mn(III) et Mn(IV). Les décompositions sont présentées sur la figure 4.5 et les pourcentages obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.2. La décomposition des spectres du niveau $2p_{3/2}$ du manganèse montre que la Na-birnessite triclinique de départ est caractérisée par la présence d'un pic à 642 ± 0.2 eV et de deux épaulements larges à 641 et 643 eV (Nesbitt and Banerjee, 1998). Lorsque les birnessites sont placées aux pH 7, 6 et 3, une composante supplémentaire associé aux cations Mn(II) (Nesbitt and Banerjee, 1998) apparaît aux énergies de liaisons plus faibles (~ 639 eV). Ces résultats vont dans le sens de la réaction proposée par Silvester et al., (1997) et confirmée par l'analyse des espèces en solution par ICP lors de l'abaissement du pH d'une birnessite triclinique où les cations Mn(III) contenus dans le feuillet se dismutent pour produire du Mn(IV) et du Mn(II). En effet, lorsque le pH diminue, les pourcentages de Mn(IV) augmentent et ceux de Mn(III) et de Mn(II) diminuent (Tableau 4.2). En fait, lors de la dismutation de Mn(III), une partie de Mn^{2+} formé passe en solution (dosée par ICP) et une partie reste dans l'espace interfoliaire (observée par XPS).

La détermination de l'AOS du Mn dans les birnessites montre que, lorsque le pH diminue, l'AOS du Mn augmente jusqu'à atteindre la valeur de 4 pour la birnessite maintenue à pH 3. Ce résultat est contradictoire avec l'analyse de surface car il implique, qu'à pH 3, les feuillets de la birnessites ne sont constitués que de cations Mn(IV) alors que la décomposition en multiplets du niveau $2p_{3/2}$ du manganèse donne un pourcentage de 26 % de Mn(III). Cette différence pourrait provenir du fait que l'XPS permet d'avoir accès à l'AOS de Mn à la surface alors que les analyses chimiques fournissent le degrés d'oxydation moyen global du

Mn. Les différences observées peuvent suggérer une inhomogénéité du solide avec un excès de Mn(III) à sa surface. Néanmoins, la décomposition en multiplets des spectres XPS donne la même tendance que celle observée par l'analyse de l'AOS mesuré chimiquement. Et avec les deux méthodes, on peut conclure qu'il y'a l'augmentation de l'AOS lorsque le pH du milieu dans lequel la birnessite a été traitée diminue.

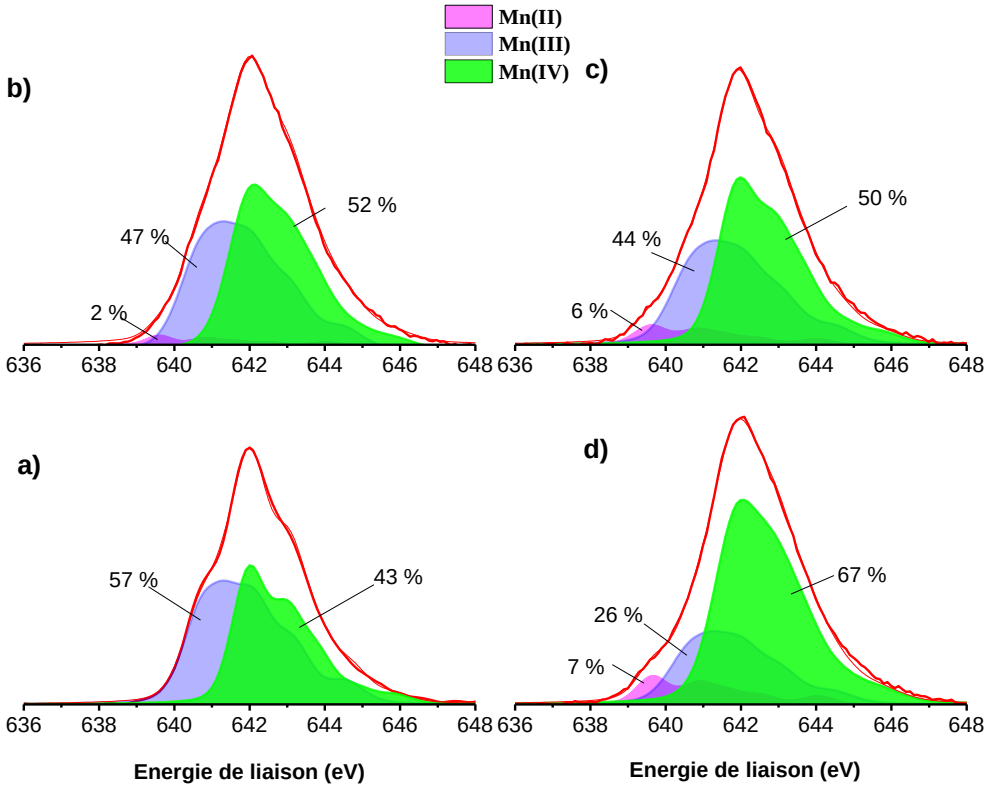


Figure 4.5 : *Spectres XPS Mn2p 3/2 de a) Na-birnessite alcaline maintenue à b) pH 7, c) pH 6 et d) pH 3 ([Na-bir = 6 g L^{-1} ; T = 25 °C ; t = 24 h).*

En conclusion, une birnessite triclinique maintenue en milieu acide durant 24 h se transforme en birnessite hexagonale avec départ de Mn^{2+} et création de lacunes au niveau des feuillets. Ce changement a pu être identifié en combinant l'analyse des espèces en solution (Na et Mn) avec la caractérisation du solide en fin de réaction par DRX et FTIR. Le suivi du degré d'oxydation du manganèse dans la birnessite a été assuré par mesure chimique de l'AOS de Mn et par XPS. Ces deux méthodes montrent la même tendance mais les mesures XPS donnent systématiquement un AOS moins important indiquant un excès de Mn(III) à la surface.

III. Etude de la réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ammonium

Cette partie a pour but de déterminer la réactivité que peut avoir la birnessite en solution vis-à-vis des ions NH_4^+ en réalisant à la fois le suivi des espèces en solution (NH_4^+, Na^+, Mn^{2+}, NO_3^- et NO_2^-) et la caractérisation des solides (DRX, FTIR, XPS, mesures de la CEC, de l'AOS du Mn et de la teneur en azote des matériaux après échange). Dans ce but, différents paramètres ont été étudiés à savoir le pH et la température du milieu, la concentration en ions NH_4^+ et le temps de réaction.

La Na-birnessite utilisée dans toutes les expériences de ce chapitre est synthétisée par la méthode alcaline. Cette birnessite est de formule chimique $[Mn^{III}_{0,35}\,Mn^{IV}_{0,65}\,O_2][Na^+_{0,35}\,0,7\,H_2O]$ et présente les caractéristiques suivantes :

- AOS de Mn = (3,65 ± 0,02),
- CEC = (2,30 ± 0,02) mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$,
- Surface spécifique = 106 $m^2\,g^{-1}$.

III.1. Influence de la concentration initiale en NH_4^+

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en ammonium, la Na-Birnessite (6 g L^{-1}) a été dispersée dans 250 mL d'une solution de NH_4^+ à concentration variable (5, 15 et 50 mmol L^{-1}). Le mélange est laissé sous agitation et des prélèvements ponctuels de 2 mL ont été réalisés jusqu'à un temps de réaction de 24 h. Le surnageant récupéré à travers un filtre-seringue de 22 µm a été soumis à l'analyse des espèces en solution et le solide a été récupéré au bout de 24 h, rincé puis séché à température ambiante pendant 24 h puis caractérisé. Le pH du mélange Na-birnessite/NH_4^+ mesuré durant toute la durée de la réaction est de l'ordre 8,0 – 8,1 et la température est de 25°C.

Il est important de noter que les conditions de lavage utilisées lors de la synthèse de la Na-birnessite (jusqu'au pH 9 – 10) ne permettent pas d'éliminer totalement la quantité de sodium en excès présente lors de la synthèse de la birnessite. En effet, la mise en suspension d'une Na-birnessite (6 g L^{-1}, dans 250 mL) ayant été lavée et séchée met en évidence la présence de quantités significatives de sodium qui passent en solution (~ 1,2 mmol L^{-1}).

III.1.1. Suivi des espèces en solutions

Les concentrations en NH_4^+ et en Na^+ mesurées au cours du temps sont reportées sur la figure 4.6. Au cours du temps et pour toutes les concentrations en ammonium, une augmentation

progressive de la quantité de sodium et une diminution de celle de l'ammonium sont observées. On peut noter que les variations des concentrations sont d'autant plus importantes que la concentration initiale en ammonium est grande.

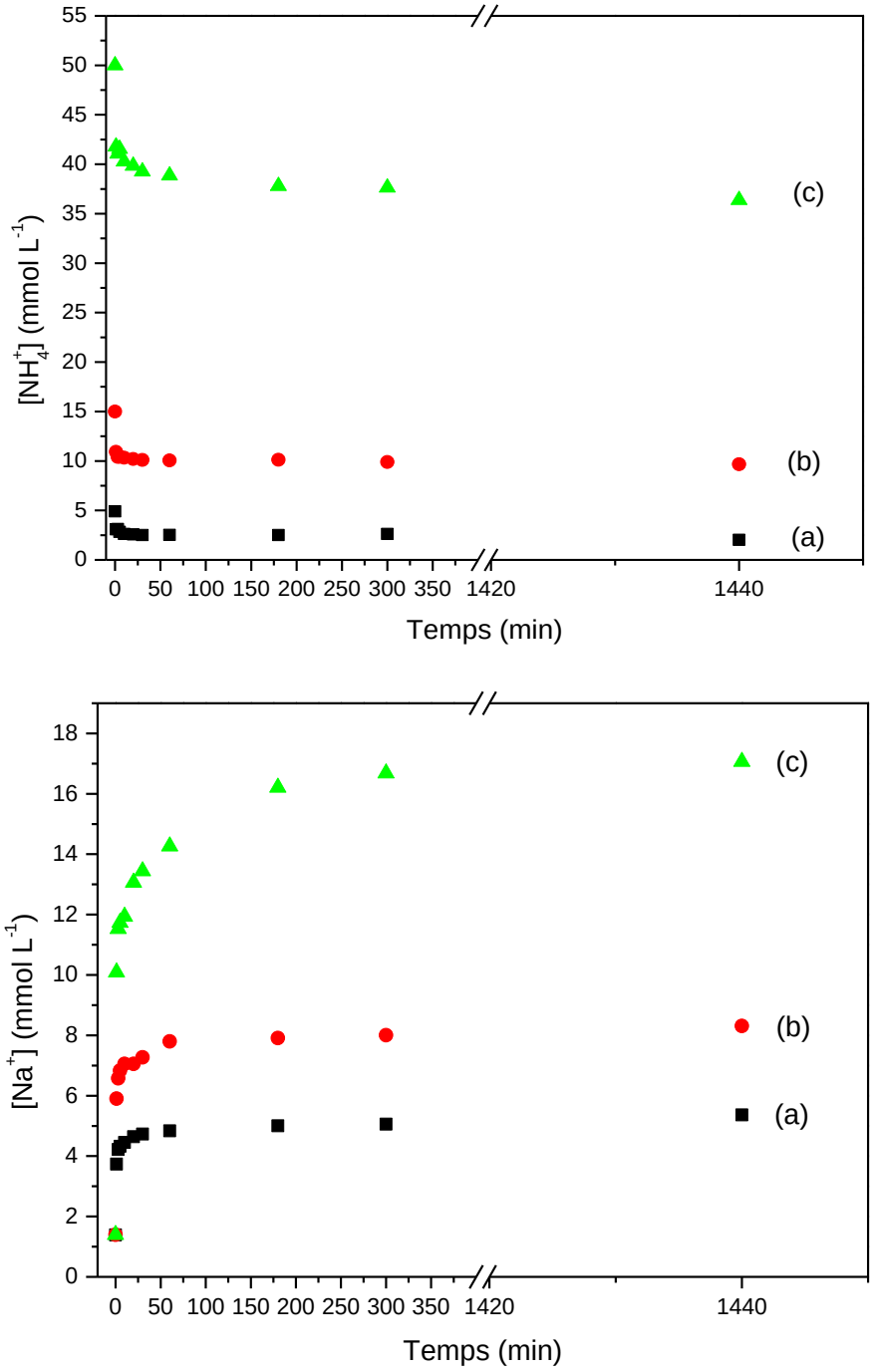


Figure 4.6 *: Suivi des concentrations en NH_4^+ et en Na^+ au cours du temps pour une concentration initiale en NH_4^+ de a) 5, b) 15 et c) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h).*

L'évolution de la concentration en sodium au cours du temps est caractérisée par une augmentation progressive jusqu'au temps de réaction de 5 h puis une stabilisation jusqu'à 24 h de réaction. La quantité de Na^+ en solution est plus importante lorsque la concentration initiale en NH_4^+ est plus grande. Les concentrations de Na^+ à l'équilibre sont de 5,40 et 17,00 mmol L^{-1} pour des concentrations initiales en NH_4^+ atteignant 5 et 50 mmol L^{-1} respectivement. Ceci est en accord avec un mécanisme d'échange ionique qui stipule que la quantité d'ammonium échangé par le sodium interfoliaire augmente avec la concentration initiale en ammonium. Dans ce cas, la quantité d'ammonium qui serait retenue par le solide augmenterait avec la concentration initiale en NH_4^+ jusqu'à un échange total. Les observations expérimentales sont en accord avec cette dernière observation.

En effet, la concentration de NH_4^+ au cours du temps diminue rapidement durant les premières minutes de réaction pour se stabiliser à partir d'une heure de réaction. Au bout de 24 h, les quantités d'ammonium qui ont disparues de la solution pour les concentrations initiales de 5, 15 et 50 mmol L^{-1} correspondent respectivement à (2,9 ± 0,2), (5,1 ± 0,6) et (13 ± 2) mmol L^{-1}. Ces quantités correspondent respectivement à 0,48, 0,93 et 2,27 mmol par gramme de birnessite initiale. La dernière valeur obtenue est presque égale à la CEC de la birnessite initiale ((2.30 ± 0.02) mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$) ce qui pourrait suggérer un échange complet du sodium interfoliaire avec l'ammonium de la solution.

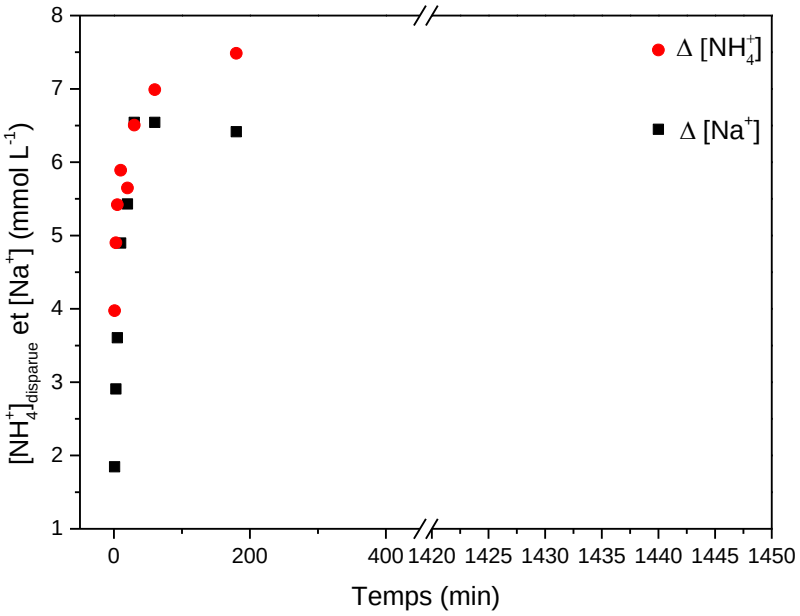
Etant donnée la présence d'un excès de sodium dû aux conditions de lavage, il n'est pas possible de vérifier si le bilan de masse entre quantités d'ammonium disparues et quantités de sodium apparues est respecté. On ne peut donc pas statuer sur la nature de l'interaction Na-birnessite/NH_4^+ et affirmer avec certitude qu'il s'agit uniquement d'un mécanisme d'échange cationique ou si d'autres réactions chimiques ont eu lieu.

Pour essayer de répondre à cette question, une expérience supplémentaire a été effectuée, en réalisant au préalable un lavage poussé de la Na-birnessite alcaline jusqu'à abaisser le pH du filtrat de 9 – 10 à 8 (13 L d'eau distillée ont été nécessaire au lavage de 2 g de birnessite !). La birnessite lavée ainsi obtenue a été séchée puis mise en suspension (6 g L^{-1}) et l'expérience précédente en présence de NH_4^+ (15 mmol L^{-1}) a été répétée. Les variations entre les concentrations initiales et celles obtenues en dosant les prélèvements effectués au cours du temps en Na^+ et en NH_4^+ sont données dans la figure 4.7.

L'écart entre les deux courbes montre que la quantité d'ammonium qui a disparu de la solution est supérieure à celle du sodium apparu en solution. En fait la quantité de sodium

apparue en solution au bout de 24 h est égale à (6,50 ± 0,01) mmol L^{-1} alors que celle d'ammonium disparue de la solution est de (7,50 ± 0,6) mmol L^{-1}.

(a)



(b)

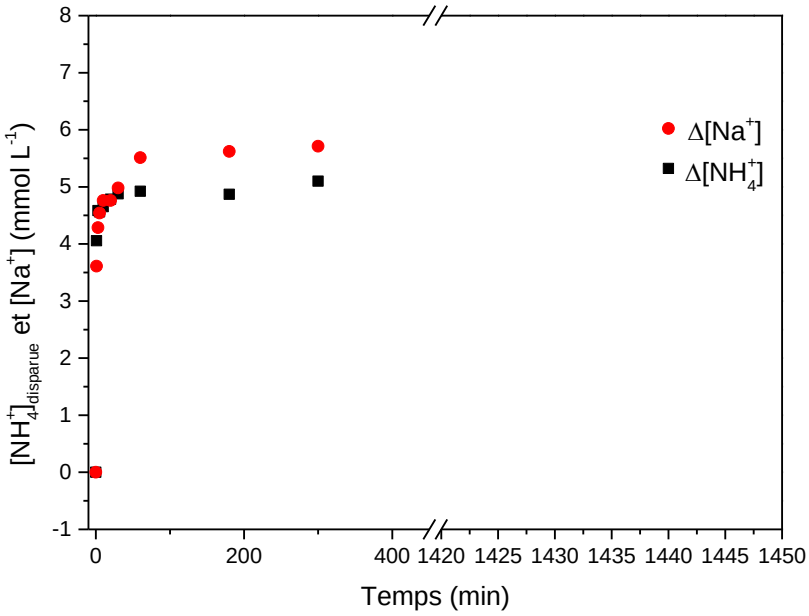


Figure 4.7 *: Evolution de la concentration de NH_4^+ disparue de la solution et de la quantité de Na^+ apparue en fonction du temps après un lavage supplémentaire de la birnessite (a) en comparaison avec l'expérience sans lavage supplémentaire (b) ($[NH_4^+]_{t=0}$ = 15 mmol L^{-1}; [Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h).*

Il est par ailleurs nécessaire de noter que, durant toutes ces réactions réalisées à pH 8, aucune trace de manganèse n'a été détectée (la limite de quantification de l'ICP pour le manganèse étant de 2 10^{-7} mol L^{-1}). De plus de très petites quantités de NO_3^- (~ 6 10^{-6} mol L^{-1}) et de NO_2^- (inférieures à la limite de quantification) ont été détectées en solution. Il est nécessaire de

noter que ces espèces sont absentes d'une suspension de Na-birnessite à pH 8 sans sulfate d'ammonium d'un côté mais également d'une solution de sulfate d'ammonium stabilisé à pH 8 (sans birnessite).

Dans cette expérience, il apparaît que le bilan de masse n'est pas respecté puisque la quantité de sodium apparue en solution est moins importante que celle de l'ammonium disparu. Ce constat suggère qu'un autre mécanisme autre que l'échange cationique se produit au cours de la réaction étudiée.

III.1.2. Caractérisations des solides

Après réaction avec NH_4^+ à des concentrations variables (5, 15 et 50 mmol L^{-1}) pendant 24h, les solides ont été filtrés, rincés, séchés à l'ambiante et soumis à une série d'analyse : DRX, FTIR, XPS, mesures de l'AOS de Mn, de la CEC et de la quantité d'azote totale contenue dans le solide.

- Analyse DRX

Les diffractogrammes des birnessites ayant réagi avec NH_4^+ (5, 15 et 50 mmol L^{-1}) sont présentés dans la figure 4.8. Dans la gamme de 2θ = 30-70°, tous les diffractogrammes sont semblables et présentent les pics caractéristiques de la birnessite triclinique.

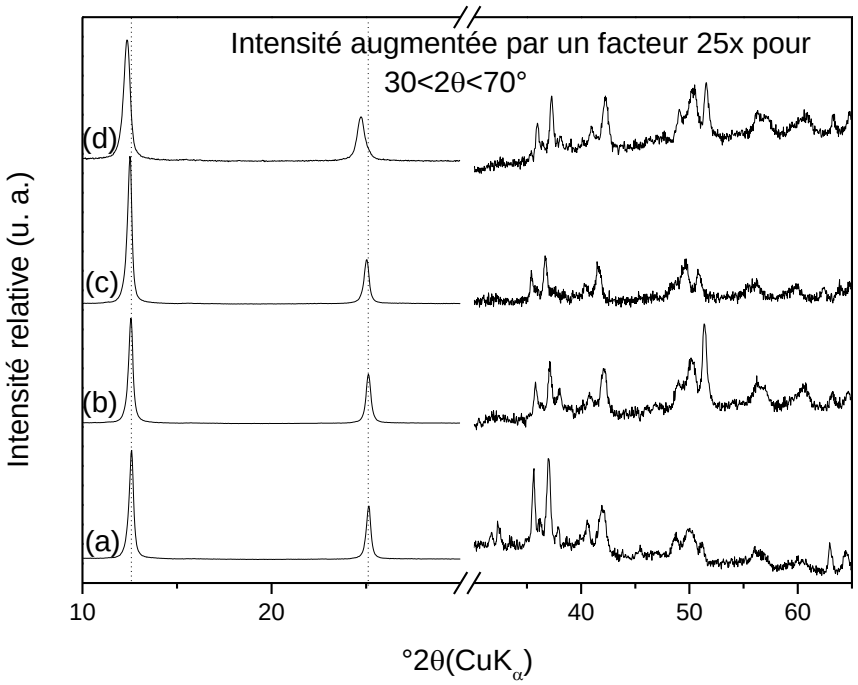


Figure 4.8 *: Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 25).*

Dans la gamme de 2θ = 10-30°, un déplacement vers les valeurs de 2θ plus faibles des réflexions basales 001 et 002 est néanmoins observé. Ce déplacement est plus prononcé lorsque la concentration en NH_4^+ initiale est plus importante (*cf.* Tableau 4.3).

Comme l'épaisseur du feuillet est supposée fixe, l'augmentation de la raie d_{001} de 7,05 Å à 7,18 Å suggère une augmentation de la distance interfoliaire après contact de la Na-birnessite avec la solution d'ammonium. Cette augmentation pourrait être le résultat de l'insertion de cations hydratés plus volumineux. En effet, l'ion NH_4^+ hydraté serait plus volumineux que Na^+ hydraté vu que la distance N–H···O est égale à 1,8 Å (Intharathep et al., 2005) alors que le rayon du sodium hydraté est de l'ordre de 1,25 Å (Yang et al., 2011).

Tableau 4.3 *: Distance entre les plans 001 et 002 des birnessites au contact de NH_4^+ à concentration variable telles que déterminées à partir des mesures DRX ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C)*

Echantillon	**d_{001} (Å)**	**d_{002} (Å)**
Na-birnessite	7,05	3,54
Na-birnessite/NH_4^+ (5 mmol L^{-1})	7,05	3,55
Na-birnessite/NH_4^+ (15 mmol L^{-1})	7,07	3,57
Na-birnessite/NH_4^+ (50 mmol L^{-1})	7,18	3,60

- Analyse FTIR

Il est tout d'abord nécessaire de pointer que, contrairement aux analyses FTIR effectuées en mode transmission (pastille KBr) sur les Na/K-birnessites dans le chapitre précédent, l'analyse des Na-birnessites échangées avec de l'ammonium a été effectuée en mode ATR (méthode détaillée dans le chapitre II « matériels et méthodes »). L'utilisation de ce mode a été préférée au mode en transmission pour lequel l'utilisation du KBr est nécessaire ce qui peut conduire à un échange entre K^+ (du KBr) et NH_4^+ (Petit et al., 1999).

Les spectres IR obtenus sur les échantillons de Na-birnessites contenant différentes quantités de NH_4^+ sont présentés sur la figure 4.9. Ces spectres présentent des bandes situées à 360, 418, 478 et 512 cm^{-1} caractéristiques de la vibration de la liaison Mn – O dans les octaèdres MnO_6 de la birnessite (Potter and Rossman, 1979b; Feng, 2005; Cui et al., 2009; Ling et al., 2017). Cependant, pour une concentration initiale en ammonium égale à 50 mmol L^{-1}, il y a disparition de la bande localisée à 360 cm^{-1} et un déplacement de la bande située à 418 cm^{-1} vers la valeur de 412 cm^{-1} (Fig. 4.9d). La disparition de la bande à 360 cm^{-1} pourrait être

assignée à une vibration liée aux cations de sodium interfoliaires. Sa disparition après réaction avec la solution la plus concentrée en ammonium confirmerait que la totalité des cations Na^+ a quitté l'espace interfoliaire.

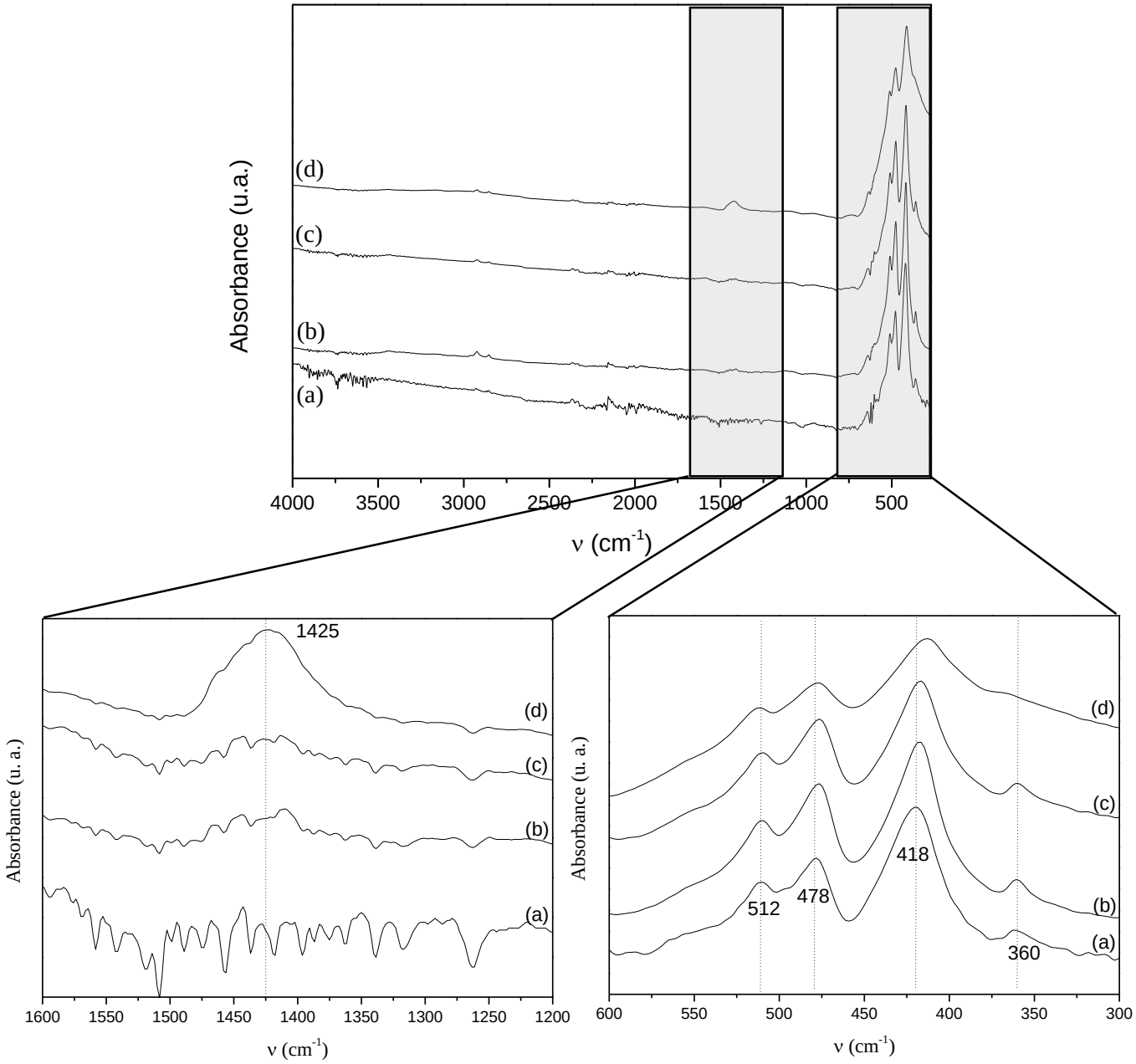


Figure 4.9 *: Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h).*

Dans la zone 1200 – 1600 cm^{-1}, la Na-birnessite de départ ne présente pas de bande d'absorption (Fig. 4.9a) et les bandes étroites observées dans cette région sont attribuables à la présence de vapeur d'eau résiduelle dans la chambre d'analyse. En revanche, après contact avec NH_4^+ pendant 24 h, il y a apparition d'une bande située à 1425 cm^{-1} attribuée aux

vibrations de l'ion NH_4^+ dans l'espace interfoliaire précédemment observée dans des argiles échangées (Pironon et al., 2003). Cette bande est située à 1400 cm^{-1} dans le sel d'ammonium de départ $(NH_4)_2SO_4$. Ainsi, l'apparition de la bande à 1425 cm^{-1} en la couplant aux résultats de la DRX, montre que les cations NH_4^+ se sont introduits dans l'espace interfoliaire.

- Analyse XPS et mesure des AOS

Les degrés d'oxydation moyens du manganèse de toutes les birnessites ayant été placées au contact de NH_4^+ (à pH = 8 et durant 24 h) ont été mesurés. Une valeur de 3,80 a été obtenue pour tous ces échantillons (Tableau 4.4). Cette valeur est supérieure à l'AOS du Mn de la Na-birnessite de départ (3,65). L'augmentation de l'AOS est synonyme de la diminution de la fraction de Mn(III) dans les feuillets de la birnessite. Cette diminution doit impérativement être accompagnée d'une diminution de la valeur absolue de la charge du feuillet et par conséquence une diminution de la capacité d'échange cationique de la birnessite.

Les propriétés de surface des birnessites après contact avec les différentes solutions de NH_4^+ ont été examinées par analyse XPS (Fig. 4.10).

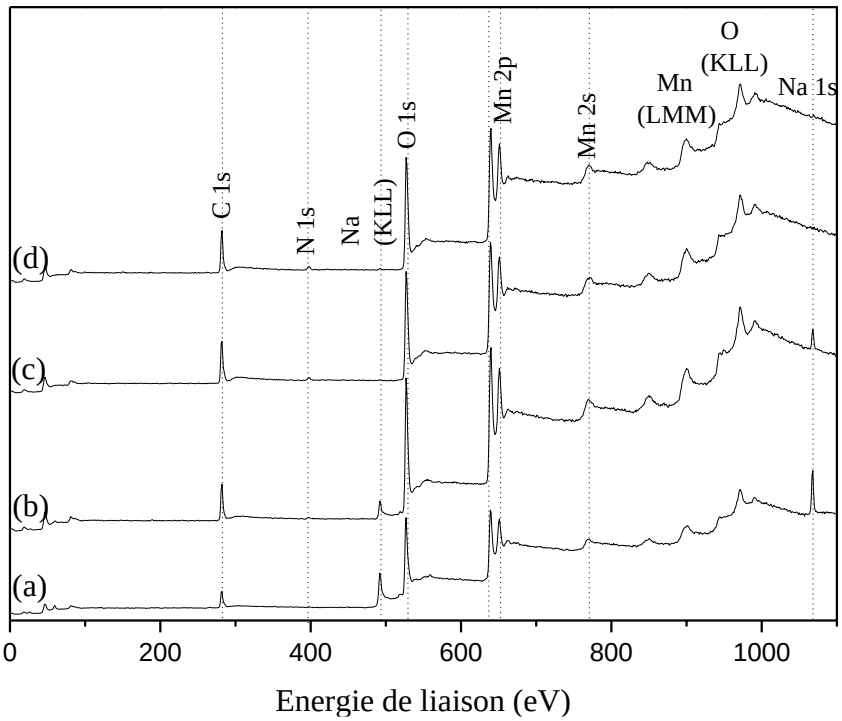


Figure 4.10 *: Spectres XPS de la Na-birnessite alcaline (a) qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de b) 5, c) 15 et d) 50 mmol L^{-1} ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, pH = 8.0 – 8.1, T = 25 °C, t = 24 h).*

Le spectre XPS sur une large gamme d'énergie de liaison obtenu pour la birnessite initiale présente les pics des photoélectrons situés à ~ 530 eV (O 1s), ~ 642 eV (Mn $2p_{3/2}$), ~ 654 eV

(Mn $2p_{1/2}$), ~ 770 eV (Mn 2s), et ~ 1071 eV (Na 1s). Après contact avec NH_4^+ (Fig. 4.10b, c et d), un pic additionnel apparaît à ~ 400 eV (N 1s) et le pic à ~ 1071 eV (Na 1s) disparaît pour des concentrations en ammonium supérieures ou égales à 15 mmol L^{-1}.

La décomposition du niveau 1s de l'azote après contact avec des concentrations croissantes en NH_4^+ (Fig. 4.11c, d et e) donne lieu à deux composantes à ~ 401 eV et ~ 399 eV ce qui suggère l'existence de deux environnements chimiques de l'azote. Le pic situé à des énergies de liaison plus importantes peut être attribué à l'ammonium interfoliaire qui est en interaction électrostatique avec les feuillets de la birnessite (Grünert et al., 1986). Cette hypothèse est appuyée par l'analyse du spectre N 1s d'une saponite qui a été échangée avec NH_4^+. En fait, la saponite est un minéral argileux de la famille des smectites de formule $(Si_{7,3}Al_{0,7})(Mg_{5,9}Fe_{0,1})O_{20}(OH)_4\ M_{0,66}^+\ nH_2O$. Dans ce type de minéraux argileux, les cations NH_4^+ s'insèrent dans la région interfoliaire et interagissent électrostatiquement avec les feuillets. Contrairement à la birnessite, la saponite échangée avec NH_4^+ ne présente qu'un seul pic situé à 401,9 eV (Fig. 4.11b). De même, le sulfate d'ammonium solide ne présente qu'un seul pic N1s à 401,5 eV (Fig. 4.11a).

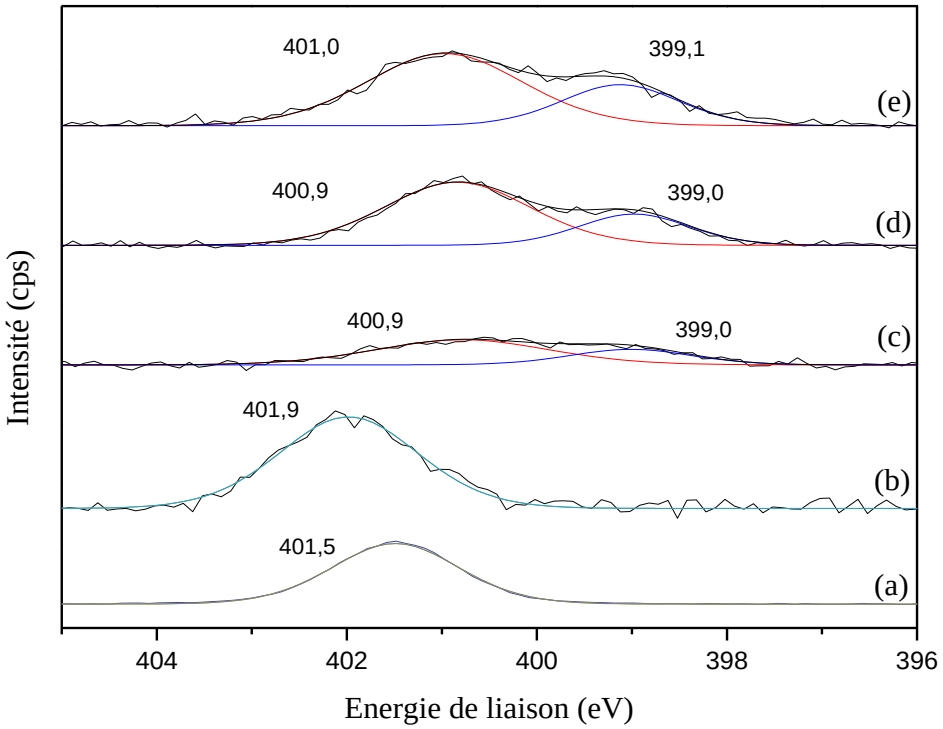


***Figure 4.11**: Spectres XPS N1s de a) $(NH_4)_2SO_4$, b) NH_4-saponite, Na-birnessite qui a réagi avec NH_4^+ à concentration de 5 (c), 15 (d) et 50 mmol L^{-1} (e) ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}; pH = 8; T = 25 °C; temps de contact = 24 h).*

Le deuxième pic à ~ 399 eV observé sur la birnessite échangée est en revanche plus difficilement assignable. D'abord, ce pic ne peut être attribué aux nitrates ou aux nitrites dont les composantes N1s se situeraient à des énergies de liaison beaucoup plus importantes (> 402 eV). Il est aussi difficile de concevoir la présence d'anions en interaction avec les feuillets qui sont eux aussi de charge négative. Par ailleurs, des études menées sur l'oxydation de l'ammoniac par des catalyseurs contenant du manganèse ont rapporté la présence d'un pic N 1s à 399 eV (Slavinskaya et al., 2004; Slavinskaya et al., 2005; Andreu et al., 2015; Chen et al., 2015). Les auteurs ont attribué ce pic à des espèces NH_3 adsorbées sur des sites $Mn^{\delta+}$ où ($2 < \delta < 3$). On peut donc faire l'hypothèse que la composante située à ~ 399 eV puisse être attribuée à des espèces de surface, similaires à celles observées dans ces travaux. Rappelons que le pH de la suspension lorsque la birnessite est dispersée dans les solutions de NH_4^+ est de 8. Le pKa du couple NH_4^+/NH_3 étant de 9,2, la présence des espèces NH_3 dans le milieu réactionnel est donc à considérer.

L'analyse quantitative extraite des mesures XPS (Tableau 4.4) montre que, lorsque la concentration initiale en NH_4^+ augmente, le ratio Na/Mn décroît alors que celui de N/Mn augmente. De plus, le rapport (Na+N)/Mn décroît indiquant que la quantité de cations interfoliaires tend à diminuer. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la distance interfoliaire observée en analyse DRX et avec l'augmentation de l'AOS du Mn. En effet, la diminution de la valeur absolue de la charge des feuillets s'accompagnant d'une diminution de la densité des cations interfoliaires induisant une interaction feuillets/cations interfoliaires amoindrie et par la suite une augmentation de l'épaisseur de l'espace interfoliaire.

***Tableau 4.4** : AOS et rapports atomiques Na/Mn, N/Mn et (Na+N)/Mn déterminé par XPS après contact avec des solutions NH_4^+ pendant 24 h à pH 8*

$[NH_4^+]_{initial}$ (mmol L^{-1})	Na/Mn	N/Mn	(Na+N)/Mn	AOS
0	0.51	0	0.51	3.65
5	0.40	0.04	0.44	3.80
15	0.04	0.06	0.10	3.80
50	0.01	0.13	0.14	3.80

III.2. Influence du pH du milieu

Dans cette partie, la réactivité de la Na-birnessite envers l'ammonium NH_4^+ est étudiée en fonction du pH. À cette fin, le pH de la suspension de Na-birnessite (6 g L^{-1}) a été stabilisée pendant 24 h à 7, 6 ou 3 avec une solution aqueuse de HCl (0,2 mol L^{-1}) puis une solution de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) préalablement stabilisée au même pH a été ajoutée et la réaction a été

suivie pendant 24 heures et comparée à la réaction réalisée sans aucun contrôle de pH (pH = 8).

III.2.1. Analyse des espèces en solution

Sur la figure 4.12 est présentée la concentration en NH_4^+ dans la solution, après 24 h de temps de contact, en fonction du pH. Aux pH 7 et 8, la quantité de NH_4^+ retenue par la birnessite est de ~ 35% de la quantité initialement présente en solution. Lorsque le pH diminue, la quantité de NH_4^+ disparue de la solution diminue. A pH faible, les cations NH_4^+ présents en solution sont en compétition avec les protons du milieu. La birnessite semble avoir une sélectivité plus importante vis-à-vis des protons en comparaison avec les ions ammonium puisqu'à pH 3 la concentration de NH_4^+ reste inchangée après contact avec la birnessite.

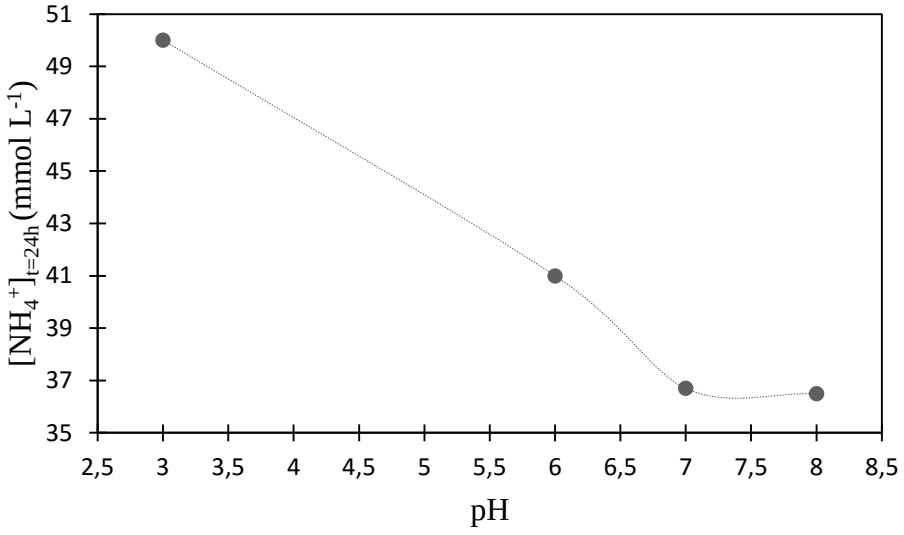


Figure 4.12 *: Concentration en NH_4^+ restant en solution à l'équilibre dans une suspension de birnessite en fonction du pH ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}; $[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; pH = 3, 6, 7 et 8 ; T= 25°C; temps de contact = 24 h).*

La quantité de manganèse a été mesurée lors de la stabilisation de la birnessite au pH désiré et puis suite à l'ajout de la solution de NH_4^+ stabilisée au préalable au même pH. Aux pH 6, 7 et 8 et avant l'ajout de la solution d'ammonium, très peu ou pas de Mn(II) a été détecté alors qu'à pH 3 une quantité non négligeable de Mn^{2+} a été mesurée (*cf.* Fig. 4.1). Après ajout de la solution de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}), et pour tous les pH étudiés, les analyses par ICP montrent que la présence de NH_4^+ ne perturbe en rien la quantité de Mn^{2+} en solution.

Après ajout de la solution de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}), la figure 4.13 montre qu'à pH 6, 7 et 8, une augmentation progressive de la quantité de Na^+ est observée au cours du temps. Cependant, à pH 3 la quantité de Na^+ en solution reste quasi inchangée. A ce pH, la non variation de la

concentration en Na^+ est en accord avec l'analyse de l'ammonium en solution dont la concentration n'a également pas varié pendant toute la durée de contact Na-birnessite/NH_4^+.

Rappelons qu'après stabilisation aux pH 7 et 8, la birnessite garde sa symétrie triclinique (Na-birnessite) alors qu'à pH 6 l'échantillon contient un mélange de birnessites triclinique (Na-birnessite) et hexagonale. Pour ces trois pH, des cations sodium interfoliaires persistent encore après stabilisation, et peuvent ainsi être échangés avec l'ammonium lorsque le solide est mis en contact avec la solution de NH_4^+. Par contre, lorsque la birnessite est stabilisée à pH 3, sa conversion totale en H-birnessite a eu lieu et tous les cations sodium ont quitté l'espace interfoliaire lors de la phase de la stabilisation. Lors de l'ajout des ions NH_4^+, les cations sodium étant déjà tous en solution, leur quantité ne va pas être influencée par la présence de l'ammonium.

Par ailleurs, aux pH 6 et 7, comme cela a été précédemment observé à pH 8, de très petites quantités de NO_3^- (~ 6 10^{-6} mol L^{-1}) et de NO_2^- (inférieures à la limite de quantification) ont été détectées en solution.

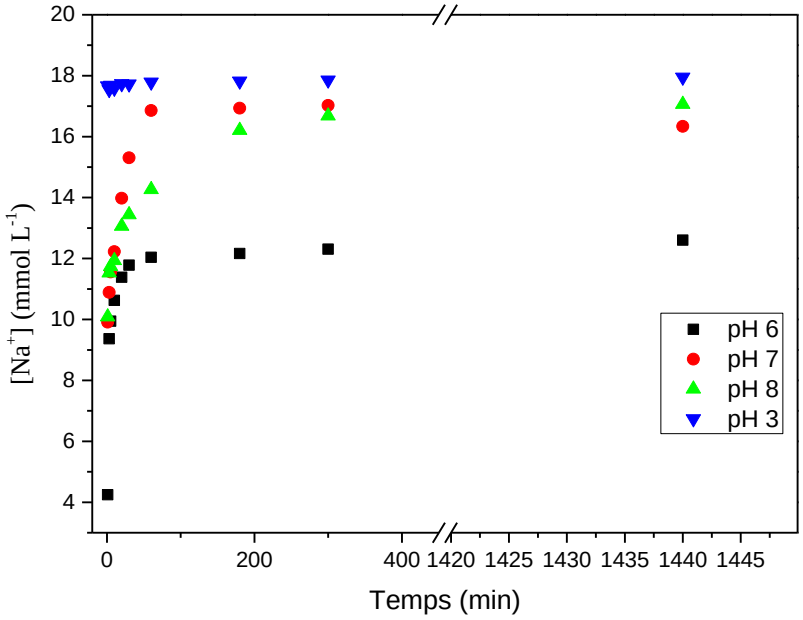


Figure 4.13 *: Suivi de la concentration en Na^+ pour des suspensions de birnessites stabilisées à pH 3, 6, 7 et 8 puis mises au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, temps de stabilisation du pH = 24 h, temps de contact avec NH_4^+ = 24 h, T = 25 °C, t = 0 correspond au moment de la mise en contact de la suspension de la birnessite avec la solution d'ammonium).*

III.2.2. Caractérisations des solides

➢ Analyse DRX

Les diffractogrammes des birnessites après réaction avec NH_4^+, pendant 24 h, à différentes valeurs de pH, sont présentés sur la figure 4.14. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en absence de NH_4^+ pour les pH 3, 7 et 8. Dans la plage de 2θ entre 30 et 70°, à pH 8, la birnessite présente les pics caractéristiques de la symétrie triclinique. La symétrie initiale a donc bien été conservée (Fig. 4.14d). À pH 7 et en présence de NH_4^+, les pics de réflexion de la symétrie triclinique de la birnessite sont prédominants. A pH 3, le diffractogramme obtenu est identique à celui obtenu en absence d'ammonium et il y a présence des pics caractéristiques de la symétrie hexagonale (Fig. 4.14a). Ce résultat confirme les hypothèses avancés plus haut concernant la non-réactivité de la H-birnessite vis-à-vis de l'ammonium (*cf.* Fig. 4.12 et 4.13).

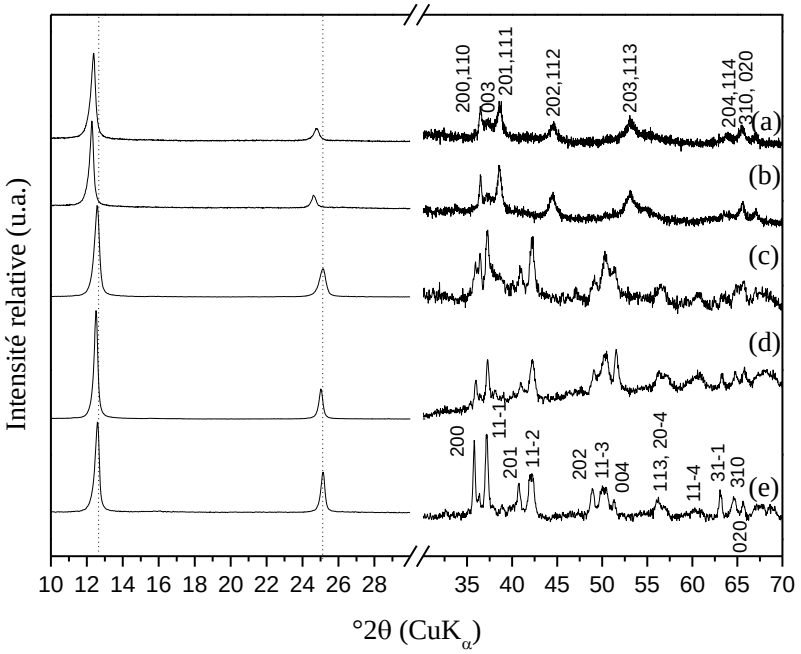


***Figure 4.14**: Diffractogrammes des birnessites ayant réagi avec NH_4^+ après ajustement du pH à a) 3, b) 6, c) 7 et d) 8 en comparaison avec celui de la Na-birnessite de triclinique (e) ($[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; [Na-Bir]= 6 g L^{-1}; T = 25 °C; t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 25).*

En revanche, à pH 6, (Fig. 4.14b), le diffractogramme obtenu présente des pics de diffraction assignables uniquement à la symétrie hexagonale. Ce résultat est à comparer à celui obtenu en absence d'ammonium où le diffractogramme de la birnessite maintenue à pH 6 pendant 24 h présente les pics de diffraction des deux symétries (hexagonale et triclinique). Il semblerait donc que le contact avec NH_4^+ ait favorisé la transformation structurale complète vers une forme hexagonale. Dans la gamme de 2θ entre 10 et 30°, des décalages vers des valeurs 2θ

plus faibles ont été observés entre la birnessite triclinique initiale et celles ayant réagi avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) à différentes valeurs de pH. Le décalage semble être plus important lorsque le pH diminue, comme cela a été observé en l'absence d'ammonium (*cf.* Fig 4.2).

- Analyse FTIR

Les spectres IR des birnessites après réaction avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1} pendant 24 h), à différentes valeurs de pH, sont présentés (figure 4.15).

Dans la zone 700 – 200 cm^{-1} : la birnessite maintenue à pH 8 en présence d'ammonium (Fig. 4.15d) présente des bandes semblables (situées à 245, 358, 416, 478, 513 cm^{-1}) à celles obtenues en absence d'ammonium (Fig. 4.3c).

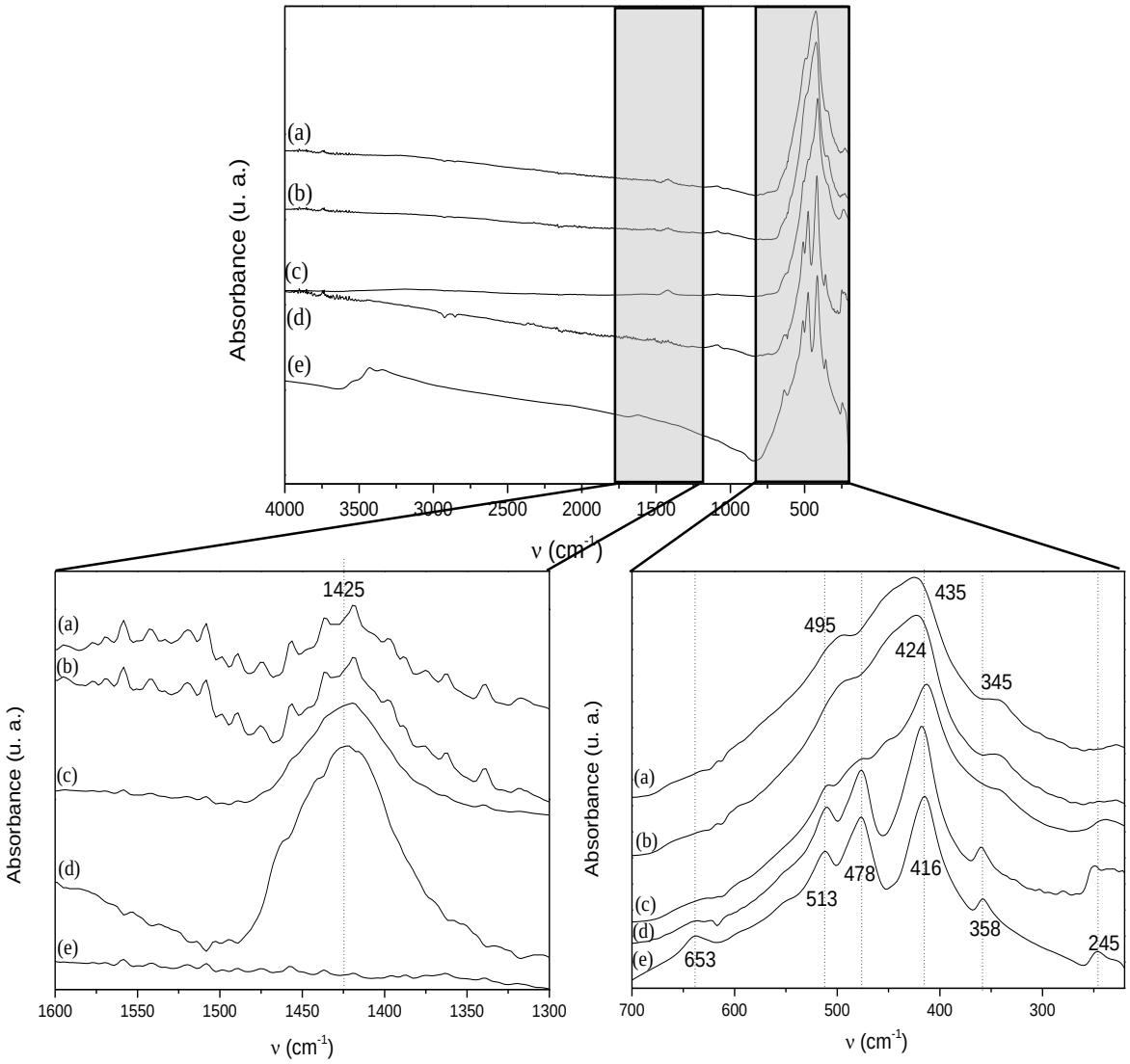


Figure 4.15 *: Spectres FTIR-ATR des birnessites ayant réagi avec NH_4^+ après ajustement du pH à a) 3, b) 6, c) 7 et d) 8 en comparaison avec la Na-birnessite de départ (e) ($[NH_4^+]_{t=0}$= 50 mmol L^{-1}; [Na-Bir]= 6 g L^{-1}; T = 25 °C; t = 24 h).*

Un léger épaulement est également observé à 653 cm^{-1}, alors qu'il est localisé 636 cm^{-1} (*cf.* Fig 4.3c) dans le cas où l'échantillon est maintenu au même pH en absence d'ammonium. Ces bandes sont attribuables aux vibrations de la liaison Mn – O dans les octaèdres MnO_6 constituant la birnessite (Potter and Rossman, 1979b; Feng, 2005; Cui et al., 2009; Ling et al., 2017). A partir du pH 7, les bandes caractéristiques de la structure triclinique commencent à disparaître. A pH 7, le spectre IR ne présente plus qu'une bande à 416 cm^{-1} et trois épaulements à 345, 478 et 513 cm^{-1} (Fig. 4.15c). A pH 6, le spectre n'est plus caractérisé que par la présence d'une bande large située à 424 cm^{-1} et de deux épaulements à 345 et 495 cm^{-1} (Fig. 4.15b). La bande large est légèrement décalée en comparaison avec l'échantillon à pH 3 (Fig.4.15a) où la bande caractéristique de la symétrie hexagonale située à 435 cm^{-1} en plus des deux épaulements larges à 345 et 495 cm^{-1} (Ling et al., 2017). En comparaison avec les birnessites maintenues aux mêmes pH en absence d'ammonium, les résultats obtenus sont semblables excepté pour le pH 7. En fait, à ce pH en présence d'ammonium, des transformations structurales commencent à être initiées et les bandes de la symétrie triclinique commencent à se déformer. Ce changement n'a pas été détecté par DRX indiquant que la spectroscopie FTIR est plus sensible pour détecter les débuts de transformation triclinique/hexagonale. Par contre, en absence d'ammonium, aucune transformation de la symétrie n'a été observée à ce pH (Fig. 4.3c).

Dans la zone 1600 – 1300 cm^{-1}, au contact de NH_4^+ et indépendamment du pH du milieu, une bande apparait à 1425 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de NH_4^+ précédemment observée dans des argiles échangées (Pironon et al., 2003). Cette bande est d'autant plus intense que le milieu est alcalin. Cependant, la présence de cette bande au pH 3 malgré le maintien de la même concentration en ammonium mis en évidence par l'analyse des espèces en solution (*cf.* Fig. 4.12) semble indiquer, que cette bande correspond également aux cations NH_4^+ en faible interaction avec la surface. Cette bande peut être due aux conditions de lavage insuffisantes effectué après la séparation solide/liquide.

III.3. Influence de la température

III.3.1. Etude préliminaire

L'étude préliminaire de la stabilité d'une suspension de birnessite a été réalisée en fonction de la température. A cet effet, une suspension de Na-birnessite alcaline (6 g L^{-1}) a été chauffée à 35, 45 et 55°C pendant 24 h. En fin de réaction, le solide a été récupéré par filtration, séché et analysé par DRX et spectroscopie FTIR et le surnageant a été analysé par ICP.

Les diffractogrammes des birnessites maintenues à différentes températures sont donnés (figure 4.16). Tous les diffractogrammes présentent les pics caractéristiques de la symétrie triclinique (Fig. 4.16a, b et c) avec la présence de deux pics principaux à 7,10 et 3,56 Å correspondant aux distances basales 001 et 002 respectivement et une série de pics de diffraction dans la zone de 2θ = 30 – 65° qui se différentient clairement de ceux caractérisant la symétrie hexagonale (Fig. 4.16d).

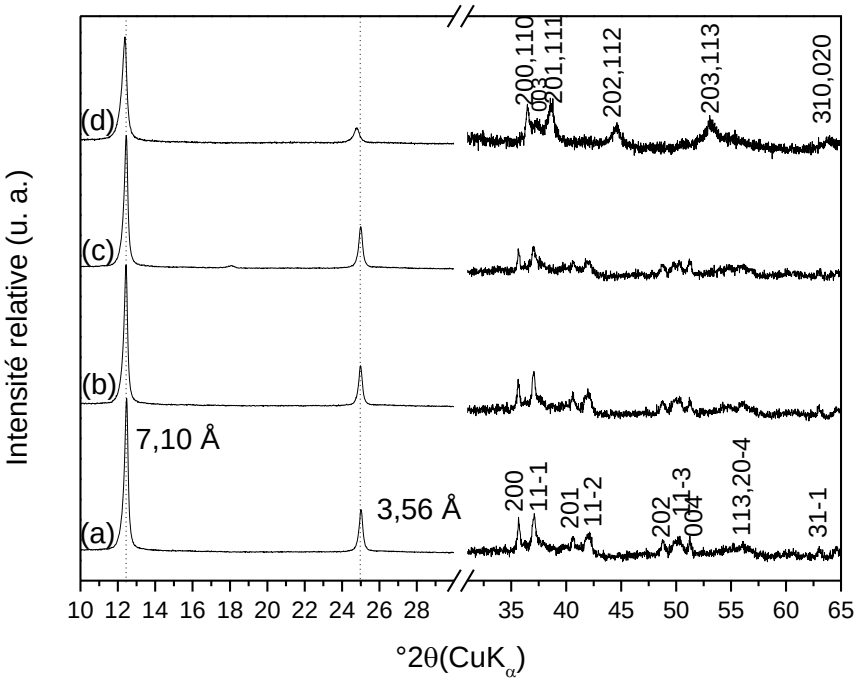


Figure 4.16 *: Diffractogrammes des Na-birnessites tricliniques maintenues à a) 35°C, b) 45°C et c) 55°C en comparaison avec d) la birnessite hexagonale ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, t= 24 h, pH = 10,0 -10,1).*

L'analyse par spectroscopie infra-rouge en mode transmission de ces mêmes échantillons (Fig. 4.17) met également en évidence la conservation de la symétrie triclinique avec la présence de bandes de vibration situées à 245, 358, 416, 478, 512 cm^{-1} et un épaulement à 636 cm^{-1}. Néanmoins, des bandes supplémentaires situées à 595 et 1085 cm^{-1} apparaissent pour les températures de 45 et de 55°C. Selon la bibliographie, ces bandes sont associées aux vibrations de la liaison O – H en interaction avec les cations Mn(III) dans la structure de la manganite (γ-MnOOH) (Kohler et al., 1997; Kirillov et al., 2009). La faible intensité de ces bandes ainsi que l'absence de pics de diffraction relatifs à cette phase sur le diffractogramme de ces échantillons suggèrent que la manganite est présente à l'état d'impureté.

L'analyse des espèces en solution (Tableau 4.5) révèle que des quantités de sodium et de manganèse sont libérées en solution et que ces dernières sont d'autant plus importantes que la température est élevée. Cependant, à 35°C, le manganèse n'est pas détecté en solution.

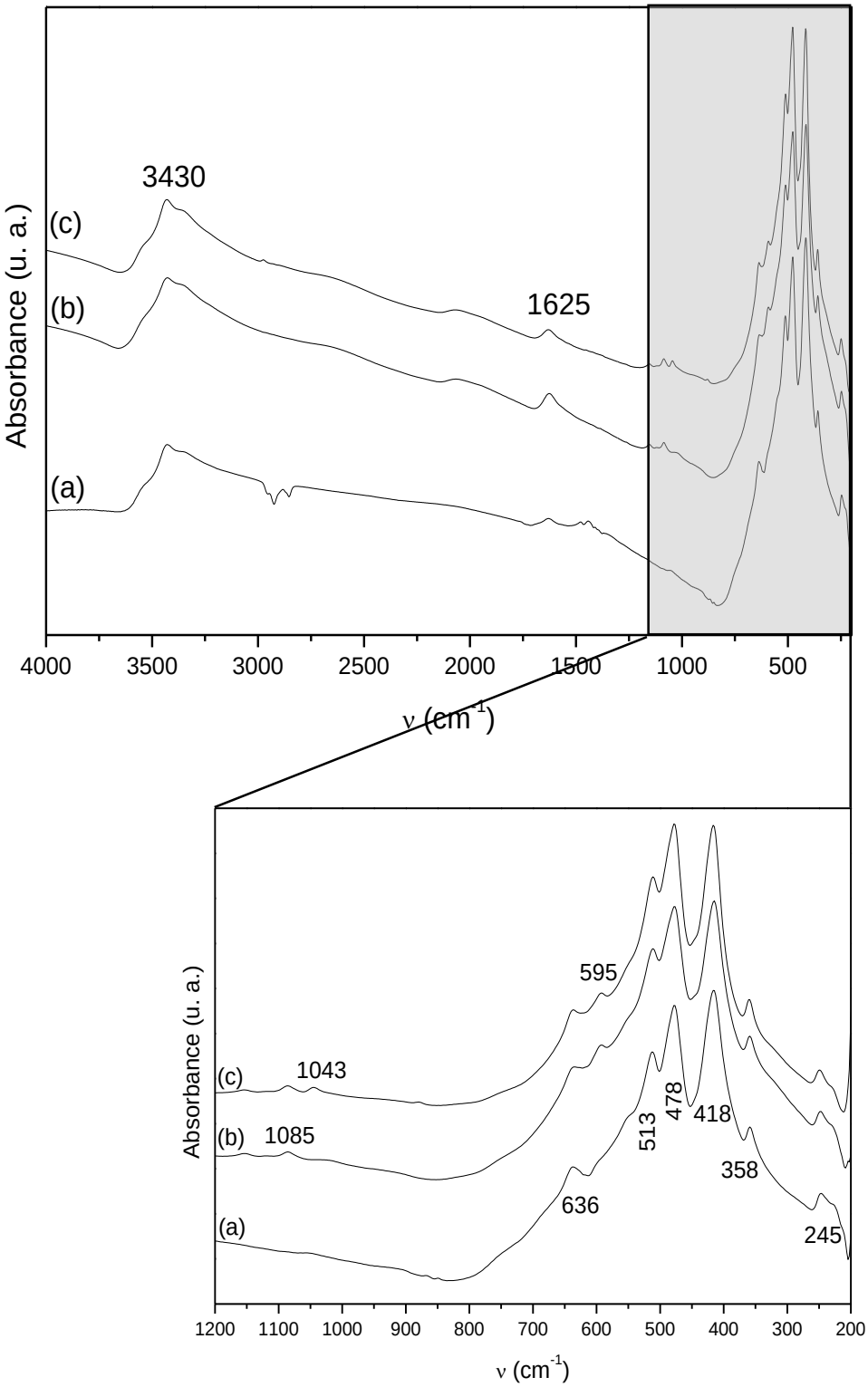


***Figure 4.17**: Spectres FTIR-ATR des Na-birnessites tricliniques maintenues à a) 35°C, b) 45°C et c) 55°C ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, t= 24 h, pH = 10,0 -10,1).*

Les caractérisations de solide (DRX et FTIR) révèlent que l'augmentation de la température n'influence pas la symétrie de la birnessite obtenue. En revanche, le passage de quantités de manganèse et de sodium en solution pourrait indiquer la solubilisation d'une partie de la birnessite. Cette hypothèse est supportée par l'analyse FTIR qui dévoile l'apparition de bandes d'adsorption associées à MnOOH à 45 et 55°C. En effet, ces bandes peuvent être le résultat de la solubilisation d'une partie du manganèse qui passe en solution puis précipite sous forme de manganite.

Tableau 4.5 : *Concentration en sodium et manganèse après 24 h dans une suspension de birnessite à 35, 45 et 55°C.*

Température (°C)	**$[Na^+]_{24h}$(mmol L^{-1})**	**$[Mn^{2+}]_{24h}$ (mmol L^{-1})**
25	1.20	0
35	1.11	0
45	2.41	0.14
55	4.13	0.37

III.3.2. Etude de la réactivité de la Na-birnessite vis-à-vis de l'ammonium en fonction de la température

Cette partie a pour but de déterminer l'influence qu'est susceptible d'avoir la température sur la réactivité du système Na-birnessite/NH_4^+. A cet effet, de la Na-birnessite alcaline (6 g L^{-1}) a été mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) pour des températures de 35, 45 et 55°C. Comme précédemment, le suivi réactionnel a été assuré par le dosage des espèces en solution au cours du temps et par la caractérisation des solides au bout de 24 h de réaction.

- Suivi des espèces en solution

Le suivi des concentrations en Na^+ et en NH_4^+ au cours du temps est donné sur la figure 4.18. Indépendamment de la température du milieu, la tendance suivie par les concentrations en sodium et en ammonium au cours du temps est la même : une diminution de la concentration de NH_4^+ est observée de manière concomitante à une augmentation de celle de Na^+ au cours du temps. Mais, lorsque la température du milieu augmente, il y a légèrement moins d'ammonium qui réagit avec la birnessite. En effet, la quantité restante à 55°C est de l'ordre de ~ 39 mmol L^{-1} contre ~ 36,5 mmol L^{-1} à 25 °C.

La tendance inverse est observée pour la concentration en sodium où il y a plus de sodium apparu en solution à 25 °C (~ 17,5 mmol L^{-1}) qu'à 55 °C (~ 10,5 mmol L^{-1}). En comparant les quantités de sodium apparues et d'ammonium disparues (Tableau 4.6), un excès de la

variation de la concentration en sodium est mesuré. Cet excès est plus prononcé à température ambiante qu'à 55°C.

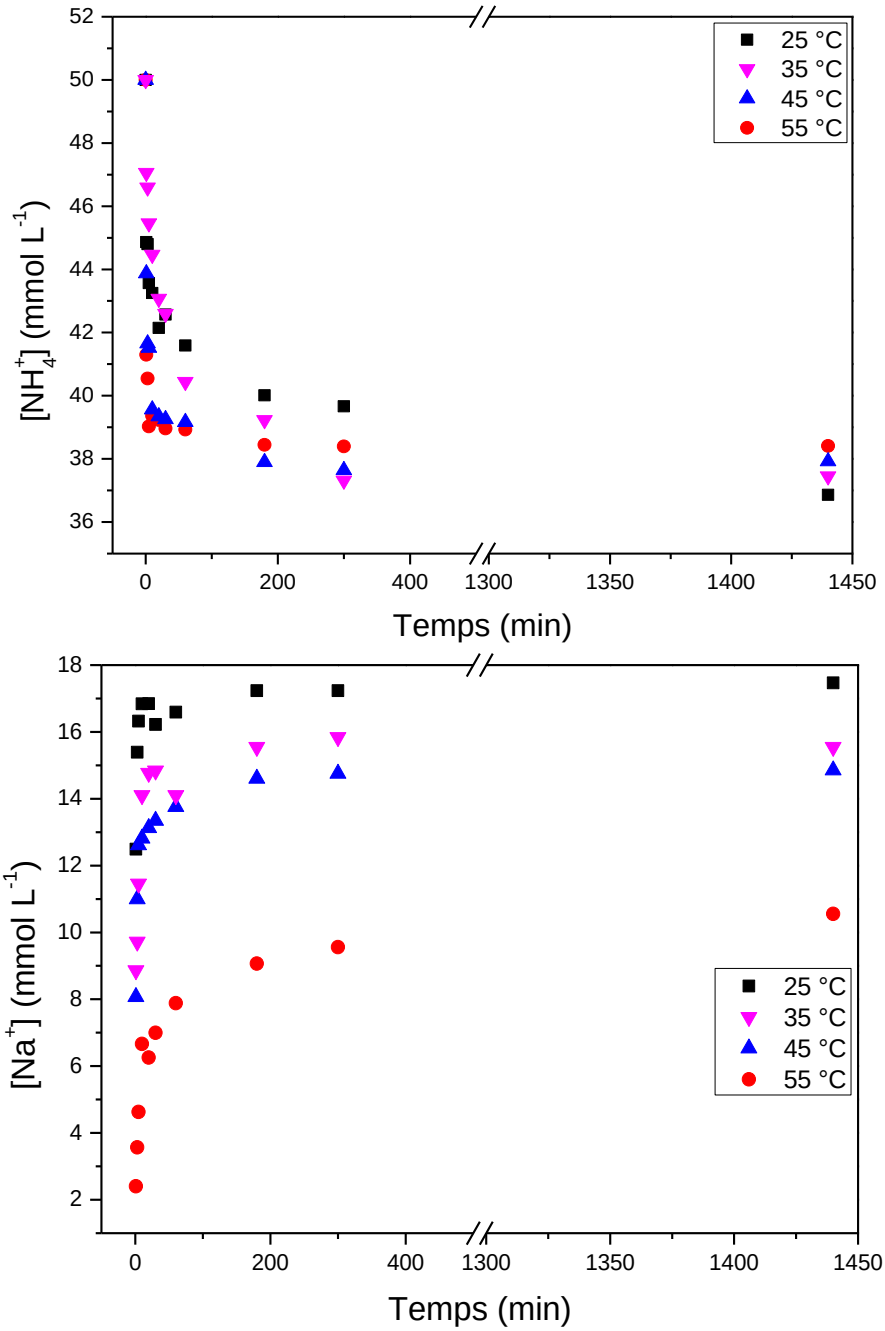


Figure 4.18 *: Evolution des concentrations en $[NH_4^+]$ et en $[Na^+]$ en fonction du temps à 25, 35, 45 et 55°C ; ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; $[NH_4^+]_i$ = 50 mM ; pH 7.9-7.7, t = 24 h).*

Il est par ailleurs nécessaire de pointer que, pendant toutes ces réactions, il n'y a pas eu de Mn(II) détecté en solution par analyse ICP et que de faibles quantités de NO_3^- (~ 0.02 mmol L^{-1}) et de NO_2^- (< à la limite de quantification) ont été détectées par chromatographie ionique.

Tableau 4.6 *: Variation des concentrations en sodium et en ammonium dans la solution à différentes températures en 24 h*

Température (°C)	Δ [NH_4^+] (mmol L^{-1})	Δ [Na^+] (mmol L^{-1})
25	-13,3	16,1
35	-12,6	15,5
45	-12,1	14,9
55	-11,6	10,6

- Caractérisation de solide : DRX et FTIR

Les diffractogrammes des solides, après 24 h de contact avec NH_4^+ (50 mmol L-1) à différentes températures sont donnés dans la figure 4.19.

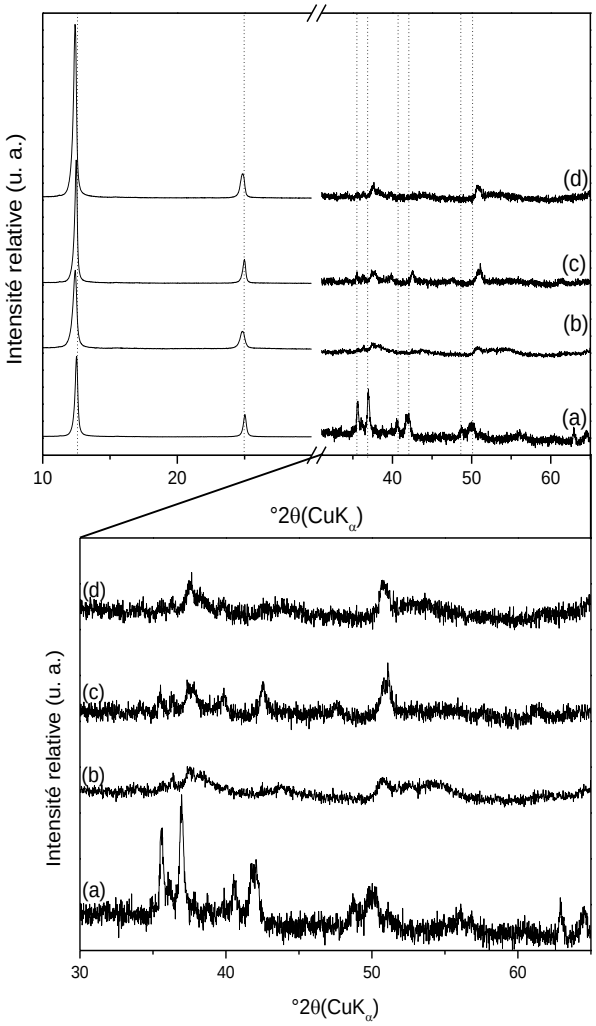


Figure 4.19 *: Diffractogrammes des birnessites ayant réagies avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) à a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C et d) 55°C. ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; $[NH_4^+]_i$ = 50 mM ; pH 7.9-7.7, t = 24 h, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 10).*

Les spectres infra-rouge (Fig. 4.20) fournissent en revanche des informations plus précises quant à la symétrie des produits obtenus.

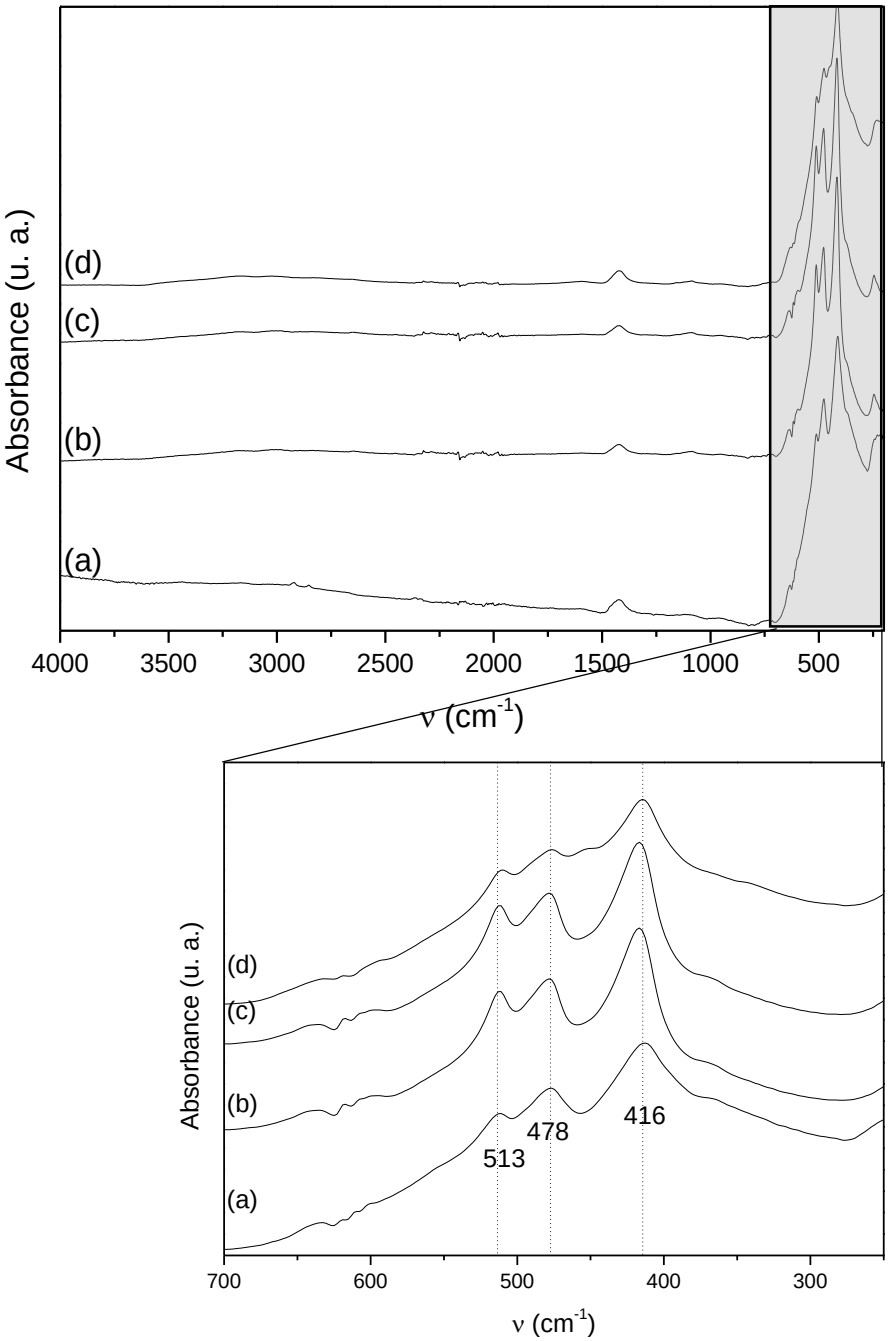


Figure 4.20 *: Spectres FTIR-ATR des birnessites ayant réagies avec NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) à a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C et d) 55°C. ([Na-Bir] = 6 g L^{-1} ; $[NH_4^+]_i$ = 50 mM ; pH 7,9-7,7, t = 24 h).*

En effet, indépendamment de la température du milieu, tous les spectres sont caractérisés par la présence de bandes vibrationnelles situées à 416, 478 et 513 cm^{-1} caractéristiques de la symétrie triclinique (Julien et al., 2004; Ling et al., 2017). On notera néanmoins un

élargissement de ces bandes lorsque la température augmente avec apparition d'une bande de faible intensité à 450 cm^{-1} pour l'échantillon traité à 55°C (Fig. 4.20d). Ce comportement n'a pas été observé en absence d'ammonium (Fig. 4.17). Les observations par DRX et infrarouge montrent que la réactivité de la birnessite triclinique vis-à-vis de NH_4^+ est liée à la température du milieu. Cette réactivité n'est pas évidente à spécifier en se basant sur les diffractogrammes et les spectres infrarouges. La transformation structurale observée à plus haute température durant 24 h de contact semble ne pas avoir lieu lorsque la birnessite est traitée durant la même période à température ambiante (25°C). Si ces transformations sont liées à des contraintes cinétiques, et que la réaction a été accélérée à haute température, ce même changement devrait se manifester pour des temps de réaction plus long à la température ambiante. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de caractériser la birnessite après de plus longue période de contact, avec la solution d'ammonium à pH alcalin et à 25°C.

III.4. Effet à long terme

III.4.1. Caractérisation par DRX et FTIR

Des temps de contact plus longs ont été examinés pour les birnessites ayant été mises au contact avec NH_4^+ (5, 15 et 50 mmol L^{-1}) à température ambiante et à pH 8,0 – 8,1. Les diffractogrammes des produits obtenus après 4 semaines de contact avec NH_4^+ (5, 15 et 50 mmol L^{-1}) sont donnés sur la figure 4.21.

Dans la gamme de 2θ = 10 – 30° et indépendamment de la concentration initiale en ammonium, les diffractogrammes sont semblables et sont caractérisés par la présence de deux pics à ~ 7.10 et 3.56 Å correspondant aux réflexions basales 001 et 002 respectivement. Les deux pics principaux de la birnessite ayant été au contact de la solution la plus concentrée en NH_4^+ sont légèrement déplacés vers des valeurs de 2θ plus petites, comme il a déjà été observé à des temps de réaction courts (24 h, *cf.* Fig. 4.8). Dans la gamme de 2θ = 30 – 65°, il est possible de différentier une birnessite de symétrie triclinique d'une birnessite de symétrie hexagonale car elles présentent des pics de diffraction dont les positions angulaires sont différentes. Dans cette zone, pour les concentrations initiales égales à 5 et 15 mmol L^{-1} (Fig 4.21b et c), les diffractogrammes des produits obtenus conservent les pics caractéristiques de la symétrie triclinique (Fig. 4.21a). En revanche, pour $[NH_4^+]_i$= 50 mmol L^{-1}, les pics de diffraction de la symétrie triclinique ont disparu pour laisser place à ceux de la forme hexagonale.

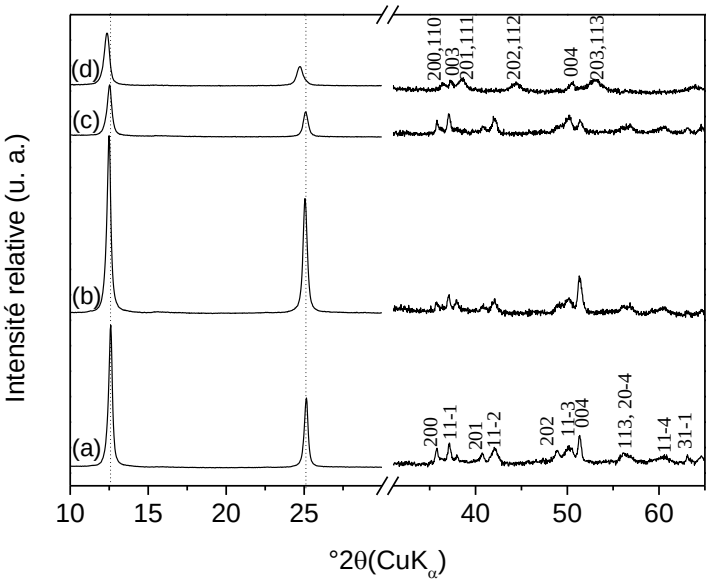


Figure 4.21 *: Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline (a) après contact de NH_4^+ à concentration égale à 5 (b), 15 (c) et 50 mmol L^{-1} (d) pendant une durée de 4 semaines. ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25 °C, pH = 8.0 – 8.1, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 10).*

Afin d'examiner de plus près les changements ayant lieu au cours du temps pour la concentration en ammonium initiale de 50 mmol L^{-1}, les solides récupérés à partir de la première semaine de réaction et avec une semaine d'intervalle jusqu'à la 4ème semaine ont également été caractérisés par DRX.

Les diffractogrammes des produits obtenus (Fig. 4.22) montrent que les pics caractéristiques de la symétrie triclinique disparaissent à partir de la deuxième semaine de réaction pour laisser place à ceux de la symétrie hexagonale qui sont conservés jusqu'à 4 semaines de réaction. Ce résultat ainsi que l'augmentation de l'AOS de Mn déjà observée au bout de 24 h de réaction suggèrent qu'une réaction chimique a lieu entre la Na-birnessite et l'ammonium et que l'interaction n'est pas uniquement basée sur un mécanisme d'échange cationique, comme précédemment admis (Al-Attar and Dyer, 2007; Cheng et al., 2016).

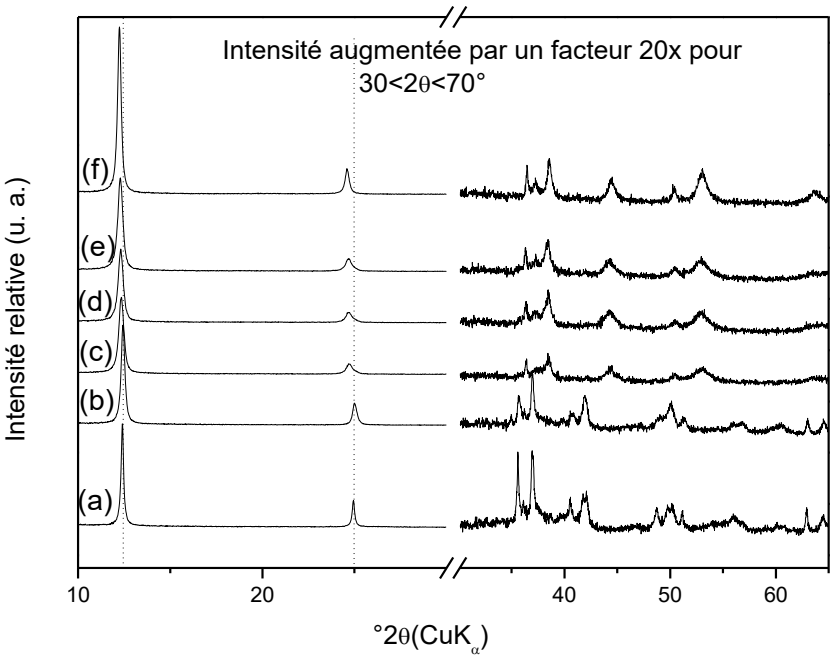


Figure 4.22 *: Diffractogrammes de la Na-birnessite alcaline maintenue à pH 8 (a) et mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) pendant 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 (e) semaines en comparaison avec la birnessite hexagonale (f) ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, pH = 8,0 – 8,1, dans la zone 30-70° le signal a été dilaté par un facteur 20).*

Afin de confirmer le changement de symétrie observé par DRX pour la Na-birnessite mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}), ces mêmes solides ont été soumis à une analyse par FTIR. Les spectres des produits obtenus montrent que la birnessite (Fig. 4.23a) conserve les bandes caractéristiques de la symétrie triclinique situées à 360, 418, 476 et 513 cm^{-1} pendant la première semaine de réaction (Fig. 4.23b). A partir de la deuxième semaine et jusqu'à la troisième (Fig. 4.23c et d), des changements sont perceptibles dans les spectres FTIR des produits correspondants qui ne présentent plus qu'une bande à 416 cm^{-1} avec un épaulement large à ~ 500 cm^{-1}. Enfin, au bout de 4 semaines de réaction, le spectre ne présente plus qu'une bande large à 440 cm^{-1} et un épaulement à 495 cm^{-1} caractéristiques de la symétrie hexagonale de la birnessite (Julien et al., 2004; Ling et al., 2017).

Ainsi, le résultat fourni par l'analyse FTIR confirme celui obtenu par analyse DRX. Lors de la mise en contact de la Na-birnessite triclinique avec une solution d'ammonium (50 mmol L^{-1}) à pH = 8, une conversion de symétrie vers la forme hexagonale est visible à partir de la deuxième semaine de contact et est maintenue jusqu'à 4 semaines suggérant une réaction de nature chimique entre la Na-birnessite et l'ammonium.

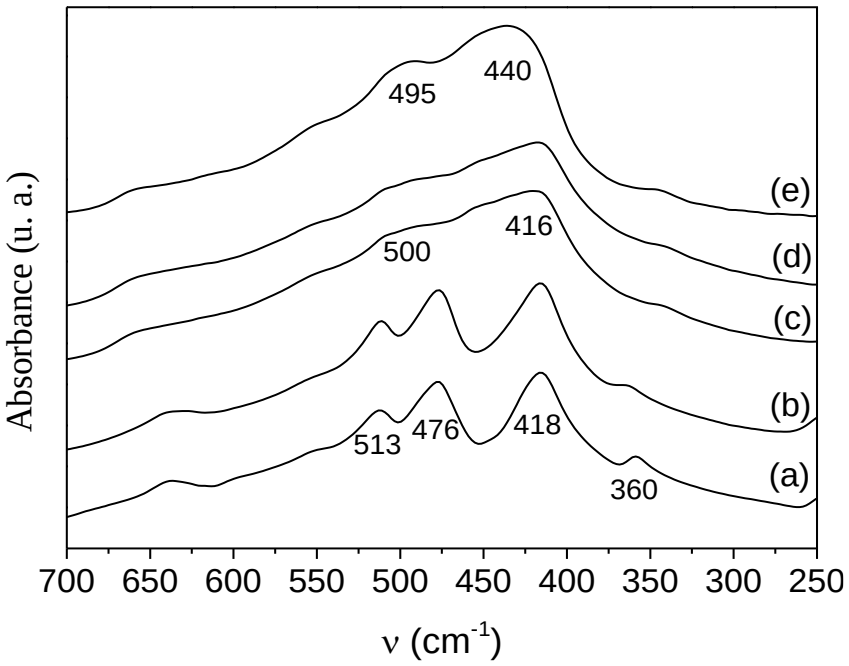


Figure 4.23 *: Spectres FTIR-ATR de la Na-birnessite alcaline (a) mise au contact de NH_4^+ (50 mmol L^{-1}) pendant 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 (e) semaines ([Na-bir] = 6 g L^{-1}, T = 25°C, pH = 8,0 – 8,1).*

III.4.2. Analyse chimique des solides

- Mesures d'AOS et de CEC

Comme précisé dans le paragraphe II.2.3, les birnessites après contact pendant 24 h avec des concentrations différentes en NH_4^+ subissent une augmentation de la valeur du degré d'oxydation moyen du manganèse de 3,65 à 3,80. Au bout de 4 semaines de réaction, cette valeur est conservée (*cf.* Tableau 4.4).

Les capacités d'échange cationiques des birnessites après contact pendant 4 semaines avec des solutions d'ammonium sont données dans le Tableau 4.7. On notera, qu'indépendamment de la concentration initiale en ammonium, toutes les birnessites présentent des CEC moins importantes que la valeur initiale (2,30 ± 0,02) mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$. Cependant, plus la concentration initiale en ammonium est importante, plus la valeur de la CEC obtenue est faible. La birnessite placée au contact d'une solution d'ammonium à concentration de 50 mmol L^{-1} présente en effet une CEC de 1,10 mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$ alors que celle mise au contact de 5 mmol L^{-1} de NH_4^+ présente une CEC de 1,88 mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$ contre une valeur initiale de 2,3 mmol $g^{-1}_{Na\text{-}bir}$.

***Tableau 4.7**: Evolution des CEC des birnessites après contact avec NH_4^+ à concentration de 5, 15 et 50 mmol L^{-1} pendant 4 semaines*

Concentration initiale NH_4^+ (mmol L^{-1})	**CEC (mmol g^{-1})**
0	2,30
5	1,88
15	2,09
50	1,10

En fait, l'augmentation de la valeur de l'AOS suggère qu'il y a moins de Mn(III) dans le feuillet. De même, la diminution de la valeur de la CEC suggère qu'il y a moins de cations interfoliaires pour contre balancer le déficit de charge du feuillet qui est directement relié à la quantité de Mn(III) foliaire. Ces deux résultats sont également en accord avec l'augmentation de la distance interfoliaire observée en DRX. En effet, la diminution de la quantité de cations interfoliaires engendre directement moins d'interactions électrostatiques des feuillets entre eux ce qui induit l'expansion de l'espace interfoliaire.

- Mesure de la quantité d'azote totale : cas de $[NH_4^+]_i$ = 50 mmol L^{-1}

Dans le cas d'une concentration initiale en ammonium de 50 mmol L^{-1}, le changement de symétrie observé par analyses DRX et FTIR associé à l'augmentation de l'AOS du manganèse et à la diminution de la CEC suggèrent qu'une réaction chimique s'est produite entre la birnessite et l'ammonium. L'analyse des espèces en solutions montre qu'il y a diminution de la concentration d'ammonium avec augmentation de celle du sodium en solution. Il y a également de faibles quantités de nitrates et de nitrites et la présence de manganèse n'a pu être mise en évidence. Si une réaction chimique a lieu, qu'adviendrait-il de l'ammonium disparu de la solution ? La mesure de la quantité totale d'azote contenue dans la birnessite après 24 h de contact vise à répondre à cette interrogation.

A cet effet, une expérience additionnelle a été réalisée, dans les mêmes conditions que précédemment : [Na-Bir] = 6 g L^{-1}, $[NH_4^+]_i$= 50 mmol L^{-1} et à pH = 8,0 – 8,1, en mesurant à la fois la quantité d'ammonium disparue, les nitrates/nitrites, la présence éventuelle de manganèse et l'azote total contenu dans le solide au bout de 24 h de réaction. Les résultats portés dans le Tableau 4.8 montrent que la quantité d'azote totale contenue dans la birnessite est en défaut de ~ 50 % par rapport à la quantité d'ammonium ayant disparue de la solution. Cette expérience appuie, encore une fois, la thèse d'une réaction chimique se produisant entre la birnessite et l'ammonium et non un échange cationique simple.

Tableau 4.8 *: Quantités d'ammonium disparues de la solution et quantités d'azote contenues dans le solide ([Na-Bir] = 6 g L^{-1}, $[NH_4^+]_i$= 50 mmol L^{-1} et à pH = 8.0 – 8.1 ; t= 24h ; T= 25 °C)*

$[NH_4^+]_i$ (mmol L^{-1})	$[NH_4^+]_{24h}$ (mmol L^{-1})	$[NH_4^+]_{disparue}$ (mmol L^{-1})	$[NH_4^+]_{théoriquement\ retenu}$ (mmol g^{-1})	Quantité d'azote totale mesurée dans le solide (mmol g^{-1})
50	36,5	13,5	2,2	1,1

IV. Interprétation générale et discussion

Il a été démontré qu'une Na-birnessite triclinique maintenue à pH 2 – 5 subit une conversion de symétrie vers la forme hexagonale. Ce changement est le résultat de l'échange du sodium interfoliaire par les protons H^+ provenant de la solution et de la réaction de dismutation des cations Mn(III) en Mn(IV) et Mn(II) ; ces derniers se dissolvant en milieu acide (Drits et al., 1997; Silvester et al., 1997; Lanson et al., 2000). Quand la quantité de Mn(III) foliaire diminue, l'effet Jahn-Teller responsable de la symétrie triclinique devient moins important et la symétrie change en hexagonale (Drits et al., 1997).

Les capacités oxydantes de la birnessite ont été, pour la plupart, étudiées en conditions acides où Mn(II) a toujours été détecté en solution. Pour les études réalisées en milieu basique, des résultats contradictoires sont publiés sur l'oxydation de l'As(III) en As(V). En effet, alors que Driehaus et al., (1995) n'ont pas détecté la présence de Mn(II) en solution pour un pH = 5 – 10, l'étude réalisée par Scott and Morgan, (1995) a montré l'existence de Mn(II) en solution pour des réactions réalisées à pH = 4 – 8.2. Dans une autre étude sur l'oxydation de U(IV) en U(VI) en milieu basique, l'espèce Mn(II) n'a pas été détectée en solution (Wang et al., 2013). Cette absence a été attribuée à l'oxydation de Mn(II) en MnO_2 qui précipite à la surface de la birnessite. De plus, dans la plupart de ces études, le suivi des changements ayant lieu dans les feuillets de la birnessite n'a pas été réalisé (Crowther et al., 1983; Driehaus et al., 1995; Yao and Millero, 1996; Wang and Stone, 2006; Wang et al., 2013; Jefferson et al., 2015).

Dans ce travail, le système Na-birnessite/NH_4^+ à pH 8 a été étudié en détail en suivant les changements dans les phases liquide et solide jusqu'à 4 semaines de réaction. Pour toutes les concentrations en ammonium étudiées, et après un temps de contact de 24 h, une augmentation de l'AOS de Mn a été observée (de 3.65 à 3.80). L'analyse des espèces en solution a montré l'absence de Mn(II) et l'existence de faibles quantités de nitrates et de nitrites. De plus, en comparant la quantité d'azote contenue dans la birnessite après 24 h avec la quantité d'ammonium qui a disparu de la solution, un déficit de presque 50 % d'azote a été détecté.

Les spectres N1s fournis par l'analyse XPS mettent en évidence l'existence de deux environnements pour l'azote : le premier étant relatif à NH_4^+ en interaction électrostatique avec les feuillets et le second serait plutôt relié à de l'ammoniac adsorbé à la surface des feuillets. Après des temps de contact longs (2 à 4 semaines), l'AOS du Mn a été maintenu à 3,80 et la birnessite a subit un changement de symétrie observé uniquement pour une concentration initiale de 50 mmol L^{-1}. En effet, après 4 semaines de réaction, la birnessite est devenue hexagonale. Il est tout de même intéressant de noter que les transformations chimiques ayant lieu sont plus rapides que les changements structuraux. La différence entre ces deux cinétiques, qui dépendent de la concentration en ammonium et de la température, reste à élucider.

Tous ces résultats suggèrent que le mécanisme impliqué en mettant en contact une Na-birnessite avec une solution d'ammonium n'est pas uniquement un échange cationique, comme il a été précédemment admis, mais qu'une réaction chimique pourrait se produire dans le milieu.

Il est possible de faire valoir que, les changements observés dans la birnessite sont reliés à des phénomènes ayant lieu dans le solide et en solution en même temps. Dans le solide, la conversion de symétrie, la diminution de la CEC et l'augmentation de l'AOS du manganèse sans que du Mn(II) ne soit libéré en solution peuvent être expliquées par la transformation directe des cations Mn(III) foliaires en Mn(IV) (Fig. 4.24). La diminution de la quantité de Mn(III) engendrerait la diminution de la distorsion du feuillet (Drits et al., 1997) et une augmentation de l'AOS du Mn. Cette augmentation, entraîne une diminution de la charge (en valeur absolue) des feuillets ce qui nécessite moins de contre-ions interfoliaires et entraine une birnessite avec une CEC moins importante. Les analyses XPS suggèrent la possibilité d'une réaction de chimisorption de l'ammoniac sur les sites Mn(III). Cette adsorption peut être la première étape de la réaction entre les cations NH_4^+ (via NH_3) et les sites Mn(III) (Fig. 4.24a). La présence de nitrates et de nitrites indique que ces derniers sont probablement issus de la réaction entre Mn(III) et NH_4^+ :

$$NH_4^+ + 8\ Mn^{III} + 3\ H_2O = NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ Mn^{II} \qquad \text{(Eq 4.4)}$$

$$NH_4^+ + 2\ H_2O + 6\ Mn^{III} = NO_2^- + 8\ H^+ + 6\ Mn^{II} \qquad \text{(Eq 4.5)}$$

L'absence de Mn(II) en solution suggère que ce dernier réagit immédiatement pour donner Mn(IV) ou encore qu'il est oxydé par l'oxygène dissout vu que le milieu est alcalin :

$$Mn(II) + O_{2(dissout)} = MnO_{2,sd} \qquad \text{(Eq 4.6)}$$

Cependant, le fait que seules de petites quantités de NO_3^- et de NO_2^- sont détectées en solution suggère que ces derniers pourraient constituer des intermédiaires réactionnels susceptibles d'être réduits par Mn(II). Le défaut d'azote dans le solide suggère également que des molécules contenant de l'azote sont transformées en forme gazeuse. Prenons comme exemple la réaction entre NH_4^+ et NO_3^- pour donner N_2O qui est thermodynamiquement possible mais est inhibée cinétiquement et n'est pas observée en solution (Eckstaedt et al., 2016). Cette réaction pourrait être catalysée par l'oxyde de manganèse.

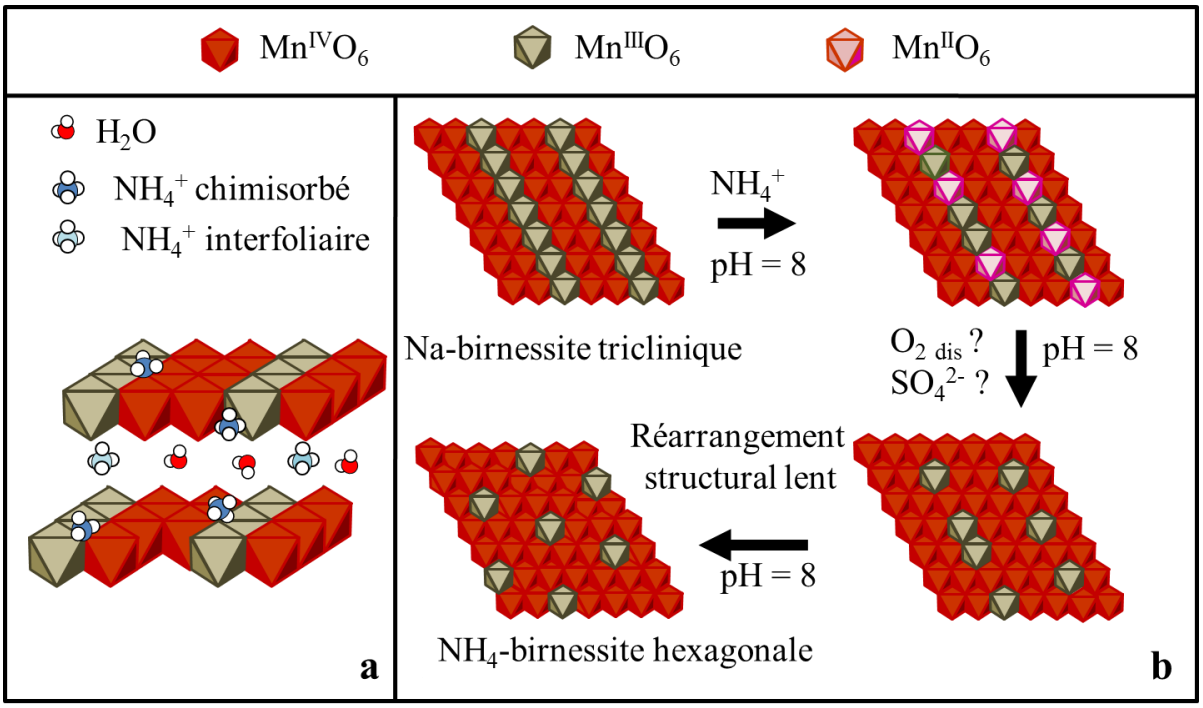


Figure 4.24 *: Représentation schématique des changements structuraux de la birnessite triclinique lors de sa mise en contact avec une solution d'ammonium.*

Le problème majeur posé, est qu'il n'est pas possible d'écrire une réaction stœchiométrique complète sans impliquer un tierce parti. En fait, en fin de réaction, le défaut d'azote dans la birnessite et l'absence de manganèse en solution semblent indiquer que les cations NH_4^+ et Mn(II) sont tous les deux oxydés d'où la nécessité de faire intervenir un oxydant. Dans le milieu réactionnel étudié deux sources d'oxydant sont susceptibles d'intervenir. La première source est l'oxygène dissout qui pourrait jouer un rôle important dans l'oxydation du manganèse et induire la transformation de Mn(II) en Mn(IV) en milieu alcalin. La seconde espèce qui existe en solution et à laquelle nous avons donné peu d'importance est le contre-ion de NH_4^+ qui est l'anion sulfate. En effet, il a été démontré dans une étude antérieure en milieu naturel que la vitesse de réduction des ions sulfates est corrélée à celle de la nitrification (Hulth et al., 1999).

V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'interaction de la birnessite triclinique sodique synthétisée par la méthode alcaline vis-à-vis de l'ammonium en fonction de la concentration initiale en ammonium, de la durée de contact, du pH et de la température du milieu. Une réaction chimique a ainsi pu être mise en évidence en combinant le dosage des espèces en solution et la caractérisation des birnessites.

En effet, l'analyse de la solution et des birnessites après 24 h de temps de réaction suggère fortement la nature chimique de la réaction étudiée, à savoir : un déficit d'azote dans le solide en comparaison avec la quantité d'ammonium disparue de la solution, une augmentation de l'AOS, une diminution de la CEC, la présence de sites de chimisorption d'espèces azotées sur des sites d'oxydes Mn ainsi que la présence de traces de nitrates et de nitrites en solution. De plus, une transformation structurale de la birnessite mise au contact d'une solution d'ammonium à haute température a été observée après 24 h de contact. Cette transformation semble ne pas avoir lieu lorsque la birnessite est traitée durant la même période à température ambiante (25°C) suggérant qu'il s'agit d'une cinétique chimique accélérée par l'augmentation de la température. Cette hypothèse a été affirmée par l'étude de la réaction sur un temps de contact plus long à température ambiante (25°C) où la Na-birnessite triclinique a été convertie en birnessite hexagonale au bout de deux semaines.

Cependant, la nature de la réaction ayant lieu n'est pas facile à mettre en évidence. En effet, une analyse des espèces gazeuses en cours de réaction serait encore nécessaire. De plus, les rôles possibles que sont susceptibles d'avoir l'oxygène dissout et les sulfates provenant du sel d'ammonium doivent être examinés en détails afin d'aboutir à l'écriture d'un mécanisme réactionnel plus complet.

Conclusion générale

Le présent travail a pour ambition de synthétiser un matériau lamellaire à base de manganèse afin d'étudier sa réactivité vis-à-vis de l'ammonium. Le choix du matériau lamellaire s'est porté sur la birnessite qui est un oxyde de manganèse à valence mixte abondant en milieu naturel et caractérisé par une réactivité chimique importante. Cette étude vient ainsi compléter la bibliographie variée existante sur ce minéral.

Il fallu dans un premier temps optimiser le protocole de synthèse de la birnessite. Il existe en fait une multitude de voies de synthèses recensées pour ce minéral et notre choix s'est porté sur la synthèse redox impliquant l'utilisation de Mn(II) et Mn(VII). Ce choix a été motivé par la facilité de mise en œuvre de cette méthode en comparaison avec d'autres existantes. En partant d'un rapport initial Mn(VII)/Mn(II) = 0,33, l'optimisation des paramètres réactionnels a été réalisée en étudiant l'influence de l'ordre de mélange des trois réactifs impliqués dans la réaction, de la durée d'ajout du troisième réactif, des conditions de vieillissement, de la présence d'oxygène dissout et du type de cations interfoliaires.

Dans le cas où le sodium est utilisé comme cation interfoliaire, il a été possible d'obtenir une birnessite pure pour les synthèses alcaline et saline pour un temps d'ajout du troisième réactif de 2h et pour un vieillissement réalisé de manière dynamique, c'est-à-dire sous agitation magnétique. Dans le cas de la synthèse oxydante, l'obtention d'une birnessite pure est conditionnée par l'absence d'oxygène dissout lors du mélange de Mn(II) et de la base. En fait, l'oxygène dissout reste nécessaire à la formation d'une phase pure car quand la réaction est faite en son absence, la manganite ou l'hausmannite se forment en plus de la birnessite, aussi bien pour la synthèse oxydante que pour la synthèse alcaline. De plus, lorsque le vieillissement est réalisé de manière statique, c'est-à-dire en conditions moins aérées, la manganite se forme comme sous-produit. Cette partie montre ainsi le rôle crucial joué par l'oxygène dans la formation d'une birnessite pure et qu'un rapport Mn(VII)/Mn(II) de 0,33 n'est pas suffisant pour oxyder toute la quantité de manganèse en birnessite.

La caractérisation de surface des birnessites pures, effectuée par XPS, a mis en évidence un excès de Mn(III) à la surface en comparaison avec le degré d'oxydation global en volume obtenu par dosage chimique. Cette observation suggère que la birnessite se forme par un phénomène de dissolution/précipitation de MnO(OH).

La suite du travail a été consacrée à la réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ammonium, supposée être de type échange cationique uniquement. Le choix de ce système a été motivé

par des études qui soupçonnent l'existence d'une interaction entre les cycles de l'azote et du manganèse dans les sédiments marins.

Une étude cinétique a ainsi été réalisée en examinant à la fois les changements au sein de la solution et du solide à des temps courts (24 h) et longs (d'une semaine à 4 semaines).

A des temps courts, un défaut d'azote dans le solide en comparaison avec l'ammonium disparu de la solution, une diminution de la CEC, une augmentation de l'AOS du Mn, de petites quantités de nitrates et de nitrites ont été observés. Pour des temps de contact plus longs, la symétrie de la birnessite change. L'ensemble de ces observations montre l'occurrence de réactions chimiques entre la birnessite et l'ammonium. Lors de ces réactions chimiques le manganèse (III) dans la birnessite et l'ammonium en solution s'oxydent tous les deux.

Cette étude montre sans ambiguïté que la birnessite ne joue pas qu'un rôle d'échangeuse ionique vis-à-vis de l'ammonium mais qu'elle présente une réactivité conduisant à une évolution structurale et chimique. Ce travail vient ainsi compléter les études effectuées en milieux naturels sur des sédiments riches en oxydes de manganèse et soupçonnant l'existence d'un lien entre ces derniers et le cycle de l'azote.

Pour pouvoir écrire un bilan réactionnel, il faut compléter ce travail par l'analyse des espèces gazeuses qui sont susceptibles de se former par oxydation de NH_4^+. A la fin de la réaction entre NH_4^+ et la birnessite, ces deux partenaires semblent d'oxyder. Ceci ne peut être possible sans l'intervention d'une tierce espèce. On peut ici suspecter l'oxygène dissous ou les ions sulfates (contre-ion de l'ammonium en solution). Il serait ainsi pertinent de mener des mesures complémentaires sur des systèmes exempts de ces espèces.

Références bibliographiques

A

AFNOR (1999) Normalisation française NF X31-130: Qualité des sols, méthodes chimiques, détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles. , 109–122.

Al-Attar L. and Dyer A. (2007) Ion exchange in birnessite. *L. Contam. Reclam.* **15**, 427–436.

Al-Attar L., Dyer A., Paajanen A. and Harjula R. (2003) Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers. *J. Mater. Chem.* **13**, 2969. Available at: http://xlink.rsc.org/?DOI=b308060a.

Aller R. C. (1990) Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. *Philos. Trans. R. Soc. A* **331**, 51–68.

Aller R. C., Hall P. O. J., Rude P. D. and Aller J. Y. (1998) Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **45**, 133–165.

Andreu N., Flahaut D., Dedryvère R., Minvielle M., Martinez H. and Gonbeau D. (2015) XPS investigation of surface reactivity of electrode materials : Effect of the transition metal. *Appl. Mater. interfaces* **7**, 6629–6636.

Anschutz P., Dedieu K., Desmazes F. and Chaillou G. (2005) Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chem. Geol.* **218**, 265–279.

Anschutz P., Jorissen F. J., Chaillou G., Abu-Zied R. and Fontanier C. (2002) Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic : Early diagenesis and biotic recovery. *J. Mar. Res.* **60**, 835–854.

Anschutz P., Sundby B., Lefrançois L., Luther G. W. and Mucci A. (2000) Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2751–2763.

Auerbach S. M., Carrado K. a. and Dutta P. K. (2004) *Handbook of Layered Materials*., Available at: http://www.dekker.com.

B

Bach S., Pereira-Ramos J. P., Baffier N. and Messina R. (1991) Birnessite manganese dioxide

synthesized via a sol—gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **36**, 1595–1603. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869185012V%5Cnpapers2://publication/uuid/04CF2000-88B1-43A6-86D1-76B48F1CE0D0.

Baethgen W. E. and Alley M. M. (1989) A manual colorimetric procedure for measuring ammonium nitrogen in soil and plant Kjeldahl digests. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **20**, 961–969.

Bargar J. R., Fuller C. C., Marcus M. A., Brearley A. J., De M. P., Webb S. M. and Caldwell W. A. (2009) Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek , AZ. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 889–910. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.036.

Barrett K. A. and McBride M. B. (2005) Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9223–9228. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es051342d.

Bartlett R. J. (1981) Non Microbial nitrite to nitrate transformation in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 1054–1058.

Bartlett R., Mortimer R. J. G. and Morris K. (2008) Anoxic nitrification: Evidence from Humber Estuary sediments (UK). *Chem. Geol.* **250**, 29–39.

Bartlett R., Mortimer R. J. G. and Morris K. M. (2007) The biogeochemistry of a manganese-rich Scottish sea loch: Implications for the study of anoxic nitrification. *Cont. Shelf Res.* **27**, 1501–1509.

Blackburn T. H. and Henriksen K. (1983) Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Oceanogr.* **28**, 477–493.

Brennecka G. A., Wasylenki L. E., Bargar J. R., Weyer S. and Anbar A. D. (2011) Uranium isotope fractionation during adsorption to Mn-oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1370–1375.

Brock S. L., Sanabria M., Nair J., Suib S. L. and Ressler T. (2001) Tetraalkylammonium manganese oxide gels: Preparation, structure, and ion-exchange properties. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5404–5410.

C

Cai J., Liu J. and Suib S. L. (2002) Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation. *Chem. Mater.* **14**, 2071–2077.

Canfield D. E., Kristensen E. and Thamdrup B. (2005) *Advances in marine biology Vol 48: Aquatic Geomicrobiology*. eds. A. J. Southward, P. A. Tyler, C. M. Young, and L. A. Fuiman, Elsevier.

Chen R., Zavalij P. and Whittingham M. S. (1996) Hydrothermal Synthesis and Characterization of K x MnO 2 , yH 2 O. *Society* **4756**, 1275–1280.

Chen Y., Tang J., Li W., Zhong Z. and Yin J. (2015) Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25**, 497–503. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632615636305.

Cheng Y., Huang T., Shi X., Wen G. and Sun Y. (2016) Removal of ammonium ion from water by Na-rich birnessite: Performance and mechanisms. *J. Environ. Sci. (China)*, 1–9. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.015.

Ching S., Landrigan J. and Jorgensen M. (1995) Sol-Gel synthesis of birnessite from $KMnO_4$ and simple sugars. *Chem. Mater.* **7**, 1604–1606. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00057a003.

Cho Y., Jang S., Kim Y., Komarneni S. and Kim S. (2011) Uptake of cadmium, copper, and lead by microporous synthetic Na-birnessite. *J. Porous Mater.* **18**, 125–131.

Christensen P. B., Rysgaard S., Sloth N. P., Dalsgaard T. and Schwaerter S. (2000) Sediment mineralization, nutrient fluxes, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in an estuarine fjord with sea cage trout farms. *Aquat. Microb. Ecol.* **21**, 73–84.

Chukhrov F. V, Sakharov B. A., Gorshkov A. I., Drits V. A. and Dikov Y. P. (1985) Crystal structure of birnessite from the pacific ocean. *Int. Geol. Rev.* **27**, 1082–1088. Available at: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00206818509466485.

Clément J. C., Shrestha J., Ehrenfeld J. G. and Jaffé P. R. (2005) Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils. *Soil Biol. Biochem.* **37**, 2323–2328.

Codispoti L. A., Brandes J. A., Christensen J. P., Devol A. H., Naqvi S. W. A., Paerl H. W. and Yoshinari T. (2001) The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets : Moving targets as we enter the anthropocene. *Sci. Mar.* **65**, 85–105.

Cornell R. M. and Giovanoli R. (1988) Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays Clay Miner.* **36**, 249–257. Available at: http://www.clays.org/journal/archive/volume 36/36-3-249.pdf.

Crowther D. L., Dillard J. G. and Murray J. W. (1983) The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1399–1403.

Cui H., Qiu G., Feng X., Tan W. and Liu F. (2009) Birnessites with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure. *Clays Clay Miner.* **57**, 715–724.

Cygan R. T., Post J. E., Heaney P. J. and Kubicki J. D. (2012) Molecular models of birnessite and related hydrated layered minerals. *Am. Mineral.* **97**, 1505–1514.

D

Dalsgaard T., Canfield D. E., Petersen J., Thamdrup B. and Acuna-Gonzalez J. (2003) N_2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature* **422**, 606–608. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12686998.

Dalsgaard T. and Thamdrup B. (2002) Factors Controlling Anaerobic Ammonium Oxidation with Nitrite in Marine Sediments. **68**, 3802–3808.

Dalsgaard T., Thamdrup B. and Canfield D. E. (2005) Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment. *Res. Microbiol.* **156**, 457–464.

Davies G. (1969) Some aspects of the chemistry of Mn(III) in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev.* **4**, 199–224.

Dean J. A. (1999) *LANGE'S Handbook of Chemistry.*, Available at: http://journals.lww.com/soilsci/Abstract/1944/07000/Handbook_of_Chemistry.13.aspx.

Deflandre B., Mucci A., Gagné J. P., Guignard C. and Sundby B. (2002) Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochem. Trans.* **66**, 2547–2558.

Ding L. J., An X. L., Li S., Zhang G. L. and Zhu Y. G. (2014) Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 10641–10647.

Driehaus W., Seith R. and Jekel M. (1995) Oxidation of arsenate with manganese oxides in water treatment. *Water Res.* **29**, 297–305.

Drits V. A., Lanson B., Bougerol-Chaillout C., Gorshkov A. I. and Manceau A. (2002) Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction. *Am. Mineral.* **87**, 1646–1661.

Drits V. A., Lanson B. and Gaillot A. C. (2007) Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **92**, 771–788.

Drits V. A., Lanson B., Gorshkov A. I. and Manceau A. (1998) Substructure and superstructure of four-layer Ca-exchanged birnessite. *Am. Mineral.* **83**, 97–118.

Drits V. A., Silvester E., Gorshkov A. I. and Manceau A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.* **82**, 946–961.

E

Eckstaedt S. V., Charles W., Ho G. and Cord-ruwisch R. (2016) Novel process of bio-chemical ammonia removal from air streams using a water reflux system and zeolite as filter media. *Chemosphere* **144**, 257–263. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.048.

Elzinga E. J. (2011) Reductive transformation of birnessite by aqueous Mn (II). *Environ. Sci. Technol* **45**, 6366–6372.

Engström P., Dalsgaard T., Hulth S. and Aller R. C. (2005) Anaerobic ammonium oxidation by nitrite (anammox): Implications for N_2 production in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2057–2065.

Eren E., Gumus H. and Sarihan A. (2011) Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples. *Desalination* **279**, 75–85. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.058.

F

Feng Q., Liu L. and Yanagisawa K. (2000) Effects of synthesis parameters on the formation of birnessite-type manganese oxides. *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 1567–1570.

Feng Q., Yanagisawa K. and Yamasaki N. (1997) Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide. *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 5–7. Available at: http://www.springerlink.com/index/UU91728816G98M72.pdf.

Feng X. (2005) Pathways of birnessite formation in alkali medium. *Sci. China Ser. D* **48**, 1438.

Feng X. H., Liu F., Tan W. F. and Liu X. W. (2004) Synthesis of birnessite from the oxidation of Mn^{2+} by O_2 in alkali medium: Effects of synthesis conditions. *Clays Clay Miner.* **52**, 240–250.

Feng X. H., Zhai L. M., Tan W. F., Liu F. and He J. Z. (2007) Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environ. Pollut.* **147**, 366–373.

Fernandes S. O., Javanaud C., Aigle A., Michotey V. D., Guasco S., Deborde J., Deflandre B., Anschutz P. and Bonin P. C. (2015) Anaerobic nitrification-denitrification mediated by Mn-oxides in meso-tidal sediments: Implications for N_2 and N_2O production. *J. Mar. Syst.* **144**, 1–8.

Figueira B. A. M., Angélica R. S., da Costa M. L., Pöllmann H. and Schenzel K. (2013) Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllomanganate. *Appl. Clay Sci.* **86**, 54–58. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.016.

Fischer T. B. (2011) Structural transformations of birnessite (δ-MnO_2) during biological and abiological reduction. Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University.

Fleeger C. R. (2012) Contaminant sequestration and phase transformation properties of birnessite-like phases (δ-MnO_2). Thèse de doctorat, The Pennsylvania State University.

Fleeger C. R., Heaney P. J. and Post J. E. (2013) A time-resolved X-ray diffraction study of Cs exchange into hexagonal H-birnessite. *Am. Mineral.* **98**, 671–679.

G

Gaillot A. (2002) Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble.

Gaillot A. C., Drits V. A., Manceau A. and Lanson B. (2007) Structure of the synthetic K-rich phyllomanganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of $KMnO_4$. Substructures of K-rich birnessite from 1000 °C experiment. *Microporous Mesoporous Mater.* **98**, 267–282.

Gamble T. N., Betlach M. R. and Iiedje J. M. (1977) Numerically Dominant Denitrifying Bacteria from World Soils. **33**, 926–939.

Gao Q., Giraldo O., Tong W. and Suib S. L. (2001) Preparation of nanometer-sized manganese oxides by intercalation of organic ammonium ions in synthetic birnessite OL-1. *Chem. Mater.* **13**, 778–786.

Gao T., Shen Y., Jia Z., Qiu G., Liu F., Zhang Y., Feng X. and Cai C. (2015) Interaction mechanisms and kinetics of ferrous ion and hexagonal birnessite in aqueous systems. *Geochem. Trans.* **16**, 16. Available at: http://www.geochemicaltransactions.com/content/16/1/16.

Giovanoli R., Stähli E. and Feitknecht W. (1970) Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 1. Mitteilung: Natriummangan (II,III) manganat (IV). *Helv. Chim. Acta* **53**, 209–220.

Glover E. D. (1977) Characterization of a marine birnessite. *Am. Mineral.* **62**, 278–285.

Golden D. C. (1986) Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays Clay Miner.* **34**, 511–520.

Gruber N. (2008) The marine nitrogen cycle: Overview and challenges. In *Nitrogen in the Marine Environment second edition* (eds. D. G. Capone, D. A. Bronk, M. R. Mulholland, and E. J. Carpenter). pp. 1–50.

Grünert W., Feldhaus R., Anders K., Shpiro E. S., Antoshin G. V. and Minachev K. M. (1986) A new facility for inert transfer of reactive samples to XPS equipment. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **40**, 187–192.

H

Händel M., Rennert T. and Totsche K. U. (2013) A simple method to synthesize birnessite at ambient pressure and temperature. *Geoderma* **193–194**, 117–121. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.09.002.

Huang X., Zhu-Barker X., Horwath W. R., Faeflen S. J., Luo H., Xin X. and Jiang X. (2016) Effect of iron oxide on nitrification in two agricultural soils with different pH. *Biogeosciences Discuss.* **30**, 1–16. Available at: http://www.biogeosciences-discuss.net/bg-2016-170/.

Hui L. and Taillefert M. (2014) Key geochemical factors regulating Mn(IV)-catalyzed anaerobic nitrification in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **133**, 17–33. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.025.

Hulth S., Aller R. C., Canfield D. E., Dalsgaard T., Engström P., Gilbert F., Sundbäck K. and Thamdrup B. (2005) Nitrogen removal in marine environments: Recent findings and future research challenges. *Mar. Chem.* **94**, 125–145.

Hulth S., Aller R. C. and Gilbert F. (1999) Coupled anoxic nitrification manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 49–66.

I

Intharathep P., Tongraar A. and Sagarik K. (2005) Structure and dynamics of hydrated NH_4^+: An ab initio QM/MM molecular dynamics simulation. *J. Comput. Chem.* **26**, 1329–1338.

Ishii M., Nakahira M. and Yamanaka T. (1972) Infrared absorption spectra and cation distributions in $(Mn, Fe)_3O_4$. *Solid State Commun.* **11**, 209–212.

J

Javanaud C., Michotey V., Guasco S., Garcia N., Anschutz P., Canton M. and Bonin P. (2011) Anaerobic ammonium oxidation mediated by Mn-oxides: From sediment to strain level. *Res. Microbiol.* **162**, 849–857. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2011.01.011.

Jefferson W. A., Hu C., Liu H. and Qu J. (2015) Reaction of aqueous Cu–Citrate with MnO_2 birnessite: Characterization of Mn dissolution, oxidation products and surface interactions. *Chemosphere* **119**, 1–7. Available at:

http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514005219.

Jiang W. T., Chang P. H., Wang Y. S., Tsai Y., Jean J. S. and Li Z. (2015) Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 1695–1704.

Jiang W. T., Chang P. H., Wang Y. S., Tsai Y., Jean J. S., Li Z. and Krukowski K. (2013) Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. *J. Hazard. Mater.* **250**–**251**, 362–369. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.015.

Jin W., Du H., Zheng S., Xu H. and Zhang Y. (2010) Comparison of the oxygen reduction reaction between NaOH and KOH solutions on a Pt electrode: The electrolyte-dependent effect. *J. Phys. Chem. B* **114**, 6542–6548.

Johnson E. A. and Post J. E. (2006) Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability. *Am. Mineral.* **91**, 609–618.

Jones L. H. P. and Milne A. A. (1956) Birnessite, a new Manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. *Mineral. Mag.* **31**, 283–288.

Julien C. M., Massot M. and Poinsignon C. (2004) Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **60**, 689–700.

Julien C., Massot M., Baddour-Hadjean R., Franger S., Bach S. and Pereira-Ramos J. P. (2003) Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics* **159**, 345–356.

K

Kartal B., Kuypers M. M. M., Lavik G., Schalk J., Camp H. J. M. O. Den, Jetten M. S. M. and Strous M. (2007) Anammox bacteria disguised as denitrifiers : nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium. **9**, 635–642.

Kirillov S. A., Aleksandrova V. S., Lisnycha T. V., Dzanashvili D. I., Khainakov S. A., García J. R., Visloguzova N. M. and Pendelyuk O. I. (2009) Oxidation of synthetic hausmannite (Mn_3O_4) to manganite (MnOOH). *J. Mol. Struct.* **928**, 89–94. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.03.018.

Knowles R. (1982) Denitrification. *Microbiol. Rev.* **46**, 43–70.

Kohler T., Armbruster T. and Libowitzky E. (1997) Hydrogen bonding and Jahn – Teller distortion in groutite , α-MnOOH , and manganite , γ-MnOOH , and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. *J. Solid State Chem.* **500**, 486–500.

Kozawa A., Kalnoki-Kis T. and Yeager J. F. (1966) Solubilities of Mn(II) and Mn(III) ions in concentrated alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 405.

Kuma K., Usui A, Paplawsky W., Gedulin B. and Arrhenius G. (1994) Crystal structures of synthetic 7 angstrom and 10 angstrom manganates substituted by mono- and divalent cations. *Mineral. Mag.* **58**, 425–447.

Kuypers M. M. M., Sliekers A. O., Lavik G., Schmid M., Jorgensen B. B., Kuenen J. G., S. S. D. J., Strous M. and Jetten M. S. M. (2003) Anaerobic Ammonium Oxidation by Anammox Bacteria in the Black Sea. *Nature* **422**, 608–611.

L

Lam P. and Kuypers M. M. M. (2011) Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum zones. *Ann. Rev. Mar. Sci.* **3**, 317–345. Available at: http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-marine-120709-142814.

Lanson B., Drits V. A., Feng Q. and Manceau A. (2002) Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *Am. Mineral.* **87**, 1662–1671.

Lanson B., Drits V. A., Gaillot A.-C., Silvester E., Plançon A. and Manceau A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part 1: Results from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **87**, 1631–1645.

Lanson B., Drits V. A., Silvester E. and Manceau A. (2000) Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH. *Am. Mineral.* **85**, 826–838.

Lanson B., Drits V. A, Gaillot A., Silvester E. and Manceau A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite . Part 1 : Results from X-ray diffraction. **87**, 1631–1645.

Lefkowitz J. P., Rouff A. A. and Elzinga E. J. (2013) Influence of pH on the reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II). *Environ. Sci. Technol.* **47**, 10364–10371.

Ling F. T., Heaney P. J., Post J. E. and Gao X. (2015) Transformations from triclinic to hexagonal birnessite at circumneutral pH induced through pH control by common

biological buffers. *Chem. Geol.* **416**, 1–10. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.007.

Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J., Kubicki J. D. and Santelli C. M. (2017) Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **178**, 32–46. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142517300434.

Lingane J. J. and Karplus R. (1946) New method for determination of manganese. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 191–194. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560151a010.

Liu L., Feng Q., Yanagisawa K. and Wang Y. (2000) Characterization of birnessite-type sodium manganese oxides prepared by hydrothermal reaction process. *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 2047–2050.

Liu Z., Ma R., Ebina Y., Takada K. and Sasaki T. (2007) Synthesis and delamination of layered manganese oxide nanobelts. *Chem. Mater.* **19**, 6504–6512.

Loganathan P. and Burau R. G. (1973) Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1277–1293.

Lopano C. L., Heaney P. J. and Post J. E. (2009) Cs-exchange in birnessite: Reaction mechanisms inferred from time-resolved x-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Am. Mineral.* **94**, 816–826.

Lopano C. L., Heaney P. J., Post J. E., Hanson J. and Komarneni S. (2007) Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **92**, 380–387.

Luo J., Huang A., Park S. H., Suib S. L. and Young C. O. (1998) Crystallization of Sodium - Birnessite and Accompanied Phase Transformation. **4756**, 1561–1568.

Luo J. and Suib S. L. (1997) Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 10403–10413. Available at: http://dx.doi.org/10.1021/jp9720449.

Luo J., Zhang Q., Huang A., Giraldo O. and Suib S. L. (1999) Double-aging method for preparation of stabilized Na-buserite and transformations to todorokites incorporated with Various Metals. *Inorg. Chem.* **38**, 6106–6113. Available at:

http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11671320.

Luo J., Zhang Q. and Suib S. L. (2000) Mechanistic and kinetic studies of crystallization of birnessite. *Inorg. Chem.* **39**, 741–747.

Luther G. W. and Popp J. I. (2002) Kinetics of the abiotic reduction of polymeric manganese dioxide by nitride: An anaerobic nitrification reaction. *Aquat. Geochemistry* **8**, 15–36.

Luther G. W., Sundby B., Lewis B. L., Brendel P. J. and Silverberg N. (1997) Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4043–4052.

M

Ma Y., Luo J. and Suib S. L. (1999) Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: Effects of synthesis parameters on the formation of birnessites. *Chem. Mater.* **11**, 1972–1979.

Manceau A., Drits V. A., Silvester E., Bartoli C. and Lanson B. (1997) Structural mechanism of Co^{2+} oxidation by the phyllomanganate buserite. *Am. Mineral.* **82**, 1150–1175.

Manceau A., Lanson B. and Drits V. A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2639–2663.

McKenzie R. M. (1971) The Synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineral. Mag.* **38**, 493–502.

Mogollón J. M., Mewes K. and Kasten S. (2016) Quantifying manganese and nitrogen cycle coupling in manganese-rich, organic carbon-starved marine sediments: Examples from the Clarion-Clipperton fracture zone. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 7114–7123.

Morgan J. J. and Stumm W. (1964) Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid Sci.* **19**, 347–359.

Mortimer R. J. G., Harris S. J., Krom M. D., Freitag T. E., Prosser J. I., Barnes J., Anschutz P., Hayes P. J. and Davies I. M. (2004) Anoxic nitrification in marine sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **276**, 37–51.

Mortimer R. J. G., Krom M. D., Harris S. J., Hayes P. J., Davies I. M., Davison W. and Zhang H. (2002) Evidence for suboxic nitrification in recent marine sediments. *Mar. Ecol.*

Prog. Ser. **236**, 31–35.

Murray J. W. (1974) The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **46**, 357–371.

Murray J. W., Balistrieri L. S. and Paul B. (1984) The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1237–1247.

N

Nesbitt H. W. and Banerjee D. (1998) Interpretation of XPS Mn (2p) spectra and constraints on the of Mn oxyhydroxides mechanism of MnO_2 , precipitation. *Am. Mineral.* **83**, 305–315.

Nohman A. K. H., Zaki M. I., Mansour S. A. A. and Fahim R. B. (1992) Characterization of the thermal genesis course of manganese oxides from inorganic precursors. *Thermochim. Acta* **210**, 103–121.

O

Ocaña M. (2000) Uniform particles of manganese compounds obtained by forced hydrolysis of manganese(II) acetate. *Colloid Polym. Sci.* **278**, 443–449.

P

Peacock C. L. and Sherman D. M. (2007) Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater. *Chem. Geol.* **238**, 94–106.

Petit S., Righi D., Madejova J. and Decarreau A. (1999) Interpretation of the infrared NH_4^+ spectrum of the NH_4^+-clays: application to the evaluation of the layer charge. *Clay Miner.* **34**, 543–549.

Pironon J., Pelletier M., De Donato P. and Mosser-Ruck R. (2003) Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH_4^+ cations. *Clay Miner.* **38**, 201–211.

Portehault D., Cassaignon S., Baudrin E. and Jolivet J.-P. (2009) Structural and morphological control of manganese oxide nanoparticles upon soft aqueous precipitation through MnO_4^-/Mn^{2+} reaction. *J. Mater. Chem.* **19**, 2407. Available at: http://xlink.rsc.org/?DOI=b816348k.

Post J. E. (1994) Crystal structure refinement of lithiophorite. *Am. Mineral.* **79**, 370–374.

Post J. E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3447–3454. Available at: http://www.pnas.org/content/96/7/3447.abstract.

Post J. E. and Appleman D. E. (1988) Chalcophanite , $ZnMn_3O_7.3H_2O$ determinations. *Am. Mineral.* **73**, 1401–1404.

Post J. E., Heaney P. J. and Cho Y. (2011) Neutron diffraction study of hydrogen in birnessite structures. *Am. Mineral.* **96**, 534–540. Available at: http://ammin.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/am.2011.3629.

Post J. E. and Veblen D. R. (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Am. Mineral.* **75**, 477–489.

Post, Heaney P. J. and Hanson J. (2002) Rietveld refinement of a triclinic structure for synthetic Na-birnessite using synchrotron powder diffraction data. *Powder Diffr.* **17**, 218–221.

Potter R. M. and Rossman G. R. (1979a) Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *Am. Mineral.* **64**, 1219–1226. Available at: http://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:20130514-075425570.

Potter R. M. and Rossman G. R. (1979b) The tetravalent manganese oxides : identification , hydration , and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* **64**, 1199–1218. Available at: http://www.minsocam.org/ammin/AM64/AM64_1199.pdf?ref=PandoraISP.

Prevéy P. S. (2000) X-Ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. **9**, 369–376.

R

Ramalingam K., Kamatchi T. and Sumod P. A. (2006) Synthesis, spectral, thermal and CO_2 absorption studies on birnessites type layered MnO_6 oxide. *Transit. Met. Chem.* **31**, 429–433.

Rao M. A., Iamarino G., Scelza R., Russo F. and Gianfreda L. (2008) Oxidative

transformation of aqueous phenolic mixtures by birnessite-mediated catalysis. *Sci. Total Environ.* **407**, 438–446. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.009.

Ratering S. and Schnell S. (2001) Nitrate-dependent iron(II) oxidation in paddy soil. *Environ. Microbiol.* **3**, 100–109.

Rennert T., Pohlmeier A. and Mansfeldt T. (2005) Oxidation of ferrocyanide by birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 821–825.

Ristić M., Musić S., Popović S., Dragčević D., Marciuš M. and Ivanda M. (2013) Synthesis and long-term phase stability of Mn_3O_4 nanoparticles. *J. Mol. Struct.* **1044**, 255–261.

S

Schulz H. D., Dahmke A., Schinzel U., Wallmann K. and Zabel M. (1994) Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2041–2060.

Scott M. J. and Morgan J. J. (1995) Reactions at oxide surfaces. - 1. Oxidation of As(III) by synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1898–1905. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es950741d.

Scott M. J. and Morgan J. J. (1996) Reactions at oxide surfaces. - 2. Oxidation of Se(IV) by synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1990–1996. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es950741d.

Shen X., Ding Y., Liu J., Laubernds K., Zerger R. P., Polverejan M., Son Y. C., Aindow M. and Suib S. L. (2004) Synthesis, characterization, and catalytic applications of manganese oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) nanowires with a 2 x 3 tunnel structure. *Chem. Mater.* **16**, 5327–5335.

Shen Y. F., Zerger R. P., DeGuzman R. N., Suib S. L., McCurdy L., Potter D. I., O'young C. L., Potter and Oyoung C. L. (1993) Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: preparation, characterization, and applications. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **17**, 1213–1214. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17830429.

Shimmield G. B. and Price N. B. (1986) The behaviour of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis - offshore Baja California, Mexico. *Mar. Chem.* **19**, 261–280.

Shirley D. A. (1972) High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714.

Shrestha J., Rich J. J., Ehrenfeld J. G. and Jaffe P. R. (2009) Oxidation of ammonium to nitrite under iron-reducing conditions in Wetland soils. *Soil Sci.* **174**, 156–164. Available at: http://content.wkhealth.com/linkback/openurl?sid=WKPTLP:landingpage&an=00010694-200903000-00005.

Silvester E., Manceau A. and Drits V. A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *Am. Mineral.* **82**, 962–978.

Slavinskaya E. M., Chesalov Y. A., Boronin A. I., Polukhina I. A. and Noskov A. S. (2005) In situ IR spectroscopic and XPS study of surface complexes and their transformations during ammonia oxidation to nitrous oxide over an Mn-Bi-O/ α-Al_2O_3 catalyst. *Kinet. Catal.* **46**, 555–564.

Slavinskaya E. M., Veniaminov S. A., Notté P., Ivanova A. S., Boronin A. I., Chesalov Y. A., Polukhina I. A. and Noskov A. S. (2004) Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over MnBiO / α - Al_2O_3 catalyst. *J. Catal.* **222**, 129–142.

Sorensen J. (1978) Capacity for denitrification and reduction of nitrate to ammonia in a coastal marine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* **35**, 301–305.

Stähli E. (1968) Ueber Manganate (IV) mit Schichtenstruktur. Thèse de doctorat, University of Bern.

Stone A. T., Morgan J. J. and Keck W. M. (1984) Reduction and dissolution of manganese (III) and Manganese (IV) Oxides by Organics: 2. Survey of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol* **18**, 617–624.

Strobel P., Durr J., Tuilier M. H. and Charenton J. C. (1993) Extended X-Ray absorption fine structure study of potassium and caesium phyllomanganates. *J. Mater. Chem.* **3**, 453–458.

T

Taylor R. M. (1968) The association of manganese and cobalt in soils-further observations. *J. soil Sci.* **19**.

Tebo B. M. (1991) Manganese (II) oxidation in the suboxic zone of the Black Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* **38**, S883–S905. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80015-9.

Thamdrup B. (2012) New Pathways and Processes in the Global Nitrogen Cycle. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* **43**, 407–428.

Thamdrup B. and Dalsgaard T. (2002) Production of N_2 through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments production of N_2 through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 1312–1318.

Thamdrup B. and Dalsgaard T. (2000a) Quantification of ammonium oxidation to dinitrogen coupled to manganese oxide reduction in marine sediment. **5**, 4052.

Thamdrup B. and Dalsgaard T. (2000b) The fate of ammonium in anoxic manganese oxide-rich marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4157–4164.

V

Vetter, K. J. Jaeger N. (1966) potentialausbildung an der manga-dioxid-elektrode als oxidelektrode mit nichtstöchiometrischem oxid. *Electrochim. Acta* **11**, 401–419.

Villalobos M., Toner B., Bargar J. and Sposito G. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by Pseudomonas putida strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2649–2662.

W

Wadsley A. D. (1950) A hydrous manganese oxide with exchange properties. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1781–1784. Available at: http://edb.cc.affrc.go.jp:3210/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&rft.atitle=A HYDROUS MANGANESE OXIDE WITH EXCHANGE PROPERTIES&rft.aufirst=AD&rft.aulast=WADSLEY&rft.date=1950&rft.epag.

Wang N. H. and Lo S. L. (2014) Preparation, characterization and adsorption performance of cetyltrimethylammonium modified birnessite. *Appl. Surf. Sci.* **299**, 123–130. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321400261X.

Wang Y., Feng X., Villalobos M., Tan W. and Liu F. (2012) Sorption behavior of heavy

metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chem. Geol.* **292–293**, 25–34. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.001.

Wang Y. and Stone A. T. (2006) Reaction of MnIII,IV (hydr)oxides with oxalic acid, glyoxylic acid, phosphonoformic acid, and structurally-related organic compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4477–4490.

Wang Z., Lee S., Kapoor P., Tebo B. M. and Giammar D. E. (2013) Uraninite oxidation and dissolution induced by manganese oxide : A redox reaction between two insoluble minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 24–40. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.053.

Ward B. B. (2000) Nitrification and the marine nitrogen cycle. In *Microbial ecology of the oceans* (ed. D. L. Kirchman). Wiley series in ecological and applied microbiology. pp. 427–453.

Webb S. M., Tebo B. M. and Bargar J. R. (2005) Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine bacillus sp. strain SG-1. *Am. Mineral.* **90**, 1342–1357.

Xhaxhiu K. (2015) Synthetic birnessites and buserites as heavy metal cation traps and environmental remedies. *J. Met. Nanotechnologies*, 23—32.

Y

Yamaguchi K. S. and Sawyer D. T. (1985) The redox chemistry of manganese(III) and -(IV) complexes. *Isr. J. Chem.* **25**, 164–176.

Yang D. S. and Wang M. K. (2002) Syntheses and characterization of birnessite by oxidizing pyrochroite in alkaline conditions. *Clays Clay Miner.* **50**, 63–69.

Yang D. S. and Wang M. K. (2001) Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite. *Chem. Mater.* **13**, 2589–2594.

Yang L., Cheng S., Ji X., Jiang Y., Zhou J. and Liu M. (2015) Investigation into the origin of pseudocapacitive behavior of Mn_3O_4 electrodes using operando Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem. A.* Available at: http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/TA/C5TA00223K.

Yang L., Fan Y. and Gao Y. Q. (2011) Differences of cations and anions: Their hydration, surface adsorption, and impact on water dynamics. *J. Phys. Chem. B* **115**, 12456–12465.

Yang L. X., Zhu Y. J. and Cheng G. F. (2007) Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent. *Mater. Res. Bull.* **42**, 159–164.

Yang W. H., Weber K. A. and Silver W. L. (2012) Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction. *Nat. Geosci.* **5**, 538–541.

Yao W. and Millero F. J. (1996) Adsorption of phophate on manganese dioxide in seawater. *Environ. Sci. Technol* **30**, 536–541.

Yin H., Liu Y., Koopal L. K., Feng X., Chu S., Zhu M. and Liu F. (2015) High Co-doping promotes the transition of birnessite layer symmetry from orthogonal to hexagonal. *Chem. Geol.* **410**, 12–20. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.05.015.

Yin H., Tan W., Zheng L., Cui H., Qiu G., Liu F. and Feng X. (2012) Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous Pb^{2+}/Zn^{2+} and As(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* **93**, 47–62. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703712003493.

Z

Zaied M., Chutet E., Peulon S., Bellakhal N., Desmazières B., Dachraoui M. and Chaussé A. (2011) Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO_2. *Appl. Catal. B Environ.* **107**, 42–51. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.035.

Zaied M., Peulon S., Bellakhal N., Desmazières B. and Chaussé A. (2011) Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO_2. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 441–450. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.014.

Zhang W., Yang Z., Liu Y., Tang S., Han X. and Chen M. (2004) Controlled synthesis of Mn_3O_4 nanocrystallites and MnOOH nanorods by a solvothermal method. *J. Cryst. Growth* **263**, 394–399.

Zhang X., Chang X., Chen N., Wang K., Kang L. and Liu Z. (2011) Synthesis and capacitive property of δ-MnO_2 with large surface area. *J. Mater. Sci.* **47**, 999–1003. Available at: http://link.springer.com/10.1007/s10853-011-5879-8.

Zhao H., Zhu M., Li W., Elzinga E. J., Villalobos M., Liu F., Zhang J., Feng X. and Sparks D. L. (2016) Redox reactions between Mn(II) and hexagonal birnessite change its layer symmetry. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 1750–1758.

Zhao W., Liu F., Feng X., Tan W., Qiu G. and Chen X. (2012) Fourier transform infrared spectroscopy study of acid birnessites before and after Pb^{2+} adsorption. *Clay Miner.* **47**, 191–204. Available at: http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0009-8558&volume=47&issue=2&spage=191.

Annexes

Annexe A : courbes ATD-ATG des birnessites

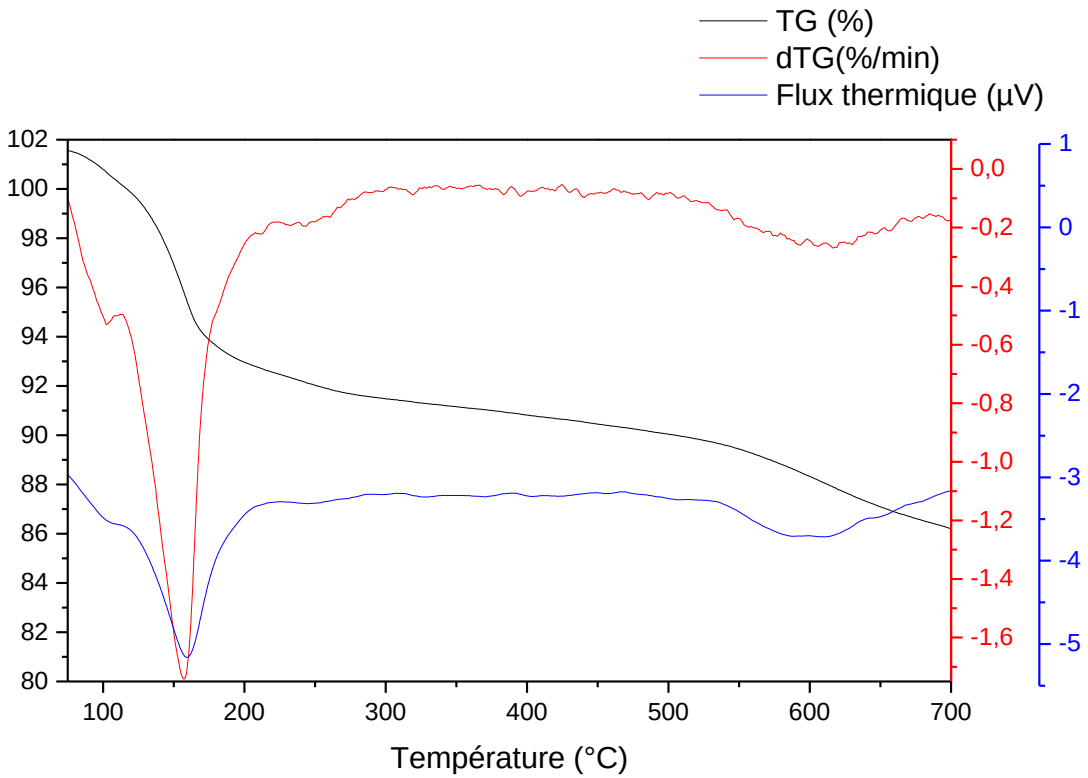


Figure A1 : Courbes ATD-ATG de la birnessite synthétisée par la méthode oxydante sous barbotage d'azote dans le mélange initial ($Na^{O}_{2,D}$ – a, durée d'ajout du la solution oxydante = 2h, vieillissement dynamique).

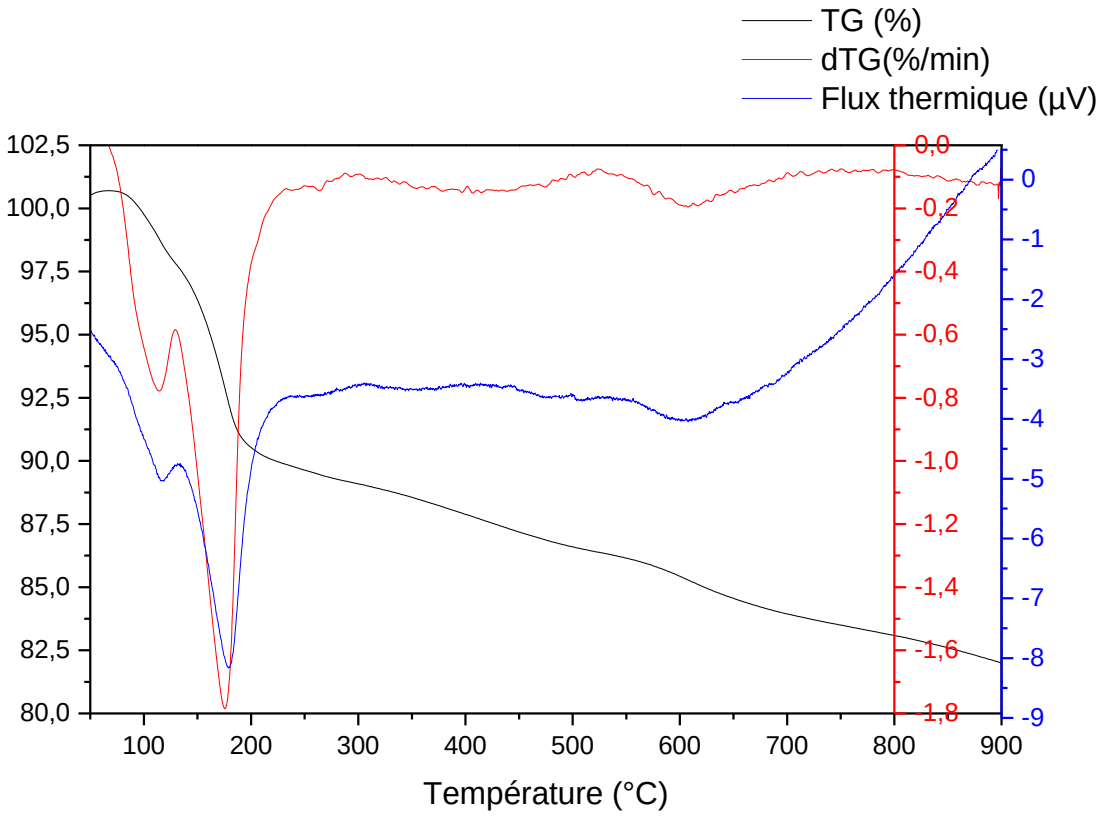


Figure A2 : Courbes ATD-ATG de la birnessite synthétisée par la méthode alcaline ($Na^{A}_{2,D}$, durée d'ajout de la solution alcaline : 2h, vieillissement dynamique).

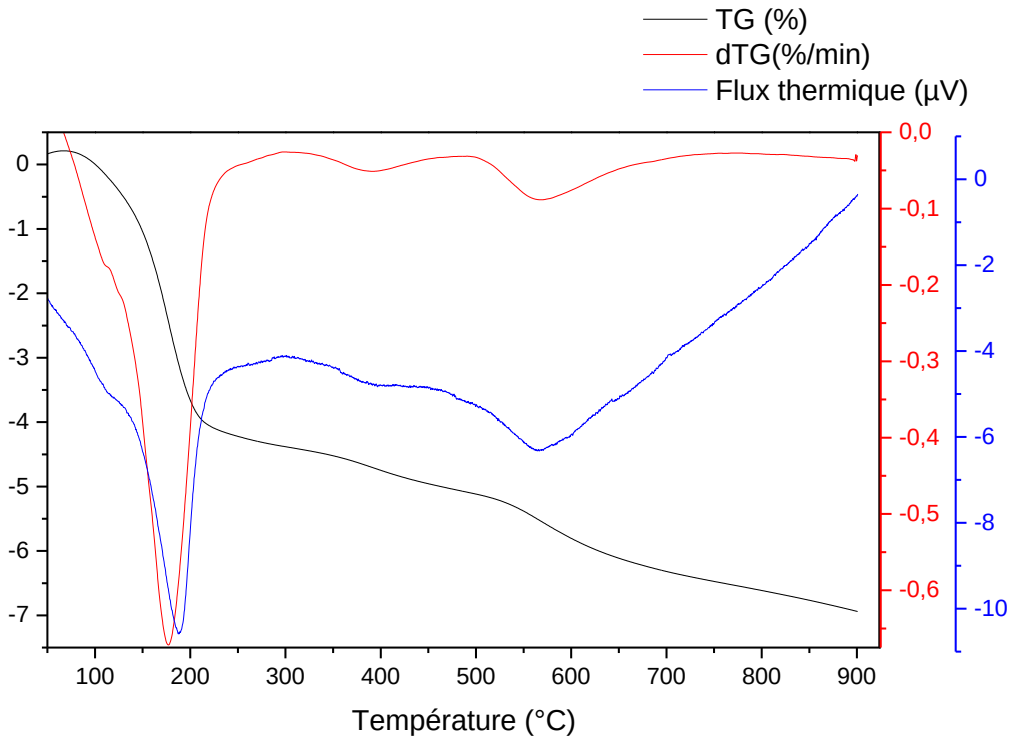


Figure A3 : Courbes ATD-ATG de la birnessite synthétisée par la méthode saline ($Na^{S}_{2,D}$, durée d'ajout du la solution saline = 2h, vieillissement dynamique).

Annexe B : protocole de dosage de l'AOS du Mn dans la birnessite et détermination de la formule chimique

La méthode de détermination du degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite a été réalisée par dosage potentiométrique en utilisant une solution de sel de Mohr et de $KMnO_4$. Ce protocole a été choisi à cause de ses nombreux avantages en comparaison avec les autres protocoles existants (Gaillot, 2002)

Etape 1 : préparation de la solution $KMnO_4$ (0,02 mol L^{-1}) : 3,06 g de $KMnO_4$ sont dissout dans 1 L d'eau distillée préalablement bouillie et dégazée sous gaz inerte. Cette solution est conservée 1 mois à l'abris de la lumière et de l'oxygène extérieur puis filtrée à 0,22 µm afin de retirer les impuretés et les potentielles particules de Mn(III,IV). La solution ainsi obtenue est stockée dans une bouteille à l'abri de la lumière jusqu'à utilisation.

Etape 2 : Préparation de la solution de sel de Mohr ($FeH_8N_2O_8S_2.6H_2O$) (0,02 mol L^{-1}) acidifiée avec H_2SO_4 concentré (10% en volume)

Etape 3 : Dosage de la solution de sel de Mohr (0,02 mol L^{-1}) par la solution de $KMnO_4$ (0,02 mol L^{-1})

50 mL de la solution de sel de Mohr acidifiée sont dosées par la solution de $KMnO_4$ afin de déterminer le nombre de moles totales de Fe^{2+} contenues dans les 50 mL de sel de Mohr.

Les réactions redox mises en jeu sont :

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$

$5\ Fe^{2+} = 5\ Fe^{3+} + 5\ e-$

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$

Ainsi,

$n(Fe_{tot}) = 5\ n(MnO_4^-)$

$$\rightarrow\ n(Fe_{tot}) = 5C \times V_0 \quad (1)$$

où:

- $n(Fe_{tot})$ et $n(MnO_4^-)$ représentent respectivement le nombre de moles de fer et de permanganate dans les deux solutions ;
- C, V_0 représentent respectivement la concentration de la solution de permanganate et le volume du sel de Mohr à l'équivalence.

Etape 4 : Réduction de la birnessite par la solution de sel de Mohr

35-40 mg de la birnessite sont ajoutées aux 50 mL de la solution de sel de Mohr acidifée en veillant à ce que le volume soit absolument identique à celui prélevé lors de l'étape 3. Après dissolution des grains de birnessite par agitation et par un bain ultra-son si nécessaire, le dosage avec la solution de permanganate est réalisé. Soit V_1 le volume de $KMnO_4$ au point d'équivalence.

Les réactions redox sont :

$MnOx + 2x\ H^+ + 2(x-1)\ e^- = Mn^{2+} + x\ H_2O$

$2(x-1)\ Fe^{2+} = 2(x-1)\ Fe^{3+} + 2(x-1)\ e^-$

$MnOx + 2(x-1)\ Fe^{2+} + 2x\ H^+ = Mn^{2+} + 2(x-1)\ Fe^{3+} + x\ H_2O$

Ainsi,

$2(x-1)\ n(Mn) = 2(x-1)\ n(MnO_x) = n(Fe_{réagi}) = n(Fe_{tot}) - n(Fe_{excès})$ (2)

$n(Fe_{excès}) = 5\ n(MnO_4^-) = 5C \times V_1$ (3)

$2(x-1)\ n(MnOx) = 5C \times V_0 - 5C \times V_1 = 5C \times (V_0 - V_1)$ (4)

Pour minimiser le risque d'erreur, les étapes 3 et 4 sont réalisées simultanément, à partir de la même solution acidifiée de sel de Mohr (0,02 mol L^{-1}).

Etape 5 : titrage en retour de l'excès de Fe^{2+}

100 mL d'une solution saturée en pyrophosphate de sodium sont ajoutés à la solution obtenue à la fin de la quatrième étape. Le pH du mélange est ajusté à 6.5 – 6.6 par ajout de NaOH concentrée. La solution résultante est alors titrée de façon potentiométrique par $KMnO_4$ (0,02 mol L^{-1}) afin de déterminer la quantité de Mn^{2+} formée lors de l'étape précédente. Soit V_2 le volume à l'équivalence de cette 5ème étape.

Les réactions redox mises en jeu sont :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

$5Mn^{2+} + 15\ H_2P_2O_7^{2-} = 5\ Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 5e^-$

$4Mn^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ + 15\ H_2P_2O_7^{2-} = 5\ Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4H_2O$

D'où:

$n(Mn^{2+}) = 4\ n(MnO_4^-) = 4C \times V_2$ (5)

$n(Mn^{2+}) = n(MnO_x) + n(MnO_4^-)$ (6)

$$\rightarrow\ x = 1 + 5/8\ \frac{V0-V1}{V2-\frac{V1}{4}}$$

2x représente le degré d'oxydation moyen du Mn dans la birnessite

Détermination de la formule chimique de la birnessite

Soit Na_yMnO_w, zH_2O la formule de la birnessite.

- y = Na/Mn : rapport atomique déterminé par analyse ICP seule ou couplée à la mesure de la CEC ;
- w = (2x + y)/2 où 2x est le degré moyen du Mn dans la birnessite ;
- $z = \frac{p}{1-p}\ \frac{M\ (birnessite\ déshydratée)}{M\ (eau)}$

  où $M_{birnessite\ déshydratée} = y\ M_{Na} + M_{Mn} + w\ M_O$

  et p(%) : la perte de masse subie par l'échantillon chauffé correspondant à la perte de l'eau interfoliaire vers 150-180°.

Annexe C : Protocole de dosage des cations NH_4^+ par UV-visible et Droite d'étalonnage

Le dosage des cations NH_4^+ est un dosage colorimétrique par UV-visible où l'absorbance est lue à 650 nm. Il se base sur le travail de Baethgen and Alley, (1989) et implique la préparation au préalable de trois solutions :

- Une solution de NaOH 50% w/w (100 g de NaOH dans 200 mL de H_2O)
- solution tampon (0,1 mol L^{-1} Na_2HPO_4, 5% K-Na tartrate, 5,4% NaOH) constituée de 600 mL H_2O, 14,2 g de Na_2HPO_4, 50 g de K-Na tartrate ($C_4H_4KNaO_6.4H_2O$) et 108 g de NaOH 50% w/w ;
- solution de salicylate/nitroprusside(15%/0,03%) constituée de150 g de Na-Salicylate ($C_7H_5NaO_3$) et 0,30 g de sodium nitroprusside ($Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$), ajustement à 1L avec de l'eau distillée ;
- solution d'hypochlorite de sodium (0,315 %) préparée par dilution de 6 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium 5,25% à 100 mL.

La procédure de dosage est la suivante : 0,5 mL de l'échantillon à doser sont mélangés avec 2,75 mL de la solution tampon, 1 mL de la solution de salicylate/nitroprusside(15%/0,03%), 1 mL de la solution d'hypochlorite de sodium (0,315 %). Le mélange est laissé au repos pendant 15 minutes à 37 °C et l'absorbance est ensuite lue à 650 nm.

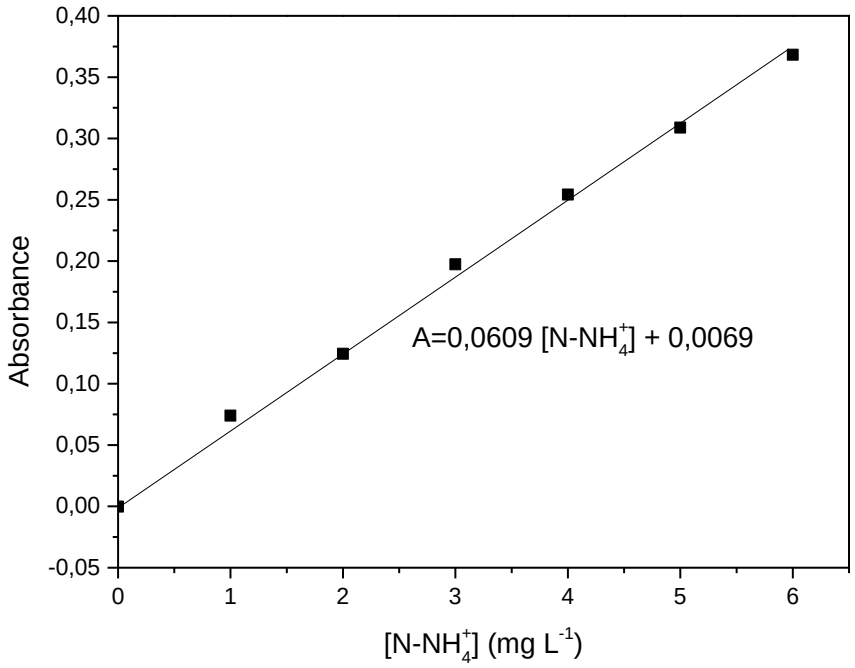


Figure C1 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des cations NH_4^+ par UV-visible

Annexe D : Publications