

# Table des matières

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Rappel bibliographique .....	5
I. Généralités sur les silicates .....	5
I.1. Classification des silicates .....	6
I.2 Les phyllosilicates.....	7
I.2.1 Classification des phyllosilicates .....	7
I.3 Les Polysilicates lamellaires naturelles .....	8
I.3.1 Classification des polysilicates .....	10
I.4 Origine de la kenyaïte .....	11
I.5 Structure.....	14
I.6 Synthèse .....	17
I.6.1 Synthèse en milieu hydrothermal.....	18
I.6.2 Synthèse en présence d'un structurant .....	20
I.7 Caractérisation .....	21
I.7.1 Analyse par diffraction de rayons X .....	21
I.7.2 Analyse par microscopie électronique à balayage .....	23
I.7.3 Analyse par spectroscopie infrarouge .....	25
I.7.4 Analyse thermique gravimétrique TG-DTG .....	27
I.7.5 Résonnance magnétique nucléaire RMN.....	27
I.7.5.1 le principe.....	28
I.7.5.2 RMN <sup>29</sup> Si de la kenyaïte-Na.....	28
I.7.5.3 RMN H de la kenyaïte-Na.....	30
I.7.5.4 RMN <sup>23</sup> Na de la kenyaïte-Na .....	31
I.8 Propriétés .....	31

I.8.1 l'intercalation .....	31
I.8.1.1 Définition .....	31
Exemples schématiques montrant le phénomène d'intercalation .....	33
I.8.1.2 Les forces motrices de l'intercalation .....	35
I.8.1.3 L'eau interlamellaire.....	35
I.8.1.4 Réaction de pontage .....	35
I.8.1.4.1 Caractéristiques.....	37
Exemples schématiques montrant le phénomène de pontage.....	38
I.8.2 L'échange ionique.....	39
I.8.2.1 Capacité d'échange cationique (C.E.C) .....	41
I.8.2.2 Capacité de gonflement.....	42
I.8.3 Le greffage .....	43
Exemples schématiques montrant le phénomène de greffage .....	45
I.8.4 Imprégnation .....	47
I.8.4.1 Imprégnation avec interaction.....	47
I.8.4.2 Imprégnation sans interaction .....	47
I.9 Application.....	48
I.9.1 Catalyse.....	48
I.9.2 Application environnementale .....	49
I.9.3 Application biologique.....	51
Objectifs de la thèse .....	52
Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse.....	54
Introduction .....	54
II.1 Réactifs utilisés.....	54
II.2 Protocole de synthèse de la kenyaite .....	55
II.3 Protocole d'échange d'ions .....	56
II.4 Protocole du test antibactérien.....	58
II.5 Techniques de caractérisation.....	58

II.5.1 Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	58
II.5.1.1 Principe.....	58
II.5.1.2 Appareillage.....	59
II.5.2 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR).....	59
II.5.2.1 Principe.....	59
II.5.2.2 Appareillage.....	59
II.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
II.5.3.1 Principe.....	60
II.5.3.2 Appareillage.....	60
II.5.4 Analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	60
II.5.4.1 Principe.....	60
II.5.4.2 Appareillage.....	61
II.5.5 La spectroscopie ultra-violet solide (UV).....	61
II.5.5.1 Principe.....	61
II.5.5.2 Appareillage.....	61
II.5.6 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	61
II.5.6.1 Principe.....	61
II.5.6.2 Appareillage.....	61
II.5.7 La spectroscopie photoélectrons X (XPS).....	61
II.5.7.1 Principe.....	61
II.5.7.2 Appareillage.....	62
Chapitre III : Caractérisation du matériau synthétisé : la kenyaite-Na.....	64
Introduction.....	64
III.1 Synthèse de la kenyaite sodique.....	64
III.1.1 Analyse par la diffraction de rayons X (DRX).....	64
III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	65
III.1.3 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
III.1.4 Analyse thermogravimétrique (TG).....	68
III.1.5 La spectroscopie rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	68
III.1.6 Spectroscopie ultra-violet visible du solide (UV).....	70

III.1.7 Analyse par spectroscopie photoélectrons X (XPS).....	70
Conclusion.....	74
Chapitre IV : Caractérisation des matériaux échangés : les kenyaites-Ag.....	76
IV. Introduction.....	76
IV.1 Matériaux échangés avec l'argent.....	76
IV.1.1 Suivre du potentiel Hydrogène des matériaux échangés avec l'argent .....	76
IV.1.2 Echange cationique dans les conditions normales .....	77
IV.1.3 Echange cationique dans une chambre noire .....	78
IV.2.1 Analyse par diffraction de rayons X .....	78
IV.2.2 La transformée de Fourier infrarouge (FTIR).....	79
IV.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	80
IV.2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	82
IV.2.5 La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	85
IV.2.6 Spectroscopie ultra-violet visible du solide (UV).....	90
IV.2.7 La spectroscopie photoélectrons X (XPS).....	92
IV. Conclusion .....	101
Chapitre V : Application biologique .....	103
V. 1. Introduction .....	103
V.1.1 Effet antibactérien .....	103
V.1 2 Rappel sur les bactéries .....	104
V.1 3 Caractéristiques de la souche bactérienne utilisée : <i>Escherichia coli</i> .....	105
V.1 4 Les infections bactériennes.....	106
V.1 5 Les Antibiotiques.....	106
V.1 6 Résistance des antibiotiques .....	107
V.2 Les métaux antibactériens .....	107
V.2 1 Position de l'argent.....	109

V.2.2 Test de sensibilité .....	110
V.3 Lecture des résultats .....	111
V. Conclusion.....	118
Conclusion générale .....	120
Annexe 1 : Les diffractogrammes de rayons X des échantillons B, C, D, E, F et G.....	123
Annexe 2 : Les thermogrammes des échantillons B, C, D, E, F et G .....	124
Annexe 3 : Spectres DRUV des échantillons B, C, D, E, F et G .....	125
Références .....	127
Résumé .....	145

RapportGratuit.com

# Liste des figures

## Liste des figures

Figure 1 : Classification des silicates. ....	6
Figure 2 : Diagramme schématisant les différents composés des phyllosilicates. ....	8
Figure 3 : Schéma des polysilicates en feuillet. ....	9
Figure 4 : Représentation de l'unité structurale de polysilicates lamellaires. ....	9
Figure 5 : Schéma représentant les silicates et les silicates en piliers. ....	10
Figure 6 : la carte géologique du lac Magadi. ....	12
Figure 7 : Model de Schweiger. ....	15
Figure 8 : Model de Brandt. ....	16
Figure 9 : Diagramme ternaire de formation: kenyaïte; kanémitte; magadiïte; makatite et silhydrite. ....	18
Figure 10 : Diffractogramme de poudre de rayons X de la kenyaïte-Na. ....	21
Figure 11 : Micrographies MEB de la kenyaïte-Na. ....	24
Figure 12 : Spectre infrarouge (FTIR) de la kenyaïte-Na synthétique. ....	25
Figure 13 : ATG de la kenyaïte-Na. ....	27
Figure 14 : Spectre RMN <sup>29</sup> Si du solide de la Kenyaïte-Na a) RAM b) CP RAM. ....	29
Figure 15 : Spectre RAM 1H de la kenyaïte. ....	30
Figure 16 : RAM <sup>23</sup> Na de la kenyaïte. ....	31
Figure 17 : Représentation schématique de la réaction d'intercalation. ....	32
Figure 18 : Schéma proposé pour la conversion structurelle de la magadiïte. ....	33
Figure 19 : intercalation d'une longue chaîne amine entre les feuillets silicates. ....	34
Figure 20 : Représentation schématique de l'intercalation et de la silylation de DDA et de APS de kenyaïte-H. ....	34
Figure 21 : Représentation schématique de l'intercalation calcéïne dans la magadiïte. ....	35
Figure 22 : Les différentes étapes de pontage. ....	37
Figure 23 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, d1 < d3 < d2. ....	37
Figure 24 : Dessin schématique pour la formation du silicate en feuillet ponté. ....	38
Figure 25 : Dessin schématique pour la formation de l'ilerite ponté. ....	39
Figure 26 : Dessin schématique pour la formation de la montmorillonite ponté. ....	39
Figure 27 : Représentation schématique des feuillets de la kenyaïte avant et après acidification. ....	40
Figure 28 : Représentation schématique d'un silicate en feuillet en feuillet gonflant. ....	43

Figure 29 : Schéma figurant le greffage d'éthylène dans la magadiite-H.....	45
Figure 30 : Illustration du processus d'organofonctionnalisation du greffage. ....	45
Figure 31 : Greffage du Si69 ou MPTES dans la magadiite. ....	46
Figure 32 : Greffage du PEI dans la magadiite. ....	46
Figure 33 : Protocole de synthèse de la kenyaite dans le milieu hydrothermal. ....	55
Figure 34 : Protocole d'échange cationique de la kenyaite-Na avec l'argent. ....	57
Figure 35 : DRX de la kenyaite-Na.....	65
Figure 36 : Spectromètre infrarouge de la kenyaite-Na.....	66
Figure 37 : Photographies MEB de la kenyaite-Na.....	67
Figure 38 : Thermogramme de la kenyaite-Na. ....	69
Figure 39 : Analyse chimique par EDS de la kenyaite-Na. ....	69
Figure 40 : UV solide de la kenyaite-Na.....	70
Figure 41 : Spectre XPS de la kenyaite-Na.....	71
Figure 42 : Spectre XPS du Na de la kenyaite-Na. ....	72
Figure 43 : Spectre XPS du Si de la kenyaite-Na.....	73
Figure 44 : Spectre XPS de l'Oxygène de la kenyaite-Na. ....	74
Figure 45 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons A, B, C, D, E, F et G.....	79
Figure 46 : Spectres FTIR des échantillons : A, B, C, D, E, F et G.....	80
Figure 47 : Thermogramme TG des échantillons : A, B, C, D, E, F et G.....	81
Figure 48 : Photographies MEB des échantillons : B, C, D, E, F et G.....	84
Figure 49 : Spectres EDS des échantillons B, C, D, E, F et G.....	87
Figure 50 : Nombre de cation de sodium sortant en fonction des cations entrant.....	89
Figure 51 : Taux d'échange expérimental en fonction du taux d'échange théorique.....	90
Figure 52 : Spectres DRUV des échantillons : B, C, D, E, F et G.....	91
Figure 53 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon B. ....	95
Figure 54 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon C. ....	96
Figure 55 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon D.....	97
Figure 56 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon E.....	98
Figure 57 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon F.....	99
Figure 58 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon G. ....	100
Figure 59 : Forme et composant de la souche E.coli.....	105
Figure 60 : Test de sensibilité.....	111
Figure 61 : les photographies avant et après test biologique pour les échantillons faits en présence de lumière.....	113

Figure 62 : Les photographies avant et après test biologique pour les échantillons faits dans le noir .....	114
Figure 63 : photographies avant (A) et après (B) test en présence de l'antibiotique (PC).....	116
Figure 64 : Représentation schématique du mécanisme antibactérien du nanocomposite Kenyaite-Ag .....	117

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre .....	5
Tableau 2 : Classification et composition chimique des polysilicates .....	11
Tableau 3 : les propriétés de la kenyaite .....	13
Tableau 4 : Distance interréticulaire et formule chimique des différents polysilicates .....	14
Tableau 5 : Réflexions relatives à la kenyaite-Na.....	22
Tableau 6 : bandes caractéristique à la kenyaite-Na .....	26
Tableau 7 : Déplacement chimiques de Si CP et Si SP de la kenyaite .....	29
Tableau 8 : Exemples d'intercalation sur les silicates en feuillets .....	33
Tableau 9 : Exemples montrant le phénomène de pontage .....	38
Tableau 10 : Capacité d'échange cationique pour des minéraux argileux [116] .....	41
Tableau 11 : CEC des polysilicates en feuillets et leurs caractéristiques.....	42
Tableau 12 : Greffage des silicates en feuillets .....	44
Tableau 13 : Imprégnation des silicates en feuillets .....	48
Tableau 14 : Matériaux testés comme catalyseurs.....	49
Tableau 15 : Application environnementale des silicates en feuillet.....	50
Tableau 16 : Exemples d'application biologiques des silicates en feuillet .....	51
Tableau 17 : Réactifs utilisés .....	54
Tableau 18 : Récapitulatif de la synthèse de la kenyaite.....	56
Tableau 19 : Récapitulatif du protocole d'échange de la kenyaite-Na avec l'argent.....	57
Tableau 20 : Analyse chimique EDS de la kenyaite-Na .....	68
Tableau 21 : Récapitulatif des éléments de la kenyaite-Na.....	71
Tableau 22 : Dénomination des échantillons .....	76
Tableau 23 : Evolution du pH des suspensions d'échange avant et après échange cationique avec de l'argent. ....	77
Tableau 24 : La perte de masse des échantillons échangées avec l'argent .....	82
Tableau 25 : La composition chimique des différentes kenyaite échangé avec l'argent .....	88
Tableau 26 : Paramètres XPS de la région Ag (3d <sub>5/2</sub> ) dans des échantillons contenant de l'argent.....	92
Tableau 27 : Paramètres XPS de la région O1s .....	93
Tableau 28 : Paramètres XPS de la région Na1s.....	94
Tableau 29 : Paramètres XPS de la région Si2p dans des échantillons contenant de l'argent .	94
Tableau 30 : Caractéristique de la souche Escherichia coli .....	106

Tableau 31: Les métaux antibactériens .....	109
Tableau 32: Diamètre de l’halo des échantillons pour les échantillons faits en présence et absence de lumière. ....	115
Tableau 33 : Diamètre de l’halo des échantillons pour les échantillons faits avec le contrôle positif.....	116

# Introduction générale

## Introduction générale

Récemment, les nanoparticules métalliques ont suscité un intérêt de recherche mondial en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques qui ont conduit à de nombreuses applications potentielles telles que l'activité catalytique, le revêtement et la photocatalyse. Certains de ces ions comme  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  développent une activité bactérienne intrinsèque. Cependant, leur utilisation comme agent antibactérien seul est très coûteuse et / ou toxique. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux composites par l'insertion de petites quantités de ces métaux dans des matrices solides inorganiques a été d'un grand intérêt ces dernières années. Ces agents antibactériens inorganiques ont plusieurs avantages par rapport aux agents organiques traditionnellement utilisés tels que la stabilité chimique, la résistance thermique, la sécurité à l'utilisateur, la durée d'action durable et peuvent potentiellement être utilisés dans des produits de tous les jours comme les peintures, les ustensiles de cuisine, les ustensiles scolaires et hospitaliers, etc. Comme ils appartiennent à la famille des silicates lamellaires, les argiles sont généralement utilisées dans la préparation de matériaux composites antibactériens. Cependant, malgré leur abondance dans la nature et à faible coût, l'utilisation de minéraux d'argile comme matrice inorganique nécessite un traitement long et coûteux. Par conséquent, le développement facile de nouvelles matrices minérales inorganiques ou synthétiques est nécessaire à développer. Comme les argiles, les silicates pontés, appelés aussi les acides siliciques cristallins, ont également des propriétés d'échange cationique et une d'intercalation remarquable. En effet, ces minéraux peuvent être facilement synthétisés et constituent donc une bonne alternative aux minéraux argileux en tant que matrices inorganiques antibactériennes. La Kenyaite est membre de la famille minérale des acides siliciques, qui comprend également le makatite, la kanémite, la magadiite et l'ilerite ou le RUB-18. Sauf la RUB-18, tous les autres matériaux ont été trouvés dans la nature. Le Matériau kenyaite a d'abord été découvert au Magadi Lake, au Kenya, en 1967. Sa composition chimique est  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et présente un espacement basal à environ 2.00 nm. La structure de la kenyaite a d'abord été élucidé en utilisant des déterminations de résonance magnétique nucléaire au sodium et au silicium; cependant, sa structure raffinée est encore inconnue aujourd'hui. La Kenyaite peut également être obtenue par synthèse hydrothermale sous sa forme de sodium. La présence de cations de sodium hydratés facilement échangeables dans l'espace intercalaire de ce matériau en fait un bon candidat pour une utilisation comme matrice inorganique antibactérienne.

Dans ce travail, le silicate de sodium de type kenyaite-Na a été synthétisée par un procédé hydrothermal utilisant de l'alcool éthylique comme co-solvant organique. Il est ensuite échangé avec des solutions de nitrate d'argent afin d'obtenir des matériaux composites Kenyaite-Ag à différentes teneurs en argent. Tous les matériaux obtenus sont caractérisés par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), des analyses thermogravimétriques (TG), des analyses chimiques (EDS), analyse par spectroscopie UV-visible à réflectance diffuse (DRUV) et par spectroscopie photoélectrons X (XPS). Les matériaux kenyaite-Na et Kenyaite-Ag ont été mis en contact avec des souches Escherichia Coli en milieu YEM solide afin d'évaluer leur activité antibactérienne potentielle.

Cette thèse est constituée de cinq chapitres :

En premier lieu, le chapitre I donne une étude bibliographique exhaustive sur les matériaux en feuillets et en particulier kenyaite-Na (origine, synthèse, caractérisation, propriétés et applications).

Le second chapitre donne les protocoles de synthèse de la kenyaite-Na et de l'échange ionique de ce matériau avec l'argent. Il donne aussi la description des différentes techniques d'analyses utilisées et les conditions d'analyses des matériaux préparés.

Le Chapitre III regroupe les résultats expérimentaux concernant la synthèse de la kenyaite-Na. Il est à noter que tous les matériaux obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), des analyses thermogravimétriques (TG), des analyses chimiques (EDS), analyse par spectroscopie UV-visible à réflectance diffuse (DRUV) et par spectroscopie photoélectrons X (XPS).

Le quatrième chapitre discute les résultats des différentes techniques d'analyse précédemment décrite pour les matériaux kenyaite-Na échangées avec l'argent.

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré à l'évaluation des propriétés biologiques de la kenyaite-Na et de ses formes échangées avec l'argent en les utilisant comme agents antibactériens contre la souche Escherichia Coli.

RapportGratuit.com

# *Contexte général et état de l'art*

# Chapitre I

## Rappel bibliographique

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I. Généralités sur les silicates

Nous savons aujourd'hui que le silicium est un constituant majeur de l'univers. Présent dans les astres, les gaz interstellaires et les poussières cosmiques, il est le septième élément le plus abondant de l'univers (derrière l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le carbone, l'azote et le néon). C'est donc l'élément métallique le plus abondant de l'univers.

Sur Terre, la répartition des éléments est encore plus remarquable puisque le silicium est l'élément le plus abondant (27,72 %) juste après l'oxygène (46,60 %). Sa présence s'y décline d'ailleurs avec une étonnante diversité, aussi bien dans le monde des minéraux que dans le monde des biomatériaux et est même indispensable à la biochimie du monde du vivant (plantes, bactéries)...

Dans le monde minéral, les minéraux silicatés -ou silicates- occupent donc une place privilégiée. Composés d'unités  $\{\text{SiO}_4\}$ , ils constituent plus de 90% de la masse de la croûte terrestre, et forment le groupe de minéraux le plus vaste que nous connaissons sur Terre (Tableau 1).

**Tableau 1** : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre

Minéraux	Formule chimique idéalisée	Clivage	Réseau cristallin	% massique
<b>Feldspaths</b>	<b>Orthoclase</b>	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Réseau en 3 dimensions	60
	<b>Plagioclase</b>	$(\text{Ca,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$		
<b>Quartz</b>	$\text{SiO}_2$	Aucun	Réseau en 3 dimensions	12
<b>Amphiboles</b>	$(\text{Mg, Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	2 plans à $60^\circ$ et $120^\circ$	Chaîne double (D)	9
<b>Pyroxènes</b>	$(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$	2 plans à angle droit	Chaîne simple (C)	8
<b>Olivine</b>	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	Aucun	Tétraèdre isolé (B)	7
<b>Micas</b>	<b>Muscovite</b>	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	Feuillet planaire (E)	4
	<b>Biotite</b>	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		

Leur abondance, leur diversité et leur accessibilité sont autant de qualités qui ont suscité l'intérêt chez l'homme. L'homo habilis, le premier, les a utilisés pour en faire les premiers outils de l'histoire de l'humanité. Dès lors, leur utilisation a jalonné l'évolution de l'homme, qui n'a eu de cesse de se les approprier.

De nos jours, les silicates sont employés couramment dans de nombreux domaines de l'industrie, aussi bien de manière directe (matière première des céramiques, verres, matériaux de construction) que pour réaliser des produits plus élaborés (papiers, peintures, cosmétiques, plastiques). C'est à ce titre que de nombreuses recherches sont menées aujourd'hui, visant à développer des matériaux silicatés de haute technologie (catalyse, matériaux composites, biomatériaux)...

### I.1. Classification des silicates

Les silicates forment une classe de matériaux extrêmement vaste, en composition, en structure, et en propriétés. Pour établir une classification de ces minéraux, il est d'usage d'employer des critères cristallochimiques. Comme les atomes de silicium sont presque toujours en coordinence tétraédrique et que les tétraèdres se connectent toujours entre eux par le sommet, il est alors commode de considérer l'arrangement de ces unités entre elles; ce qu'on appelle la dimensionnalité pour établir une classification des minéraux (plutôt que de les classer selon leur groupe d'espace). Dès lors, on retrouve les groupes de silicates bien connus [1] (Figure 1).

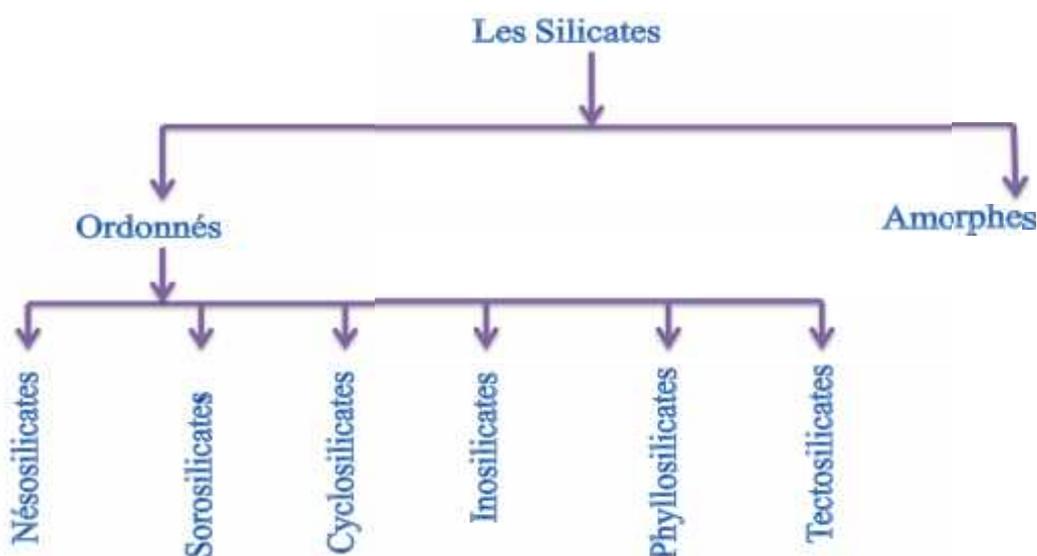


Figure 1 : Classification des silicates.

## I.2 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates, sont des minéraux du groupe des silicates construits par un empilement de feuillets tétraédriques («T») où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant reliée à un feuillet octaédrique («O») occupée par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li, etc.). On réalise ainsi des feuillets de tétraèdres, disposés selon un motif hexagonal, avec des pointes d'un même côté. La base du feuillet correspondant aux bases triangulaires est électriquement neutre. Sa structure est formée de feuillets formés par la superposition de feuillets de tétraèdres et d'octaèdres.

Dans la famille des argiles, on observe dans les tétraèdres des substitutions de l'atome  $\text{Si}^{4+}$  par Al, K, Na, Mg ou Fe. Ainsi les minéraux argileux sont constitués par une trame silicatée, qui s'étend d'une façon infinie dans un plan (001) et qui est obtenue par la condensation latérale d'une infinité de chaînes de type amphibole rubanée ou de type Pyroxène. Ces plans se superposent et ont abouti suivant les cas à des motifs à 2 feuillets, 3 feuillets, 4 feuillets. Cette organisation conduit à des cristaux qui sont tous aplatis avec un clivage (001) parfait. Ils sont mous et montrent des lamelles de clivages flexibles, voire même élastique, comme dans les micas [2].

Cette structure en motif conduit à la composition des différents types de Phyllosilicates.

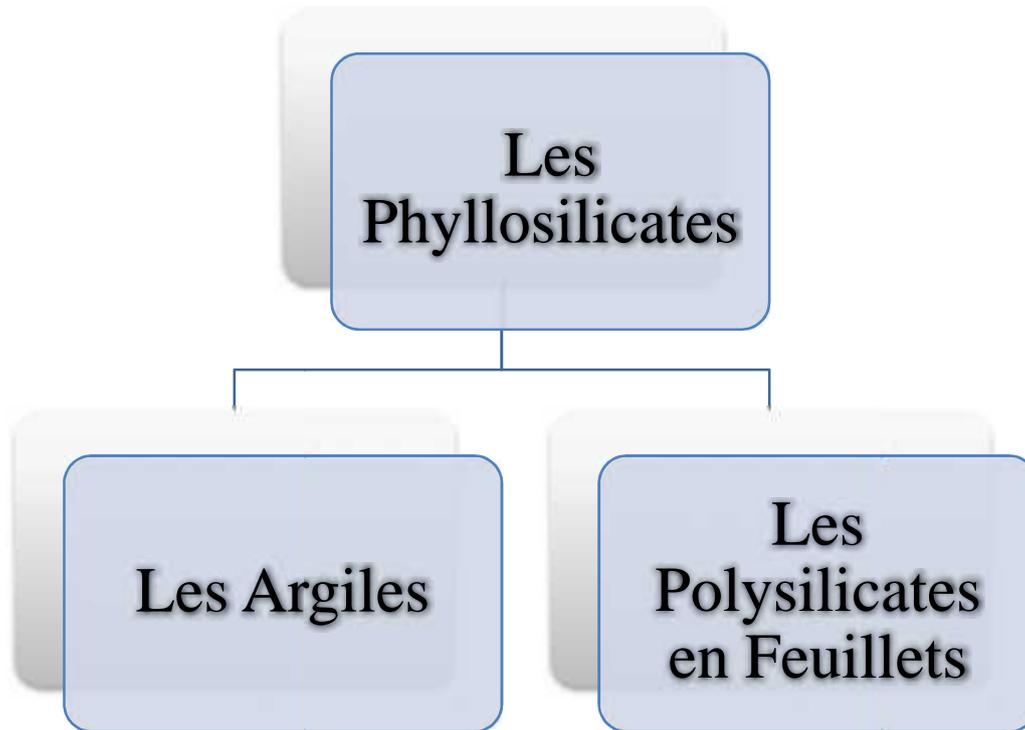
La classification s'effectue en considérant :

- le type de feuillet et son épaisseur.
- l'occupation du feuillet octaédrique : di-octaédrique ou tri-octaédrique.
- des liaisons interfoliaires
- les éléments de symétrie.

À propos de ces éléments, le système de cristallisation des Phyllosilicates est pseudo hexagonal, c'est-à-dire que les minéraux vont se comporter comme ceux du système hexagonal, alors qu'ils appartiennent, en réalité, au système Monoclinique ou Triclinique [3].

### I.2.1 Classification des phyllosilicates

Ainsi les phyllosilicates sont composés des argiles et des polysilicates en feuillet. (Figure 2)



**Figure 2 :** Diagramme schématisant les différents composés des phyllosilicates.

### 1.3 Les Polysilicates lamellaires naturelles

Les polysilicates lamellaires, appelés aussi acides siliciques forment une famille qui comporte six membres (kenyaite, magadiite, makatite, kanémite, ilerite (octosilicate de sodium) et silhydrite) [3–9] sont des matériaux structurellement liés. A l'exception de l'ilerite, tous les silicates mentionnés ci-dessus sont d'origine naturels, mais ils peuvent être facilement préparés au laboratoire par synthèse hydrothermale [8, 10]. Il est généralement admis que tous ces matériaux ont des structures en feuillets. Les Figure 3 et Figure 4 représentent l'unité structurale des polysilicates lamellaires [11]. Les structures exactes de la magadiite, l'ilerite. La kanémite et la kenyaite sont inconnus [12]. Ces matériaux sont en effet microcristallins et leurs cristaux sont beaucoup trop petits pour une étude de résolution structurale par diffraction de rayons X sur monocristal ou par affinement Reitveld sur poudre. En conséquence, les informations structurales ont été obtenues par d'autres techniques telles que la diffraction de rayons X sur poudre, la RMN du solide, et la spectroscopie IR. Les acides siliciques présentent des propriétés [13] intéressantes telles l'adsorption interlamellaire de l'eau [14–16] et des molécules organiques et l'échange d'ions [17] des cations de surface. Ces propriétés suggèrent des applications potentielles [18, 19] comme des échangeurs de cations [20],

adsorbants [21–23], catalyseurs [24], supports de catalyseurs [25, 26], tamis moléculaires pour la pharmacie [27], des enzymes et d'autres agents [28].

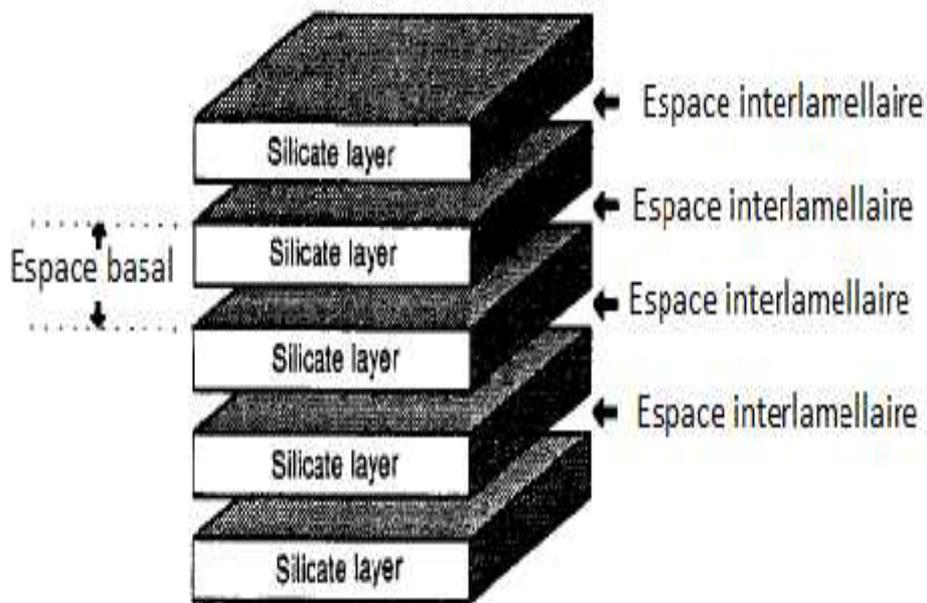


Figure 3 : Schéma des polysilicates en feuillet.

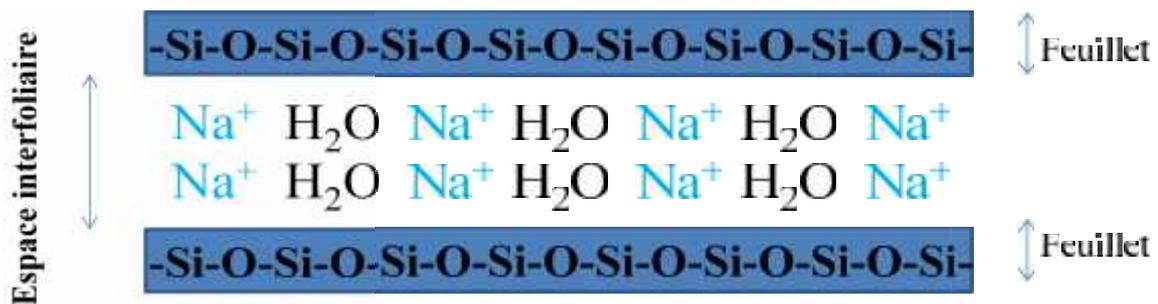
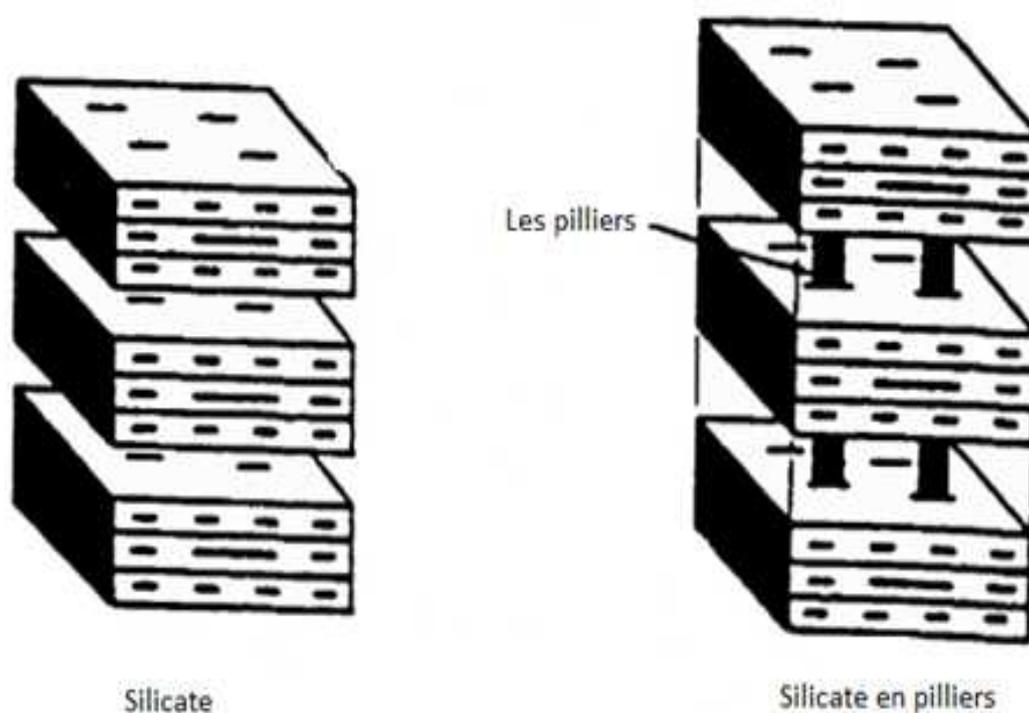


Figure 4 : Représentation de l'unité structurale de polysilicates lamellaires.

Récemment, ces phyllosilicates ont reçu une attention particulière en raison de leur capacité à se transformer en acides siliciques par échange de protons. Les polysilicates lamellaires sont des hôtes très utiles dans la formation de matériaux à piliers [29] en raison de la présence de groupements silanols réactifs dans leur espace interfoliaire. Le pontage, « Pillaring », signifie

l'insertion d'espèces robustes organiques ou inorganiques comme piliers entre les feuillets comme illustré dans la Figure 5. [30–33]. De cette façon, un réseau poreux est obtenu. Les silicates à piliers ont des applications potentielles [34] en tant que catalyseurs [35], tamis moléculaires [36], etc.

Comparés aux zéolites qui sont des matériaux microporeux, actuellement utilisés aussi comme tamis moléculaires et catalyseurs [37] dans l'industrie, les silicates à piliers peuvent avoir deux avantages distincts. Tout d'abord, les silicates à piliers ont une plus grande gamme de tailles de pores, variant de 10 à 70  $\text{\AA}$  quant à celle des zéolithes est d'environ 20  $\text{\AA}$  au maximum. Le deuxième avantage de silicates à piliers est que la taille des pores peut être contrôlée par la hauteur des piliers entre les feuillets [29, 38, 39].



**Figure 5 :** Schéma représentant les silicates et les silicates en piliers.

### I.3.1 Classification des polysilicates

Les polysilicates lamellaires sont à leur tour composés de cinq familles selon la littérature qui sont: Makatite, Kanémitte, Octosilicate, Magadiite et la kenyaite comme le montre le Tableau 2.

**Tableau 2** : Classification et composition chimique des polysilicates

Polysilicate	Formule pour 1 Na <sub>2</sub> O
Makatite	<b>Na<sub>2</sub>O.4SiO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>
Kanémite	<b>Na<sub>2</sub>O.4SiO<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>
Octosilicate	<b>Na<sub>2</sub>O.8SiO<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O</b>
Magadiite	<b>Na<sub>2</sub>O.14SiO<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O</b>
<b>Kenyaite</b>	<b>Na<sub>2</sub>O.22SiO<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O</b>

L'objectif de cet étude est basée sur la kenyaite, nous nous proposons de décrire dans un premier temps la structure des polysilicates lamellaires, de façon à mettre en relief les spécificités structurelles et par la suite la synthèse et caractérisation.

#### I.4 Origine de la kenyaite

La Kenyaite, un silicate de sodium hydraté cristallin, qui a été trouvé pour la première fois dans les dépôts du lac Magadi, Kenya [40, 41]. Ce lac est composé de carbonate-bicarbonate de sodium qui précipite et est séché par intermittence. Les saumures actuelles ont un pH de l'ordre de 10 ou plus et contiennent jusqu'à 2700 parties par million de silice totale sous forme de SiO<sub>2</sub> [42]. Il contient des concrétions de kenyaite, qui survient comme un produit d'altération de magadiite. La transformation magadiite – kenyaite peut être exprimée par l'équation d'Eugester 1967 [41] :



Elle est habituellement préparée sous des conditions hydrothermales. Sa composition chimique est **Na<sub>2</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>41</sub>(OH)<sub>8</sub>. nH<sub>2</sub>O** [14, 43, 44]. La structure est formée d'un feuillet silicate et d'un espace interfoliaire contenant des ions oxygènes terminaux équilibrés par des ions Na<sup>+</sup>. Son espacement basal est de l'ordre de 20 .

La structure de la kenyaite reste inconnue, mais elle est généralement formée de feuillets silicates composé de tétraèdre [SiO<sub>4</sub>] séparés par des cations sodium hydratés. Ces cations qui assurent la neutralité électronique de la charpente silicate anionique sont facilement

échangeables en solution ; ce qui confère à ce matériau des propriétés d'échange ionique et d'intercalation remarquables. La Figure 6 présente la carte géologique du lac Magadi.

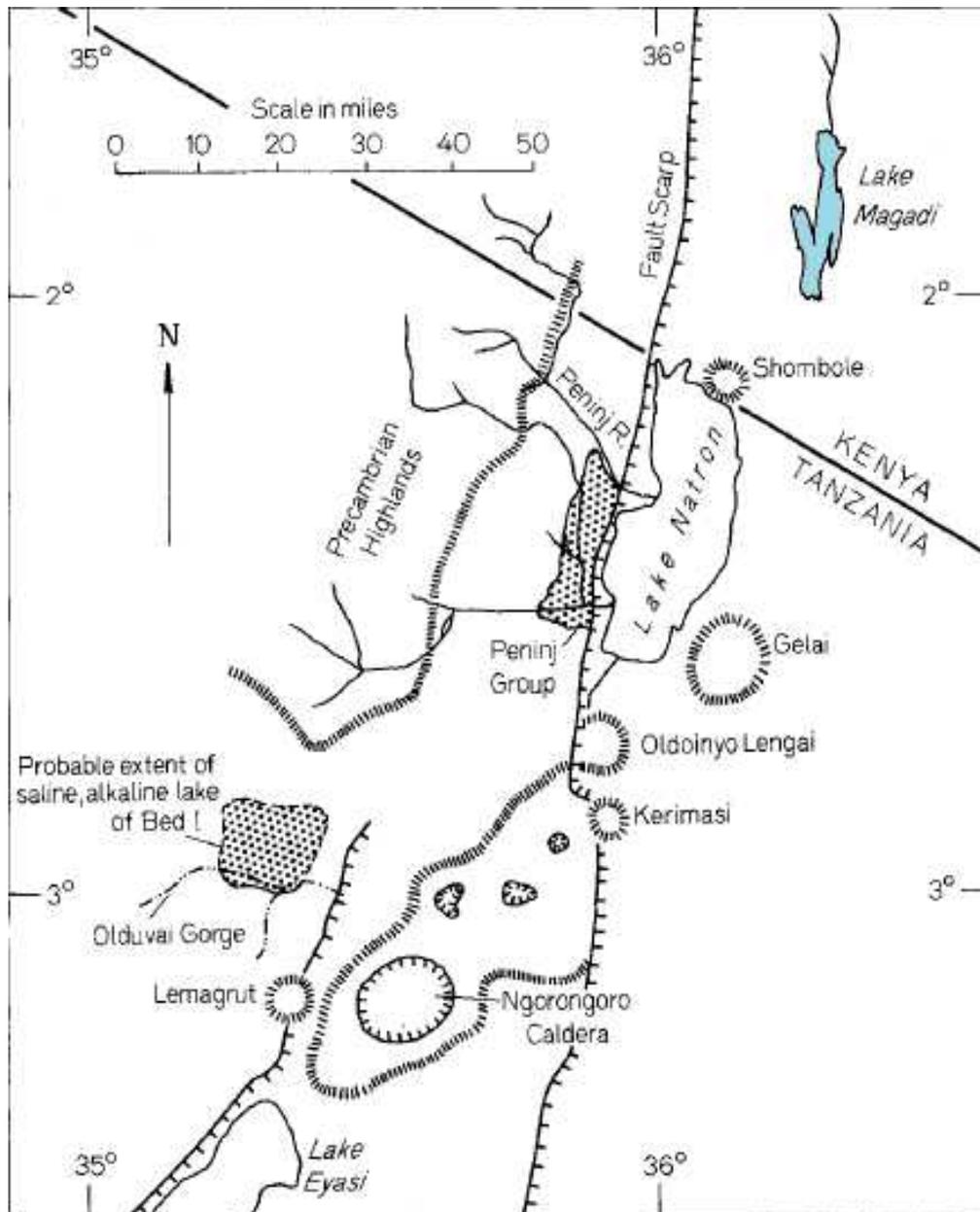


Figure 6 : la carte géologique du lac Magadi.

Le Tableau 3 montre les différentes propriétés chimiques, optiques, physiques et cristallographiques de la kenyaite sodique.

**Tableau 3** : les propriétés de la kenyaite

Propriétés chimiques	
<b>Classe chimique</b>	SILICATES
<b>Sous-classe chimique</b>	Silicates non classés
<b>Formule chimique</b>	$\text{Na}_2 \text{Si}_{22} \text{O}_{41} (\text{OH})_8 6\text{H}_2\text{O}$
<b>Impuretés</b>	Ti; Al; Fe; Mn; Ca; K
Propriétés optiques	
<i>Propriétés optiques</i>	Transparent
<i>Indice de réfraction</i>	1,48
Propriétés physiques et apparence	
<i>Morphologie</i>	NODULAIRE
<i>Densité</i>	3,18
<i>Couleur</i>	Blanche
<i>Trace</i>	Blanche
Propriétés cristallographiques	
<b>Système cristallin</b>	MONOCLINIQUE
<b>a</b>	7,79
<b>b</b>	19,72
<b>c</b>	7,30
<b>Alpha=gamma</b>	90°
<b>Beta</b>	95,90°

## I.5 Structure

Comme précédemment discuté, la magadiite, la kenyaite et l'ilerite sont des matériaux microcristallins. Aucune étude par diffraction aux rayons X sur monocristal n'a été effectuée sur un de ces silicates [45]. À ce jour, les informations structurales ont été obtenues auprès d'autres techniques telles que la diffraction de rayons X sur poudre, la RMN du solide, et la spectroscopie infrarouge (FTIR). Des études de diffraction rayons X sur poudre ont suggéré que toutes les trois espèces ont des structures en feuillet avec de très grands espacements basaux (15,6, 19,7 et 11,0 pour la magadiite, la kenyaite et l'ilerite, respectivement) (Tableau 4). L'espacement basal se réfère à la somme de l'épaisseur d'un feuillet de silicate et de l'espace intercalaire. L'espace intercalaire contient des cations sodium hydratés et / ou de protons pour neutraliser les ions d'oxygène terminaux,  $\equiv\text{Si-O}^-$ , des feuillets silicates.

**Tableau 4 :** Distance interréticulaire et formule chimique des différents polysilicates

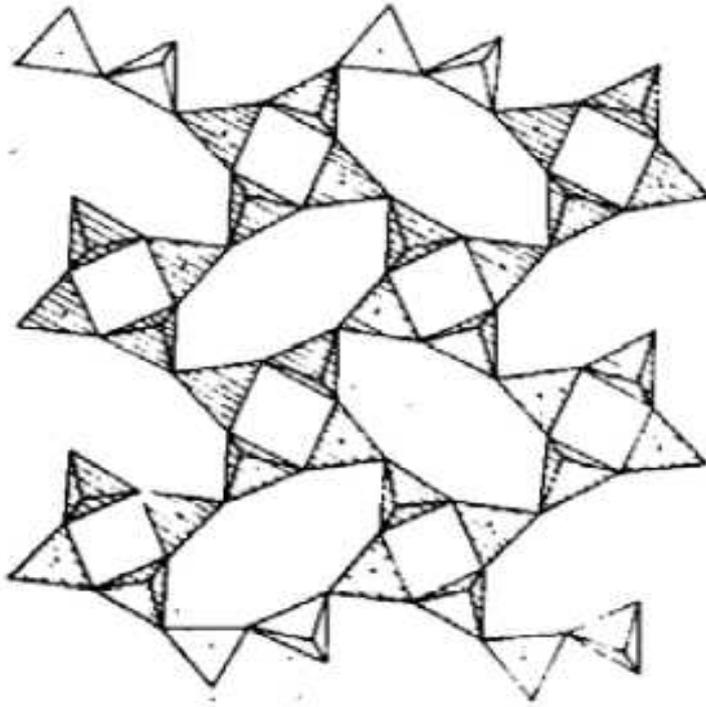
Polysilicate	Formule pour 1 Na <sub>2</sub> O	Distance interréticulaire d <sub>001</sub> ( )	Référence
Makatite	<b>Na<sub>2</sub>O.4SiO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>	<b>9.03</b>	[11, 46–48]
Kanémité	<b>Na<sub>2</sub>O.4SiO<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	<b>10.3</b>	[12, 45, 49, 50]
Octosilicate/ilerite	<b>Na<sub>2</sub>O.8SiO<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O</b>	<b>11.0</b>	[45, 51–53]
Magadiite	<b>Na<sub>2</sub>O.14SiO<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O</b>	<b>15.6</b>	[8, 45, 54–57]
<b>Kenyaite</b>	<b>Na<sub>2</sub>O.22SiO<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O</b>	<b>20.0</b>	[13, 41, 45, 51, 58–62]

Plusieurs signaux bien résolus sont observés dans le spectre RMN RAM <sup>29</sup>Si. Ceux-ci sont composés de :

- Un seul signal bien résolu à -99 ppm du aux atomes de silicium de type Q<sup>3</sup> et peut être facilement attribué aux atomes de silicium  $\equiv\text{SiO}^-$  et  $\equiv\text{Si-OH}$  terminaux de l'espace interfoliaire
- Plusieurs signaux de type Q<sup>4</sup> qui suggèrent que les structures de la magadiite, kenyaite et ilerite sont constituées de feuillets de silicate multiples montrant la présence de plusieurs silicium dans des environnements différents [48].

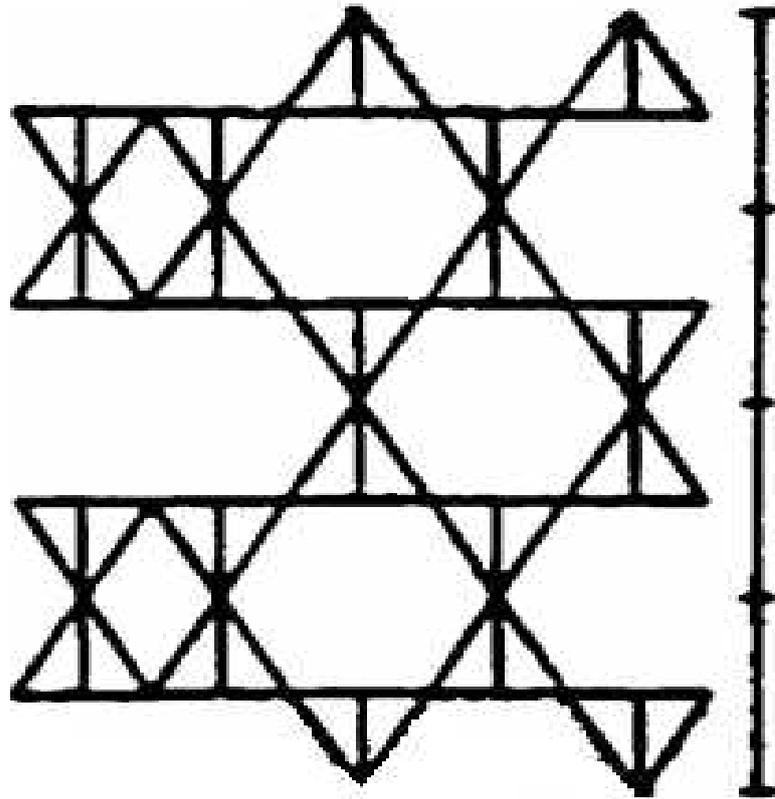
Sur la base des données RMN plusieurs modèles de structure ont été proposés pour ces trois matériaux.

**Model de Schweiger :** Ce modèle a été développé sur la base de la structure de la makatite. Le rapport  $Q^3/Q^4$  de 4,07 dans le cas de kenyaite suggère que celle-ci soit composée de cinq feuillets de makatite interconnectés. Bien que ce modèle prédit correctement la composition chimique et les rapports observés  $Q^3/Q^4$ , une grande anomalie est constatée entre les valeurs des espacements basaux calculées et observées de ces matériaux (Figure 7).



**Figure 7 :** Model de Schweiger.

**Model de Brandt :** Ce modèle a été proposé par Brandt et ses collaborateurs [63, 64]. Comme le modèle 1 (celui de Schweiger), ce modèle a également suggéré que le feuillet kenyaite est constitué d'un nombre variable de feuillets simples. Toutefois, afin de faire correspondre les espacements basaux observés avec ceux théoriques, le feuillet simple dans ce modèle n'était plus lié à la structure de la makatite. Donc, ce modèle suggère que le feuillet de la kenyaite se compose de quatre feuillets simples liés entre eux par alternance de sommets comme indiqué dans la Figure 8.



**Figure 8 :** Model de Brandt.

En résumé, à partir de l'étude RMN  $^{29}\text{Si}$ , il est clair que la kenyaite est formée de feuillets silicates multiples. Bien que plusieurs modèles structuraux aient été proposés, aucun d'entre eux n'a été accepté. En effet, les résultats RMN et diffraction X sur poudre sont en contradiction et en absence de caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal, d'autres études s'avèrent nécessaires.

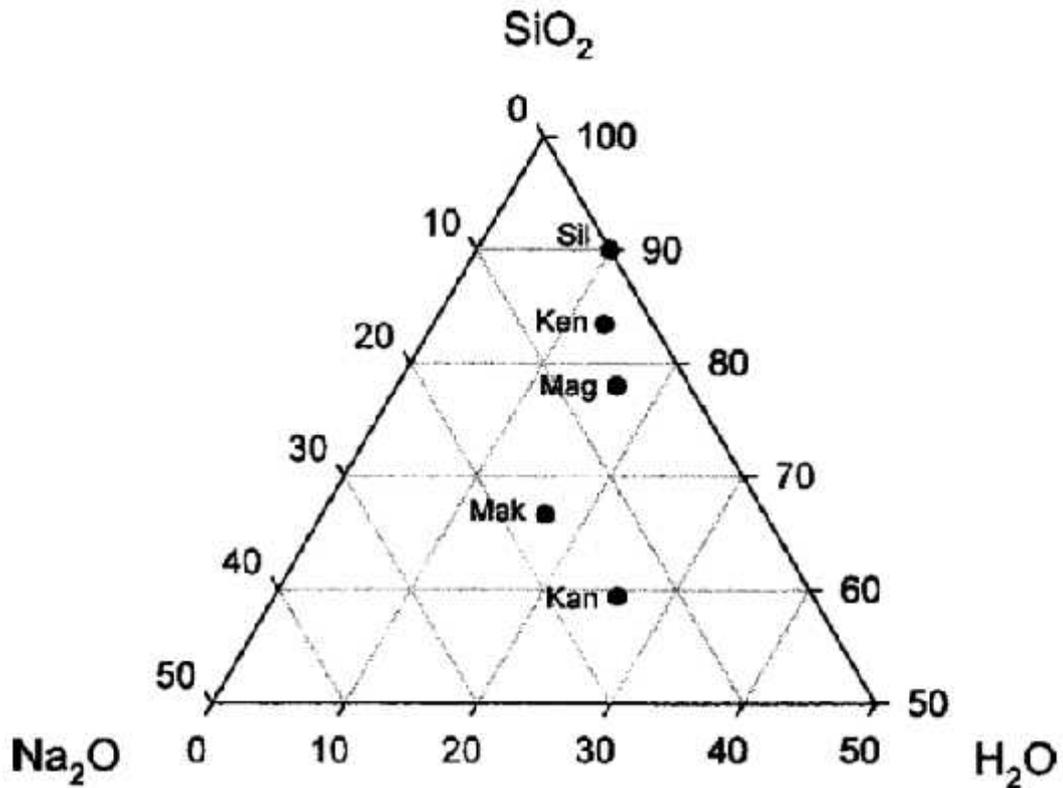
## I.6 Synthèse

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés en laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. La première synthèse d'un polysilicate qui a été effectuée est celle de l'octosilicate réalisée par McCulloch en 1952 [65]. Il l'a préparé en mélangeant 15 parties de gel de silice avec 3,6 parties d'hydroxyde de sodium et 30 parties d'eau. Les ingrédients ont été placés dans une ampoule en pyrex scellée qui a été chauffée à 100°C pendant quatre semaines. A son insu, le même auteur avait aussi réussi la synthèse de la magadiite et de la kenyaite avant même leur découverte.

Ce procédé hydrothermal est toujours très utilisé de nos jours pour la synthèse des polysilicates [66, 67]. Par contre, les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées de façon à réduire le temps de réaction. C'est en augmentant la température de la réaction que ce dernier peut être considérablement réduit.

En 1995 [68], Graham a publié un nouveau procédé pour la synthèse des polysilicates. Cette méthode implique le mélange de différents rapports de métasilicate de sodium hydraté et de gel de silice. Ces mélanges sont ensuite chauffés à des températures variant de 50 à 900°C pour des périodes de temps allant jusqu'à 18 heures. De cette façon, il a synthétisé la magadiite, la kanémite et l'octosilicate. Les modifications dans les rapports des différents réactifs sont en accord avec la composition de chacun des polysilicates. Aussi, on observe que plus la teneur en Si est élevée plus l'épaisseur de la feuille de silicate est importante [10, 69–73].

Un diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  délimitant les zones de formation de différents silicates de sodium hydratés est donné sur la Figure 9 [74].



**Figure 9** : Diagramme ternaire de formation: kenyaite; kanémité; magadiite; makatite et silhydrite.

### I.6.1 Synthèse en milieu hydrothermal

Les silicates cristallisés s'obtiennent habituellement par cristallisation hydrothermale d'un gel constitué d'une phase liquide et d'une phase solide.

Le milieu réactionnel contient :

- les sources d'éléments T de charpente (T=Si)
- les sources d'agents minéralisateurs (OH, F)
- les cations minéraux et/ou espèces organiques (cations ou molécules neutres) dans le cas des solides microporeux.
- un solvant (en général l'eau).

La synthèse de ces matériaux se fait en milieux généralement basiques à des températures pouvant atteindre 700°C (celles-ci sont généralement inférieures à 200°C dans le cas des

zéolithes). Les anions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$  permettent la solubilisation des espèces réactives du gel (silice) et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance. Les anions fluorures, à côté de leur rôle minéralisateur, peuvent jouer un rôle de co-structurant en stabilisant certaines unités de construction de l'édifice minéral [60].

Les facteurs influant sur la nature du composé formé sont très nombreux. Il existe, en effet, à côtés des paramètres thermodynamiques, de nombreux autres paramètres dits cinétiques. Les premiers nommés correspondent à la température, la pression et la composition chimique. Les paramètres cinétiques, quant à eux, sont en premier lieu le temps de réaction, mais aussi tous les facteurs liés à la préparation du gel et qui influencent sa "réactivité" (nature des matières premières engagées, méthode de préparation du gel, ordre d'addition des réactifs...), sans oublier tous les facteurs impliqués lors de la réaction hydrothermale à proprement parlé (milieu agité ou non, forme et volume du réacteur...) [4, 75, 76].

Aussi, la synthèse des acides siliciques est régie par la nature des ions alcalins. Dans les solutions aqueuses de silice ou dans les solutions d'hydroxyde de sodium à des températures égales ou supérieures à  $100^\circ\text{C}$ , la magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) se forme préférentiellement [77]; tandis que  $\text{K}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{xH}_2\text{O}$  est facilement précipité à partir de des solutions d'hydroxyde de potassium [78]. Ce silicate de potassium est étroitement lié à la kenyaite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) [40, 79], sauf pour une réactivité accrue intra-cristalline. Evidemment, les ions de potassium exercent une influence contraire sur la réactivité des phyllosilicates hydratés et les minéraux argileux 3/1. Les ions potassium réduisent ou même bloquent les réactions intra-cristallines (échange de cations, gonflement) des minéraux argileux plus chargée, mais augmentent la réactivité des phyllosilicates hydratés [80].

Beneke et Lagaly (1983) [81] ont décrit la synthèse de la kenyaite et magadiite dans le domaine de températures entre  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  « Speculative field boundary » : limite du champ spéculatif pour la proposition de formation de kenyaite et magadiite. Des solutions ayant des rapports  $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} < 150:12$  ont donné la magadiite qui s'est ensuite transformée en kenyaite. Pour des rapports plus élevés, la kenyaite se forme directement.

La Kenyaite et la magadiite ont également été obtenues comme sous-produits dans la synthèse de zéolithes à haute teneur en silice [82, 83].

Ces dernières années, un intérêt industriel accrue pour la synthèse de nouveaux systèmes silicate a été signalé, notamment en matière de production de catalyseurs pour utilisation dans

les procédés industriels et de modifications pour améliorer le rendement des mécanismes existants de synthèse de silicate [79].

### I.6.2 Synthèse en présence d'un structurant

La synthèse de la kenyaïte est souvent effectuée à des températures supérieures à 100 °C, en l'absence d'un structurant ou d'un agent dirigeant la structure, sur une période d'une semaine à deux ans, habituellement sous agitation. Afin d'obtenir des phases pures à des températures de réaction plus élevées et dans des temps plus courts, la synthèse de silicates en feuillets l'aide de structurants a été tentée. Contrairement aux zéolithes, seules quelques tentatives d'utilisation de structurants ont été décrites. La triéthanolamine a été testée dans des synthèses de silicates en feuillet ; Cependant, un résultat a été détecté seulement pour la makatite [84, 85]. La cristallisation de la magadiïte à l'aide de N, N, N', N'-tétraméthylurée comme structurant a été rapportée [86–88].

En 1992, Schweiger et ses collaborateurs [69, 89] ont synthétisé la kenyaïte en utilisant le polychlorure de diéthylallylammonium en tant que structurant. Borade [90], Cheng [91] et Guray [92] ont également contribué à la formation de la kenyaïte-Fe et la kenyaïte-Na respectivement, en utilisant l'hexaméthylèneimine (HMI). La cristallisation de la kenyaïte nécessite cependant des temps de chauffage élevés, par exemple, 7 jours à 140°C, 15 jours à 150°C, sept jours sous agitation, ou 9 jours sous vieillissement statique à 45°C. Les améliorations obtenues dans la synthèse de la kenyaïte ou les phyllosilicates de manière générale (meilleure cristallinité, grande pureté) peuvent améliorer leur potentiel commercial. Dans le cadre d'un effort d'évaluation les propriétés d'agent structurant de plusieurs polyéthers dans la synthèse de silicates, Feng et Balkus [69] ont observé qu'une quantité de ~200 à 300 millièmes du poids total en polyéthylène glycol serait le meilleur structurant pour avoir un silicate en feuillet tel que la magadiïte, la kenyaïte et l'octosilicate bien cristallisé, quant aux synthèses faites sans structurant mènent à des produits amorphes. L'influence de la source de silice, ainsi que la modification de la transformation de phase (de la magadiïte - kenyaïte à la kenyaïte - magadiïte), ont été décrites [84]. Il a été conclu que les changements rapportés sont étroitement liés au structurant. Malheureusement, la calcination du structurant conduit à une perte de cristallinité de plus de 90%.

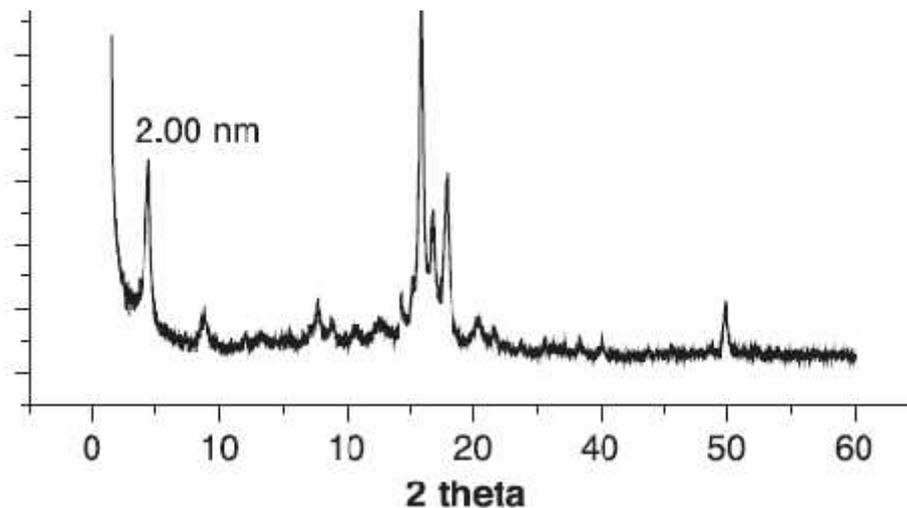
Plus récemment, la kenyaïte et la magadiïte ont été synthétisées en présence de l'alcool éthylique (5,75 ml) comme structurant à partir d'hydrogels à des températures de 130, 150 ou 180 °C pour une durée de 1 à 12 jours. [62].

## I.7 Caractérisation

La kenyaïte a été synthétisée par la méthode hydrothermale telle qu'utilisée par plusieurs auteurs [62, 91, 93–97]. Ces matériaux sont caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, les analyses thermogravimétrique (TG-ATD-DSC), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la résonance magnétique nucléaire RMN.

### I.7.1 Analyse par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X sur poudre (XRD) est la première méthode utilisée pour l'identification de la kenyaïte et la détermination de son réseau cristallin, de ses paramètres de maille et de son espacement basal. La Figure 10 donne l'indexation de toutes les raies de diffraction telles que rapportées dans la fiche JCPDS 42-1350. La distance interréticulaire correspondant à la réflexion 001 est de l'ordre de 2.00 nm [98, 79] les autres réflexions relatives à la kenyaïte-Na sont donnés sur le Tableau 5.



**Figure 10 :** Diffractogramme de poudre de rayons X de la kenyaïte-Na.

Tableau 5 : Réflexions relatives à la kenyaite-Na

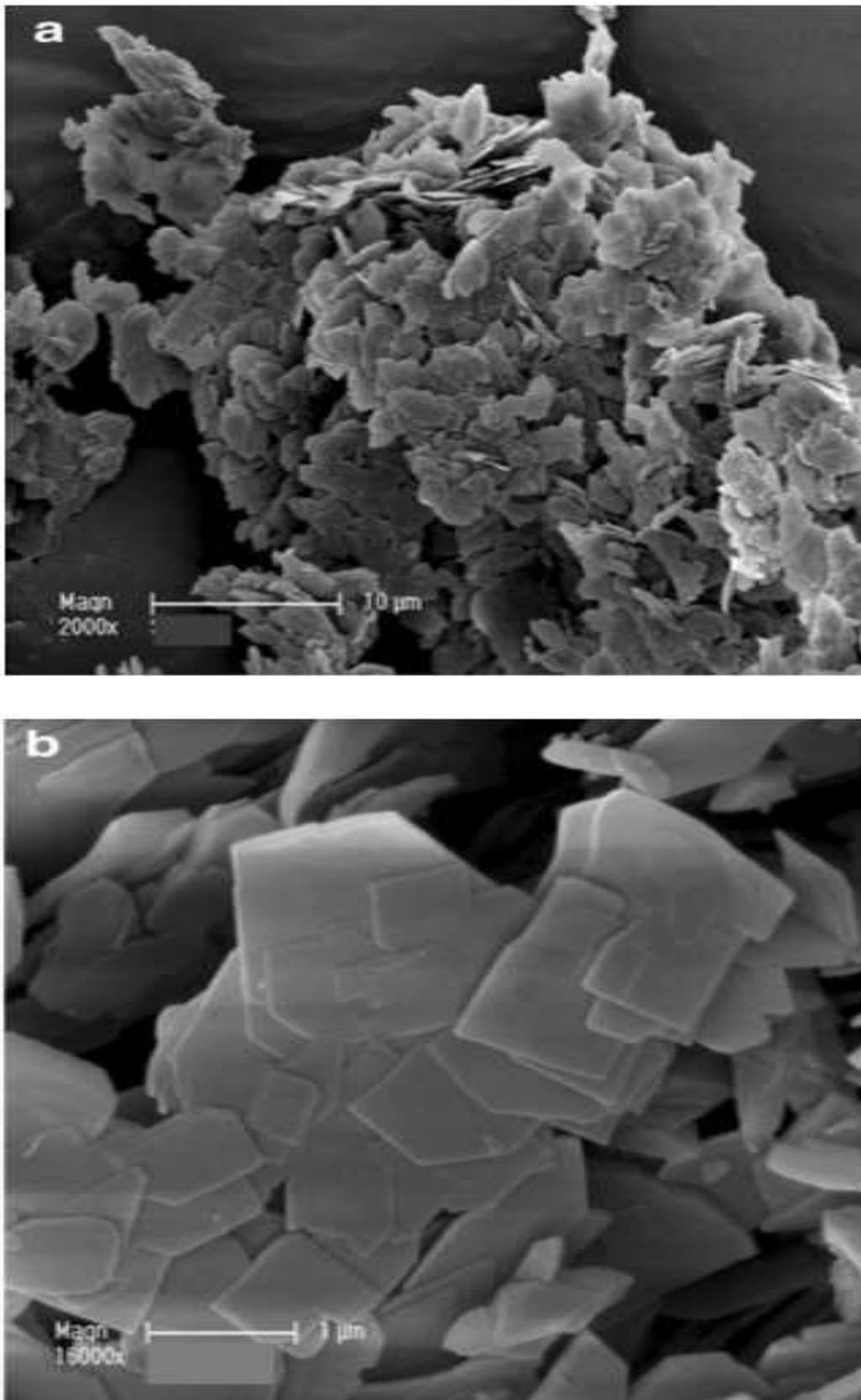
2Theta	d <sub>001</sub>	I <sub>obs</sub>
4.419	19.98085	466
8.853	9.98050	136
12.119	7.29716	12
13.274	6.66494	21
14.811	5.97634	2
15.697	5.64116	26
17.180	5.15722	35
17.788	4.98245	62
18.854	4.70300	114
20.788	4.26966	92
21.644	4.10257	110
22.424	3.96159	85
24.321	3.65673	35
25.245	3.52497	46
25.915	3.43530	596
26.560	3.35336	1000
27.836	3.20249	296
30.334	2.94421	86
31.506	2.83728	30
32.620	2.74290	14
33.688	2.65832	14
35.530	2.52466	69
36.451	2.46293	69
37.082	2.42246	19
38.402	2.34219	17
39.423	2.28381	25
40.100	2.24683	86
42.331	2.13343	48
43.631	2.07283	16
45.656	1.98548	34
48.505	1.87530	47

49.761	1.83086	175
52.008	1.75694	20
54.761	1.67495	31
55.245	1.66141	22
56.733	1.62130	15
59.827	1.54464	65
62.024	1.49509	6
63.163	1.47085	9
63.978	1.45406	32
65.894	1.41634	30
67.522	1.38611	35
68.013	1.37729	136

\* $I_{obs}$  : Intensité observée

### I.7.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

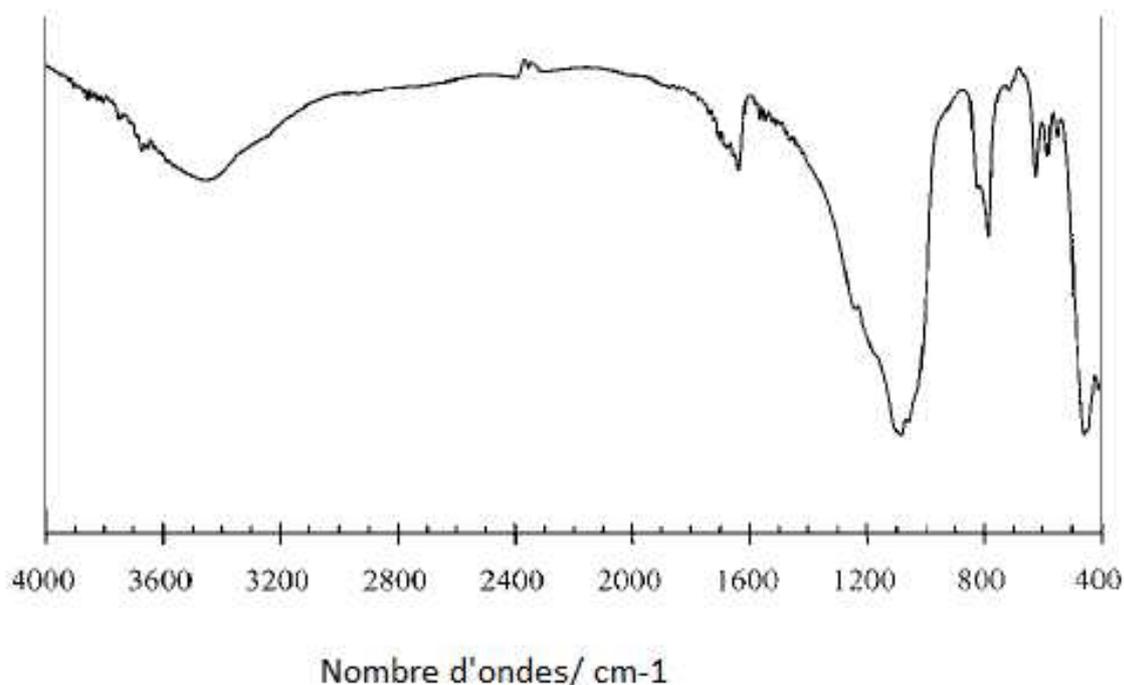
La forme et la taille des cristaux ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). La littérature montre deux types de morphologie caractéristiques de la kenyaïte. La première montre des cristaux en forme de plaques lamellaires liées en eux (Figure 11) [35, 62, 91, 97]. La deuxième montre des agrégats de cristaux réguliers ayant l'aspect roses des sables. [95].



**Figure 11** : Micrographies MEB de la kenyaite-Na.

### I.7.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Plusieurs études par spectroscopie Infrarouge (FTIR) sont reportées dans la littérature [93]. La Figure 12 montre le spectre infrarouge de la kenyaite sodique. Les bandes principales caractéristiques sont celles liées à la présence d'eau dans la structure physisorbée inorganiques, aux bandes à  $3470$  et  $1632\text{ cm}^{-1}$  représentée par l'élongation (OH), et la déformation  $\delta(\text{OH})$ . Une bande très faible à  $3738\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la présence de groupes silanols libres. L'accotement à  $1250\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué au mode d'élongation asymétrique des vibrations Si-O-Si, mais pourrait aussi être lié à cinq chaînons. Les bandes à  $1090$  et  $1055\text{ cm}^{-1}$  peuvent être assignées à l'élongation des vibrations de fréquence (Si-O). Comme prévu, les bandes provenant des vibrations de l'eau à  $3500$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  diminué drastiquement en intensité, en raison de l'élimination de l'eau directement collés au cation sodium, provoquant une augmentation de la fréquence dans l'élongation du silanol de la forme d'acide silicique du composé. Le Tableau 6 récapitule les bandes vibrationnelles de la kenyaite-Na.



**Figure 12 :** Spectre infrarouge (FTIR) de la kenyaite-Na synthétique.

Tableau 6 : bandes caractéristique à la kenyaite-Na

Bande	Attribution	Nom
3664 m	} (OH)	Elongation
3571 m		
3458 m,br		
1672 m	} (HOH)	Déformation
1629 m		
1242 s	} <sub>as</sub> (Si-O-Si)	Elongation asymétrique (ou cinq chaînons)
1204 (sh)		
1169 s		
1091 vs	} (Si-O <sup>-</sup> )	Elongation
1057 s		
799 s	} <sub>s</sub> (Si-O-Si)	Elongation symétrique
782 s		
696 vw	} <sub>s</sub> (Si-O-Si)	Elongation symétrique
661 w		
619 m		
574 w		
545 m		
488 (sh)		
453 vs		
430 s	(Si-O-Si); (O-Si-O); ( a-O);	mode externe de H <sub>2</sub> O
401 s		
346 (sh)		

### I.7.4 Analyse thermique gravimétrique TG-DTG

TG-ATD de la kenyaïte-Na (Figure 13) montre endotherme associé sur un balayage ATD provenant de la déshydratation. Les pertes de poids inférieures à 200°C sont attribuées à la déshydratation, tandis que celles supérieures à 300°C proviennent vraisemblablement des pertes d'eau par condensation des groupes silanols pour former des liaisons siloxanes. La libération de l'eau à deux étages à 362 K (physisorption) et à 462 K (structurellement liée OH) pour l'effet exothermique à 1100 K devrait être lié à la transition de phase, ce qui marque la limite supérieure de la stabilité de ce matériau [96, 99].

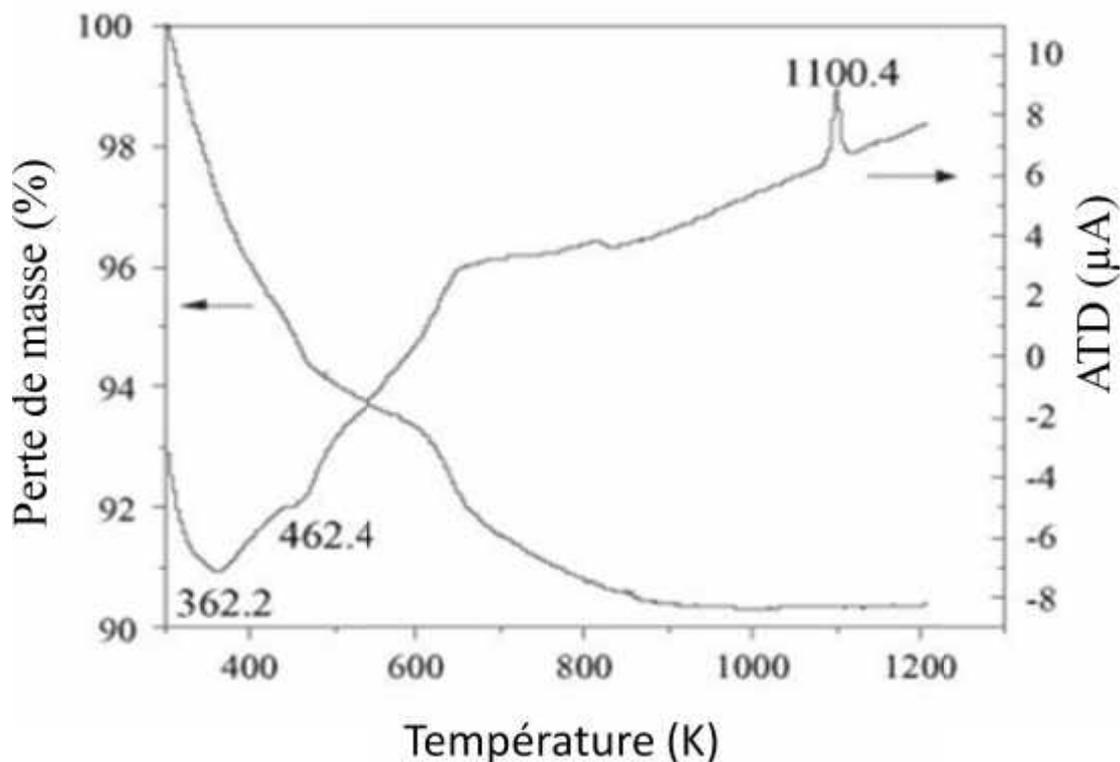


Figure 13 : ATG de la kenyaïte-Na.

### I.7.5 Résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettent une radiation RF et retourneront à leur état initial au niveau de moindre d'énergie.

### I.7.5.1 le principe

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ [46]. La Figure 14 montre la RMN  $^{29}\text{Si}$  de la kenyaite-Na.

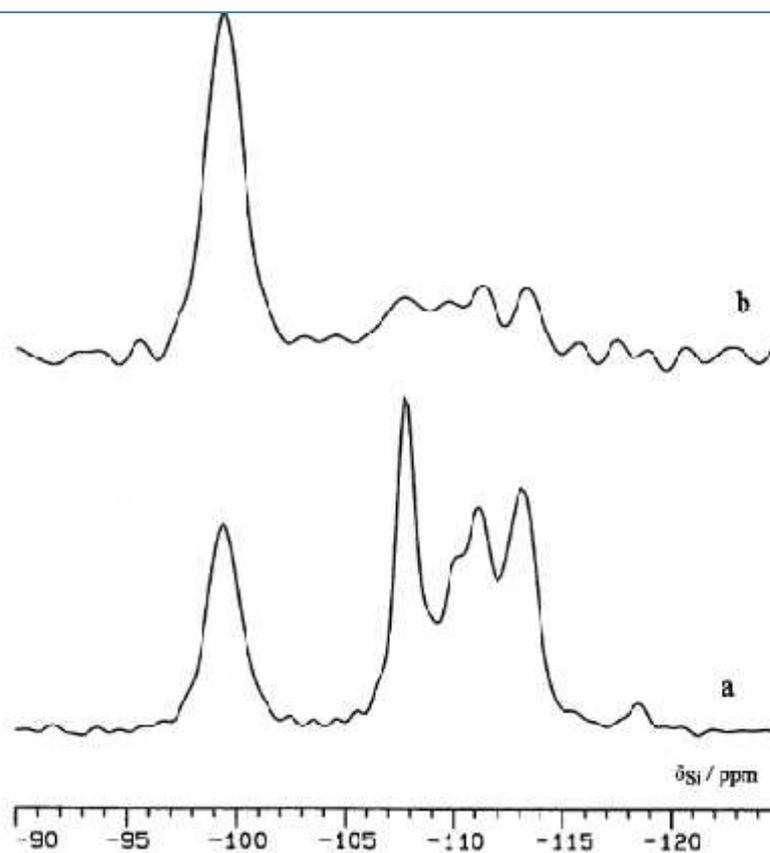
### I.7.5.2 RMN $^{29}\text{Si}$ de la kenyaite-Na

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des polysilicates lamellaires contiennent des pics bien résolus dans la région  $\delta_{\text{Si}}$  entre -90 à -120. Les signaux peuvent être affectés à des atomes de silicium de type  $\text{Q}^3$  ou  $\text{Q}^4$ . La makatite et la kanemite contiennent des atomes de silicium de type  $\text{Q}^3$  seulement, alors que l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite contiennent à la fois des espèces  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$ . Certains spectres contiennent plus d'une espèce de silicium de la même connectivité, mais il est plus difficile d'effectuer d'autres assignations: des différences structurelles inconnues responsable des deux lignes  $\text{Q}^3$  en makatite ou des trois lignes  $\text{Q}^4$  en magadiite, par exemple. Des propositions provisoires ont été faites dans les deux cas: Nesbitt [100] a attribué les pics de makatite sur la base de la liaison au sodium alors que Schwieger a attribué la variation du déplacement chimique  $\text{Q}^4$  dans la magadiite aux différences dans les angles des liaisons  $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ . Une étude à une seule impulsion RMN  $^{29}\text{Si}$  pour la kenyaite valait la peine d'être étudié puisque le rapport  $\text{Q}^3: \text{Q}^4$  de cet échantillon est inconnu. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Nesbitt [46], qui a analysé trois des échantillons de kenyaite, dont l'un a donné des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de haute qualité comme le montre la Figure 14. Un intéressant résultat de son travail était que la ligne  $\text{Q}^4$  à haute fréquence,  $\delta_{\text{Si}} = -108,2$ , n'a donné aucun signal lors la polarisation croisée  $^1\text{H-26 Si}$  avec un temps de contact de 2 ms; ce signal a été assigné à un site de silicium dans le feuillet de silicate sans protons voisins. L'échantillon de kenyaite a une répartition similaire des déplacements chimiques  $\text{Q}^4$  que l'échantillon de Nesbitt, mais le pic de basse fréquence à  $\delta_{\text{Si}} = -107,7$  donne un signal de polarisation croisée. Le petit pic à haute fréquence,  $\delta_{\text{Si}} = -118,5$ , ne donne aucun signal sur  $^{29}\text{Si}$  CP. En résumé ; Les spectres SP et CP contenaient tous deux un seul pic  $\text{Q}^3$  et plusieurs pics de type  $\text{Q}^4$ . Une certaine sélectivité a été observée sur la polarisation croisée, mais pas sur celle signalée par Nesbitt. Le rapport de site a été déterminé approximativement. Il semble

que le rapport entre les sites  $Q^4$  et les sites  $Q^3$  est de 5: 1. Le Tableau 7 résume les résultats trouvés.

**Tableau 7 :** Déplacement chimiques de Si CP et Si SP de la kenyaite

Expérience	$Q^3$		$Q^4$	
	si / ppm	$1/2$ / Hz	si / ppm	$1/2$ / Hz
<b>RAM</b>	-99,4	66	-107,7	47
			~110	sh
			-111,1	~60
			-113,2	63
			-118,5	~60
<b>CP RAM</b>	-99,4	75	-107,7	75
			-109,6	~60
			-111,2	~60
			-113,4	~60

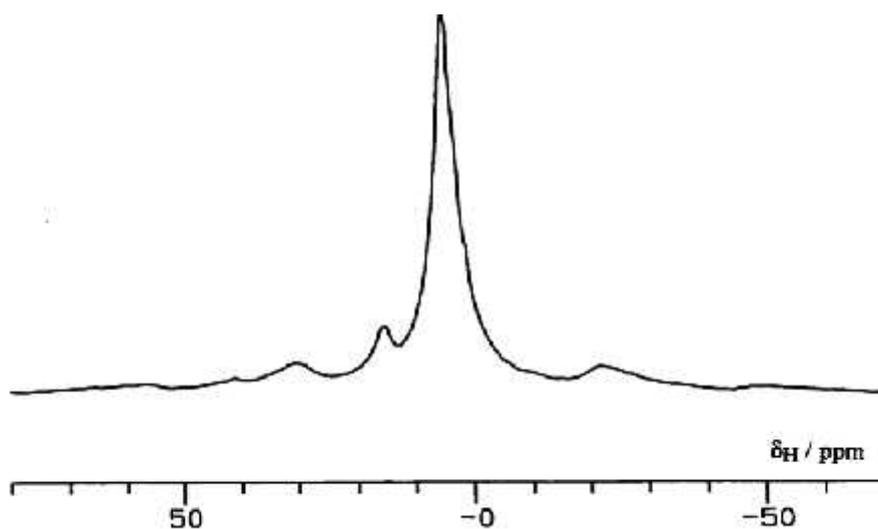


**Figure 14 :** Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du solide de la Kenyaite-Na a) RAM b) CP RAM.

### I.7.5.3 RMN $^1\text{H}$ de la kenyaite-Na

Les spectres RAM de proton pour kenyaite ont été acquis à deux champs (correspondant aux fréquences d'émetteur de 200 MHz et 300 MHz). Dans les deux cas le spectre contient deux lignes, à 15ppm et à 5ppm. Cependant, les lignes sont larges et il y a des bandes latérales tournantes étendues. Le spectre  $^1\text{H}$  RAM (Figure 15) est assez similaire à celui de la magadiïte. Il consiste en une intense absorption d'eau, à  $\delta_{\text{H}}$  4,8, et un signal à  $\delta_{\text{H}}$  15,1 qui peut être attribué à des protons fortement liés par liaison l'hydrogène. Les pics ont été assignés de la même manière que ceux pour la magadiïte. Il y a des bandes latérales qui tournent autour des deux signaux; ceux-ci sont plus étendus pour le proton de l'eau. Le déplacement chimique des protons liés par H peut être lié à une distance de liaison -O-H-O de 252 pm, en utilisant l'équation suivante :

$$\delta_{\text{H}} = 79.05 - 0.255 \cdot d(\text{O-H}\cdots\text{O})/\text{pm}$$



**Figure 15 :** Spectre RAM  $^1\text{H}$  de la kenyaite.

### I.7.5.4 RMN $^{23}\text{Na}$ de la kenyaite-Na

La Figure 16 montre que deux types de kenyaite sont identifiés. Certains échantillons ont un seul pic  $^{23}\text{Na}$  SP tandis que deux sont observés dans d'autres. Pour la magadiite et l'octosilicate, les résultats ont donné des spectres SP  $^{23}\text{Na}$  avec un seul signal autour de  $\delta_{\text{Na}} -3$ , à 52,938 MHz. Les échantillons avec deux signaux semblent être plus rares. Cependant, il n'y a pas de corrélation simple entre l'origine de l'échantillon et le nombre de signaux.

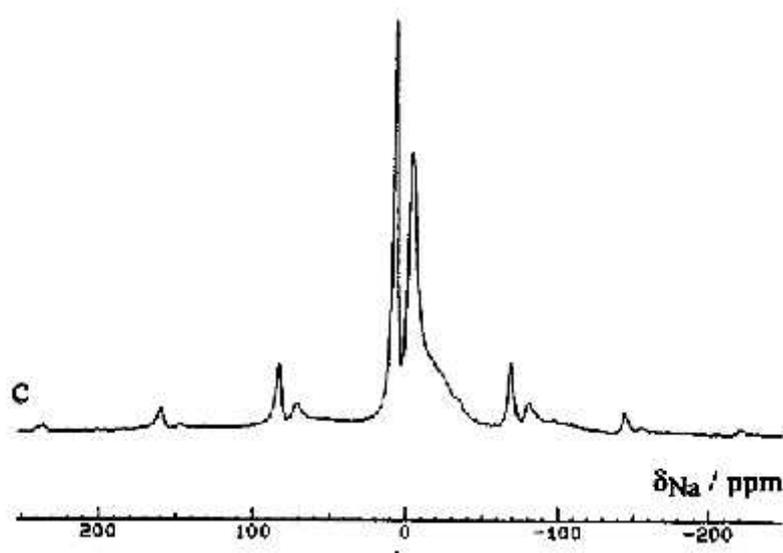


Figure 16 : RMN  $^{23}\text{Na}$  de la kenyaite.

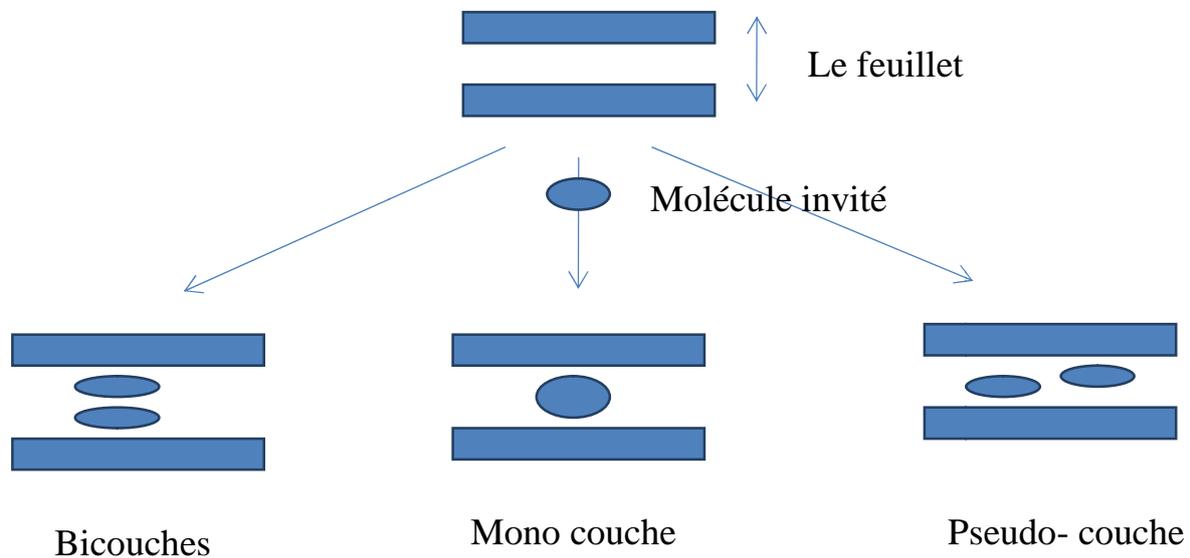
## I.8 Propriétés

### I.8.1 L'intercalation

#### I.8.1.1 Définition

L'intercalation est l'insertion réversible de molécules ou cations organiques volumineux (molécules invités) entre les feuillets d'un solide lamellaire bidimensionnel (matériau hôte) tout en conservant les propriétés structurales de ce solide. Une des importantes caractéristiques des solides lamellaires est la possibilité de l'expansion de leur espace interfoliaire; ce qui permet d'accommoder une large variété de molécules organiques et former ainsi une grande variété de système «hôte-invités» avec des structures et propriétés uniques, comme il est schématisé dans la Figure 17 [101]. Pour être intercaler la molécule

organique doit avoir un moment dipolaire supérieur à 3.5 debyes (1 debye  $D=0.33 \cdot 10^{-29}$  C.m) et doit aussi avoir des sites pouvant accepter des liaisons Hydrogènes. Les bases présentant un  $pK_b < 9$  sont également facilement intercalés [6, 60, 72, 102–106].



**Figure 17** : Représentation schématique de la réaction d'intercalation.

**Les matériaux hôte** : les matériaux hôtes sont ceux qui reçoivent les molécules invités dans leur espace interfoliaire et forme ainsi des composés intercalés [107]. Ils peuvent être du graphite, des l'argile, des phosphate métallique, des phosphanates et des polysilicates en feuillets.

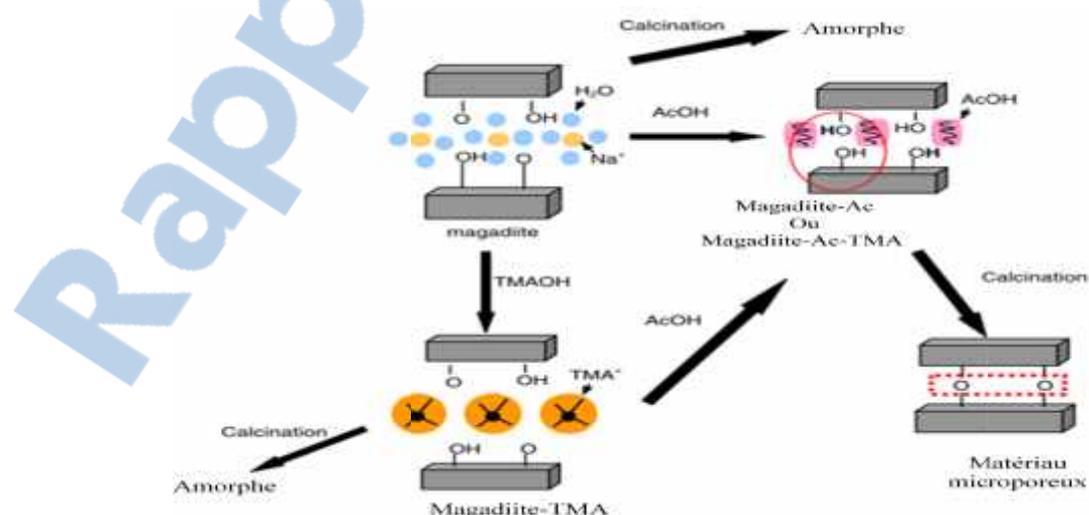
**Les molécules invités** : ce sont des molécules ou des cations qui peuvent être intercalés ou greffés dans l'espace interfoliaire du matériau hôte. Le Tableau 8 donne des exemples d'intercalation sur les silicates en feuillets.

**Tableau 8 :** Exemples d'intercalation sur les silicates en feuillets

Année	Silicate en feuillet	Molécules ou cations invités	Référence
1997	<b>Kenyaite</b>	Fe	[90]
2003	<b>Kenyaite et magadiite</b>	poly (propyleneoxide) amines	[108]
2004	<b>Magadiite</b>	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	[6]
2004	<b>Kenyaite-H</b>	DDA (dodécyl amine) et APS (3-aminopropyltriéthoxysilane)	[98]
2007	<b>Magadiite</b>	CTAB (Bromure de cétrimonium)	[102]
2009	<b>Kenyaite</b>	N-propyldiéthyltriméthoxysilane et bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]tétrathiofide	[94]
2009	<b>Magadiite</b>	AcOH (acide acétique) et TMAOH (hydroxyde de tétraméthylammonium)	[67]
2017	<b>Magadiite</b>	$\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$	[109]
2017	<b>Magadiite</b>	Calcéine	[56]
2018	<b>Polysilicate en feuillet</b>	8-hydroxyquinoline	[45]

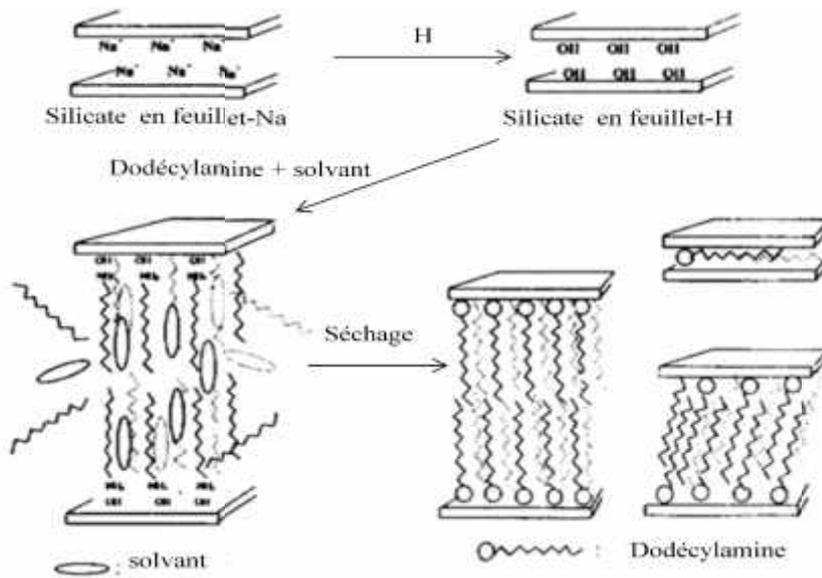
### Exemples schématiques montrant le phénomène d'intercalation

- Intercalation de l'acide acétique, AcOH, dans les feuillets de la magadiite [67] (Figure 18)



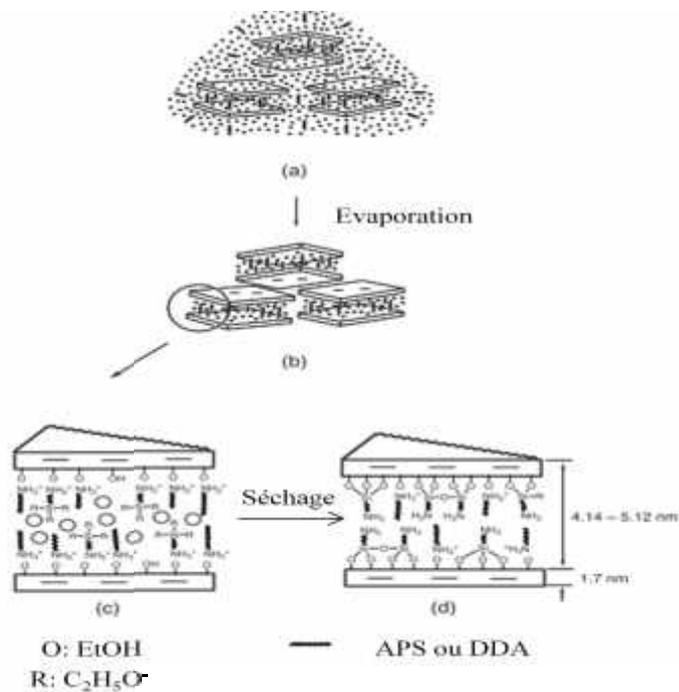
**Figure 18 :** Schéma proposé pour la conversion structurale de la magadiite.

- Intercalation de dodécylamine dans les feuillets des silicates lamellaires [110] (Figure 19)



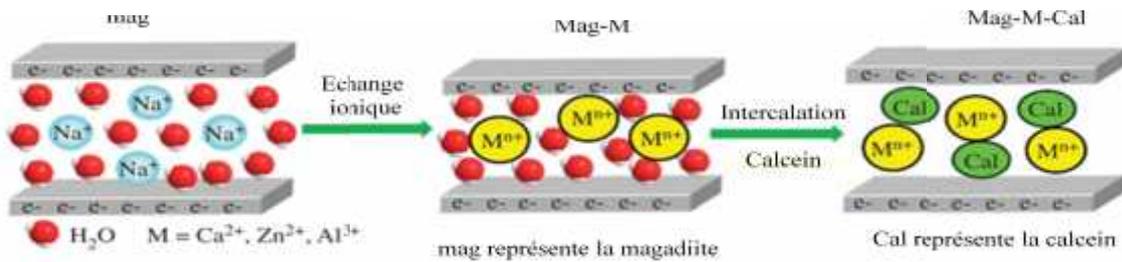
**Figure 19 :** intercalation d'une longue chaîne amine entre les feuillets silicates.

- Intercalation de 3-aminopropyltriéthoxysilane et dodécylamine dans les feuillets de H-kenyaite [98] (Figure 20)



**Figure 20 :** Représentation schématique de l'intercalation et de la silylation de DDA et de APS de kenyaite-H.

- Intercalation de la Calcéine dans les feuillets de la magadiite [56] (Figure 21)



**Figure 21** : Représentation schématique de l'intercalation calcéine dans la magadiite.

### I.8.1.2 Les forces motrices de l'intercalation

Les forces motrices de l'intercalation [49] sont:

- Réaction d'échange des cations interfoliaires.
- L'adsorption de molécules polaires : intercalation ion-dipôle ou formation de liaison hydrogène.
- Les réactions acido-basique (entre le matériau hôte et la molécule organique).
- Les réactions de formation de complexe par transfert de charge.

### I.8.1.3 L'eau interlamellaire

L'espace interlamellaire des polysilicates lamellaires contient des molécules d'eau qui entourent les cations de compensation interfoliaires. L'eau se trouve sous deux formes soit physisorbée soit interlamellaire. L'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire est due au fait que la molécule  $H_2O$  est polaire ; de ce fait, elle oriente son dipôle négatif vers les cations [111]. Ainsi ; elle génère les propriétés d'intercalation dans l'espace interfoliaire.

Dans la kenyaite, qui présente une périodicité  $d_{001}$  de 19,8 l'eau forme une bicouche. Une fois acidifiée le composé résultant, que l'on nommera kenyaite-H, contient un feuillet simple d'eau donnant une périodicité,  $d_{001}$  de 17,7 [112]. Le lavage des ions sodium réduit la possibilité d'hydratation du minéral.

### I.8.1.4 Réaction de pontage

L'intérêt accordé ces dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métallique par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. Depuis les années 70, une nouvelle famille de matériaux tridimensionnels, semblables aux zéolites, appelée « argiles pontées », a vu le jour. Elle a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type

Montmorillonites ou Beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par un acide fort (ou une base forte) selon la nature du métal choisi. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers d'oxydes métalliques rigides et résistants. Ces solides ont une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [113]. Le concept de "l'argile à piliers" a été introduit pour créer des nanopores entre des feuillets silicates adjacents par réticulation. Les matériaux obtenus sont appliqués comme adsorbants et catalyseurs poreux [45].

Le principe schématisé du pontage est de prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire gonflant, d'y intercaler dans une première étape, par échange cationique entre les feuillets, des espèces polymériques cationiques permettant d'obtenir un espacement basal pouvant atteindre parfois le double de l'épaisseur du feuillet. Celle-ci reste maintenue après calcination, alors que l'argile non intercalée se serait refermée pour donner environ  $10\text{\AA}$  dans les cas des argiles [114] et  $17.7\text{\AA}$  dans le cas de la kenyaite [112].

Le pontage se base sur trois notions :

- L'intercalation: C'est la première étape du pontage. C'est une insertion quasi-réversible entre les feuillets des argiles gonflantes d'espèces chimiques variées (minérales, organiques neutres ou chargées). Les périodicités  $d_{001}$  observées par diffraction de rayons X subissent une augmentation considérable parfois de cinq fois la distance initiale du feuillet isolé [115]
- Le phénomène d'irréversibilité et de stabilité thermique: L'ouverture des feuillets ne résiste généralement pas à l'augmentation de la température, il y a risque de lessivage des éléments structuraux.
- La porosité: Il est évident que si tout l'espace interlamellaire est rempli et qu'aucune molécule ne peut y accéder, la notion de tamis moléculaire est perdue.

Le pontage défini par ces trois notions conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaires, traduit du terme anglais par *pillared inter-layered clays (P.I.L.C)*

### I.8.1.4.1 Caractéristiques

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes :

- Un écartement  $d$  entre les feuillets suffisamment important: Celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier.
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle.
- Une porosité importante.
- Une acidité développée qui peut être de force et d'origine différente (acidité de Brønsted ou de Lewis) [116, 117].

La Figure 22 et 23 récapitule les différentes étapes de pontage ainsi que le Tableau 9 montre quelques exemples du phénomène de pontage

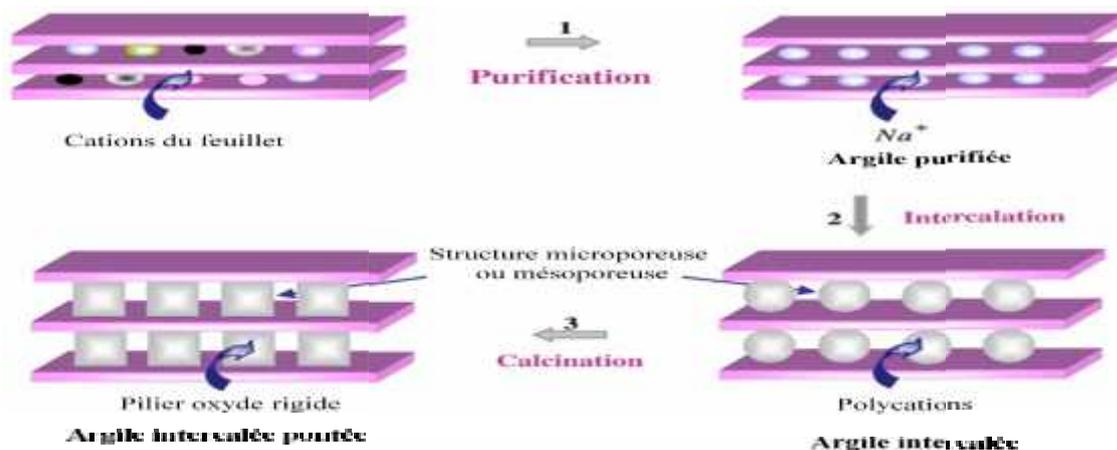


Figure 22 : Les différentes étapes de pontage.

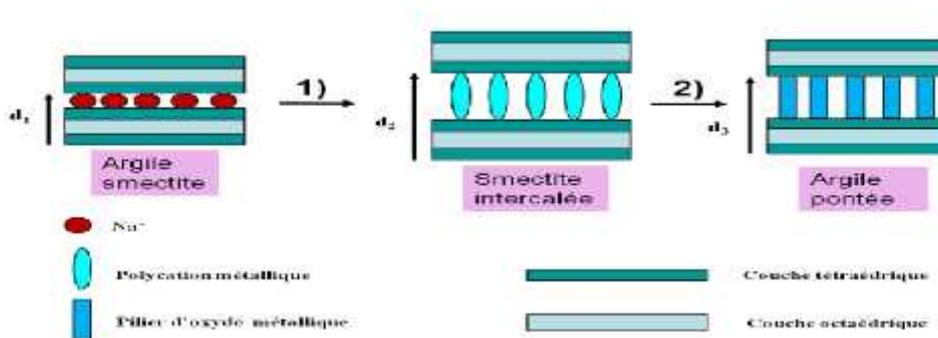


Figure 23 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles,  $d_1 < d_3 < d_2$ .

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal  
 Etape 2 : calcination

**Tableau 9** : Exemples montrant le phénomène de pontage

Année	Silicate en feuillet	Élément ponté	Référence
1995	H-ilerite	Octylamine et tetraethylorthosilicate	[118]
1998	Magadiite	TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[73]
1999	Kenyaite-H	[TEOS, Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	[112]
2000	Magadiite-H	TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[76]
2009	Montmorillonite	TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[32]
2009	Kenyaite et magadiite	TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[35]
2011	Na-RUB-18	CTAB (Bromure de cétrimonium)	[29]
2012	Magadiite	Ta	[119]
2013	Kenyaite-H	DDA (dodécyl amine) et TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[120]
2017	Kenyaite	Ti	[62]
2018	Silicate en feuillet	TEOS (orthosilicate de tétraéthyle)	[45]

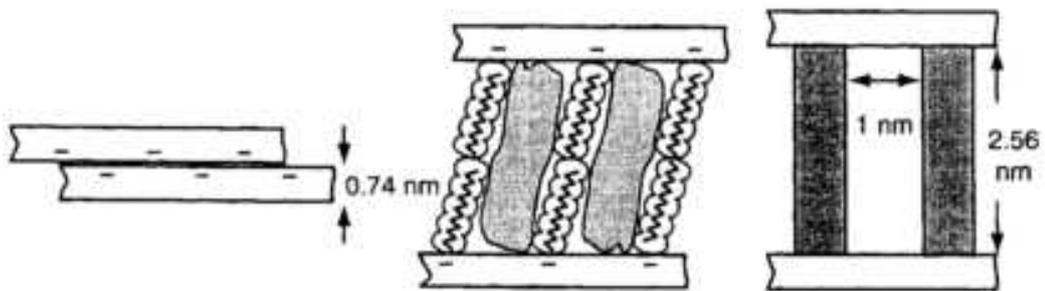
### Exemples schématiques montrant le phénomène de pontage

- Pontage de la magadiite [45] (Figure 24)



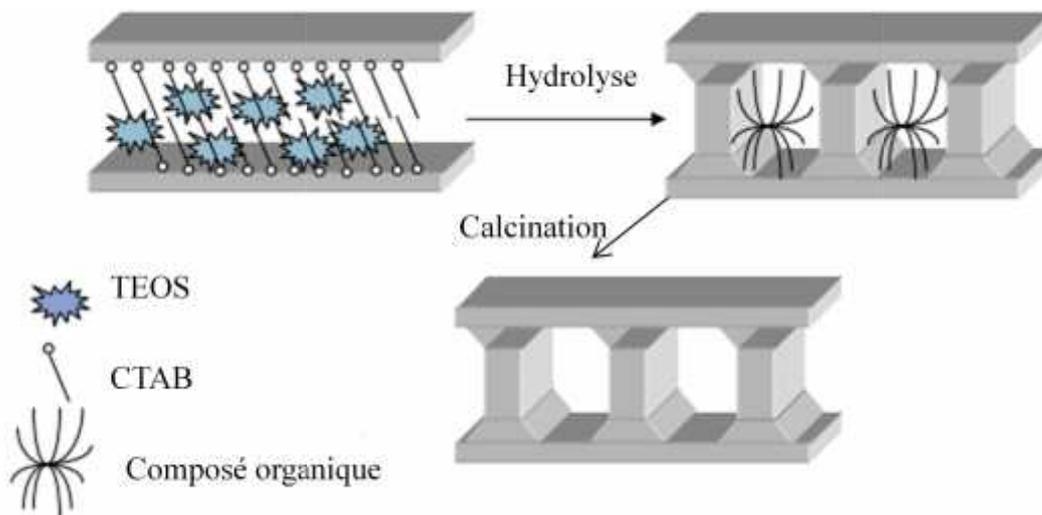
**Figure 24** : Dessin schématique pour la formation du silicate en feuillet ponté.

- Pontage de l'ilerite [118] (Figure 25)



**Figure 25 :** Dessin schématique pour la formation de l'ilerite ponté.

- Pontage de la montmorillonite [32] (Figure 26)

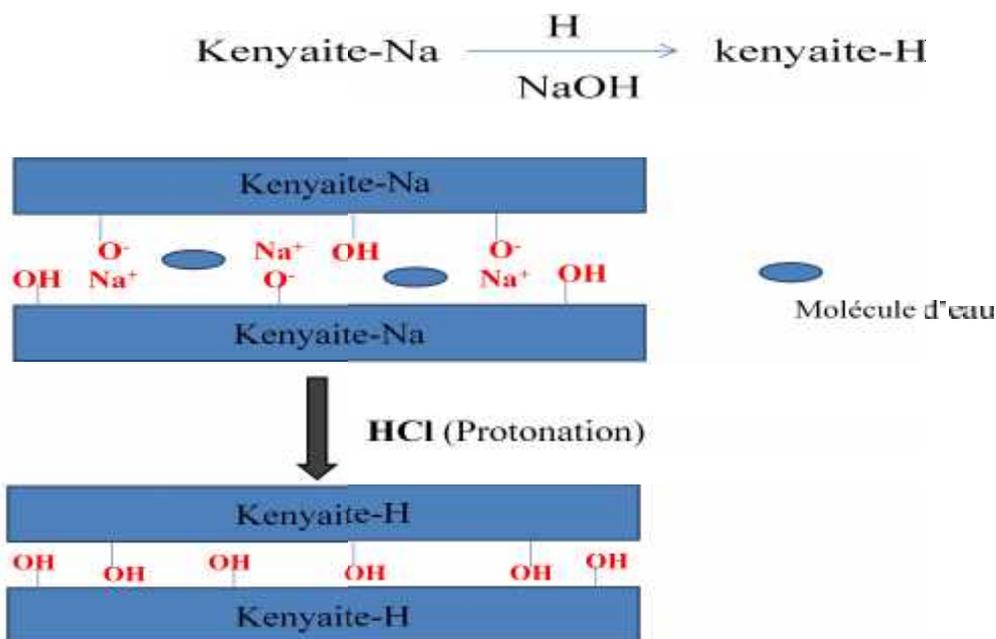


**Figure 26 :** Dessin schématique pour la formation de la montmorillonite ponté.

### I.8.2 L'échange ionique

Les feuillets silicates de la kenyaite présentent des groupements  $\equiv\text{Si-O}^-$  terminaux qui sont neutralisés par des ions sodium. Or, ces ions sodium peuvent facilement être échangés par les protons, ou tout autres types de cations, incluant de nombreux cations organiques de type alkylammonium et d'autres types de cations tels que les alcalins et alcalino-terreux (magnésium, calcium, et potassium) et les

métaux (platine, cobalt, europium, argent) [57]. La grande réactivité des phyllosilicates est fonction des caractéristiques de charges et génère une capacité d'échange ionique et d'expansion par les forces d'hydratation. La rétention ionique par les phyllosilicates est induite par des forces électrostatiques et par adsorption spécifique. La rétention par les forces électrostatiques s'effectue principalement sur les charges issues directement des substitutions isomorphiques. Ces charges de structure ne sont pas spécifiques à un site. L'adsorption spécifique s'effectue, quant à elle, sur les sites à charges variables à la surface du minéral. L'effet du pH sur la charge ne s'applique que sur les sites à charges variables [121]. Selon Grim (1968), les minéraux argileux ont la propriété d'adsorber certains anions ou cations et de les retenir sous la forme d'ions échangeables, c'est-à-dire, qu'ils peuvent être remplacés par d'autres anions ou cations compétiteurs. Presque tous les échanges d'ions impliquent des réactions de sorption et de désorption. Les ions échangeables sont retenus sur la partie extérieure du feuillet silicate et dans l'espace interfoliaire et la réaction d'échange n'affecte généralement pas la structure de celui-ci. Les ions échangeables les plus communs pour les minéraux argileux sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$  habituellement dans cet ordre d'abondance. Et les anions échangeables les plus communs sont  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  [122]. Quand l'échange est effectué par des protons, par un traitement acide, les acides siliciques lamellaires des silicates naturels ou synthétiques correspondants sont obtenus. Les réactions d'échange sont réversibles et la structure lamellaire est maintenue [35]. La Figure 27 montre les feuillets de la kenyaïte avant et après l'acidification [44, 57, 102, 103, 109, 123].



**Figure 27 :** Représentation schématique des feuillets de la kenyaïte avant et après acidification.

### I.8.2.1 Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La capacité d'échange cationique C.E.C est la quantité de cations susceptible d'être échangée. Elle est effectuée selon la méthode spectrale: lors de la mise en suspension d'une quantité d'argile en solution d'électrolytes, une partie des ions compensateurs de l'argile migrent dans la solution. Ils sont remplacés par des ions contaminants venant de cette dernière. Un équilibre s'établit entre les concentrations des ions en solution et celles des ions fixés sur l'argile. Cet équilibre dépend de la valence des ions, et pour des ions de même valence, il dépend de leur masse molaire [124]. Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou bien  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^{+}$ ), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (exp :  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile [125]. Le Tableau 10 montre le CEC des minéraux argileux ainsi que le Tableau 11 montre ceux des polysilicates en feuillet qui a un CEC stable.

**Tableau 10 :** Capacité d'échange cationique pour des minéraux argileux [116]

Argiles	CEC (meq/100g)
<b>Montmorillonite</b>	60-150
<b>Vermiculite</b>	100-150
<b>Illite</b>	10-40
<b>Kaolinite</b>	3-15
<b>Chlorite</b>	10-40

**Tableau 11** : CEC des polysilicates en feuillets et leurs caractéristiques.

	Structure	CEC
<p><b>Kenyaite</b>  <math>\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></p>		1,36 meq/g
<p><b>Magadiite</b>  <math>\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></p>		2,0 meq/g (pH=10)
<p><b>Octosilicate</b>  <math>\text{Na}_8(\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O})</math></p>		2,8 meq/g
<p><b>Kanemite</b>  <math>\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></p>		4,7 meq/g

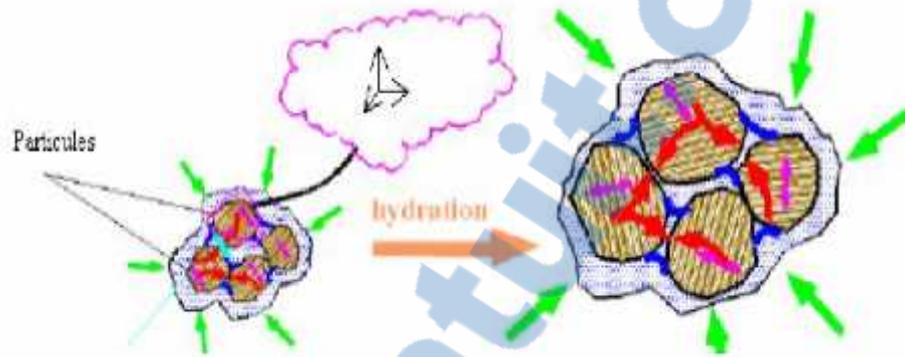
### I.8.2.2 Capacité de gonflement

Les propriétés d'échange d'ions, d'intercalation, de pontage et de greffage se font grâce à la propriété de gonflement des feuillets des silicates en feuillets. Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

- Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales. Les feuillets présentent une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau. Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande.

- Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau interfoliaire. Qui représente l'eau qui pénètre entre les feuillets et augmente ainsi la périodicité du matériau considéré [124]

La Figure 28 montre le phénomène de gonflement schématiquement des silicates en feuillets.



**Figure 28 :** Représentation schématique d'un silicate en feuillet en feuillet gonflant.

L'écriture de la formule chimique des silicates en feuillet de type kenyaite,  $\text{Na}_2\text{Si}_{122}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x$  compris entre 7 et 11), indique que la kenyaite est un minéral très hydraté dans les conditions normales de température et de pression [44, 126]. La littérature décrit les différents types de molécules d'eau qui sont sous forme d'une eau physiquement adsorbée, l'eau intercalée dans l'espace interfoliaire et l'eau de structure sous forme de groupements  $\equiv \text{Si-OH}$  qui se trouve sur la surface externe et interne [21, 51, 71, 98, 112].

### I.8.3 Le greffage

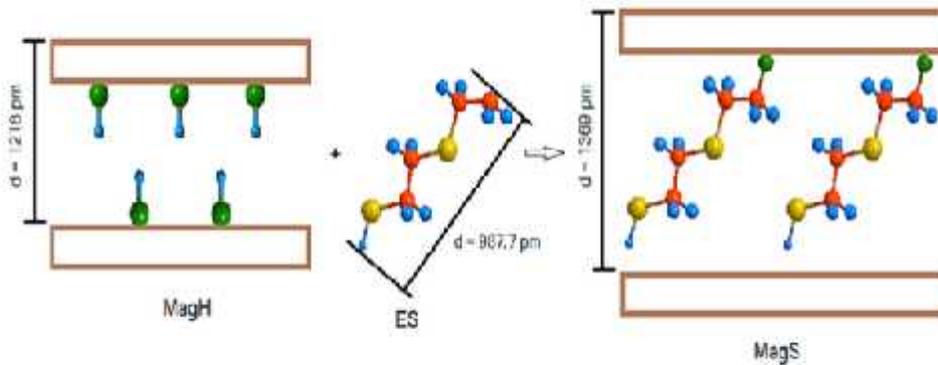
C'est une réaction chimique qui consiste en la formation d'une liaison covalente entre les groupements silanols de la magadiite-H, la kenyaite-H et divers composés organiques. Les premières réactions de greffages avec la magadiite-H ont été effectuées avec différents types de silicates (organosilanes) [127–129]. Le Tableau 12 résume les principaux travaux effectués sur les silicates en feuillets.

**Tableau 12 :** Greffage des silicates en feuillets

Année	Silicate en feuillets	molécules greffés	Référence
1988	<b>Kenyaite et magadiite</b>	Tetraalkylammonium	[59]
2002	<b>Kenyaite et magadiite</b>	Chlorotrimethylsilane	[34]
2004	<b>Kenyaite-H</b>	DDA (dodécyl amine) et APS (3-aminopropyltriéthoxysilane)	[98]
2004	<b>Magadiite</b>	Azobenzene	[20]
2006	<b>Magadiite et kenyaite</b>	Chlorure d'Hexadécyltriméthylammonium [C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	[130]
2007	<b>Magadiite</b>	Bromure d' n-hexadécyltriméthylammonium	[102]
2009	<b>Kenyaite</b>	N-3-triméthoxysilylpropylethylenediamine	[95]
2011	<b>Montmorillonite</b>	N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl-triméthoxysilane	[128]
2011	<b>ilerite</b>	Mercaptopropyltriméthoxysilane	[36]
2014	<b>Magadiite-H</b>	Sulfure d'éthylène	[55]
2016	<b>Magadiite</b>	bis-(triéthoxysilylpropyl) polysulfide (Si69) ou 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES)	[54]
2018	<b>Magadiite</b>	Polyéthylèneimine (PEI)	[131]
2018	<b>Polysilicate en feuillet</b>	n-octa- decyltriméthoxysilane	[45]

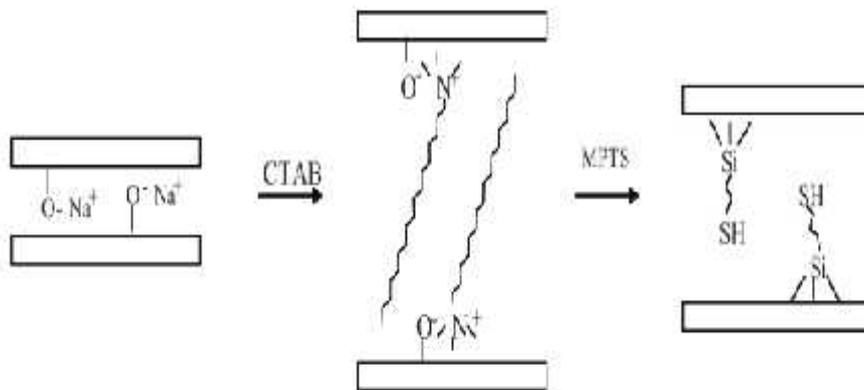
### Exemples schématiques montrant le phénomène de greffage

- Greffage du sulfure d'éthylène dans la H-magadiite [55] (Figure 29)



**Figure 29 :** Schéma figurant le greffage d'éthylène dans la magadiite-H.

- Greffage du mercaptopropyltriméthoxysilane dans l'ilerite [36] (Figure 30)



**Figure 30 :** Illustration du processus d'organofonctionnalisation du greffage.

- Greffage du bis-(triéthoxysilylpropyl) polysulfide (Si69) ou 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES) dans la magadiite [54] (Figure 31)

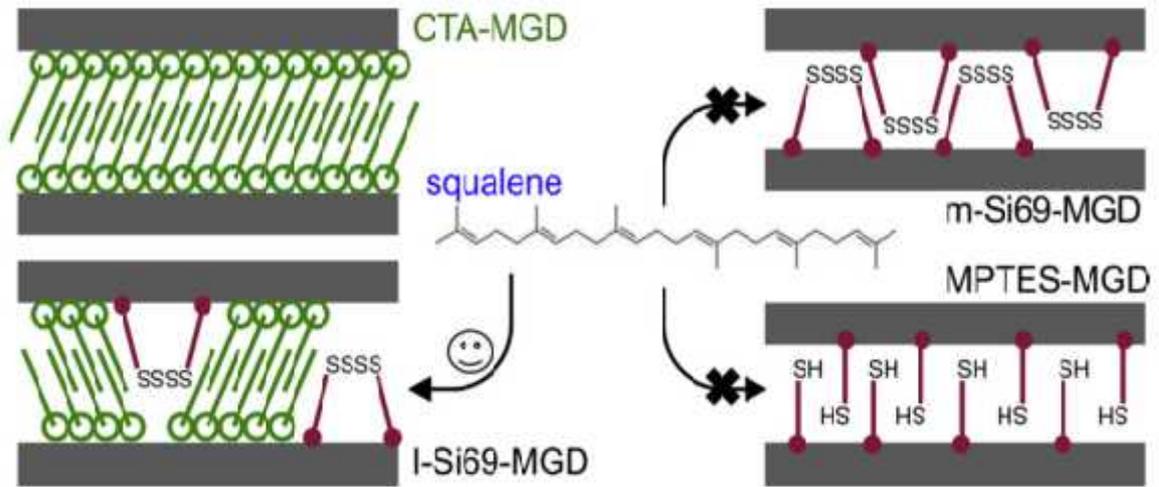


Figure 31 : Greffage du Si69 ou MPTES dans la magadiite.

- Greffage du polyéthylèneimine (PEI) dans la magadiite

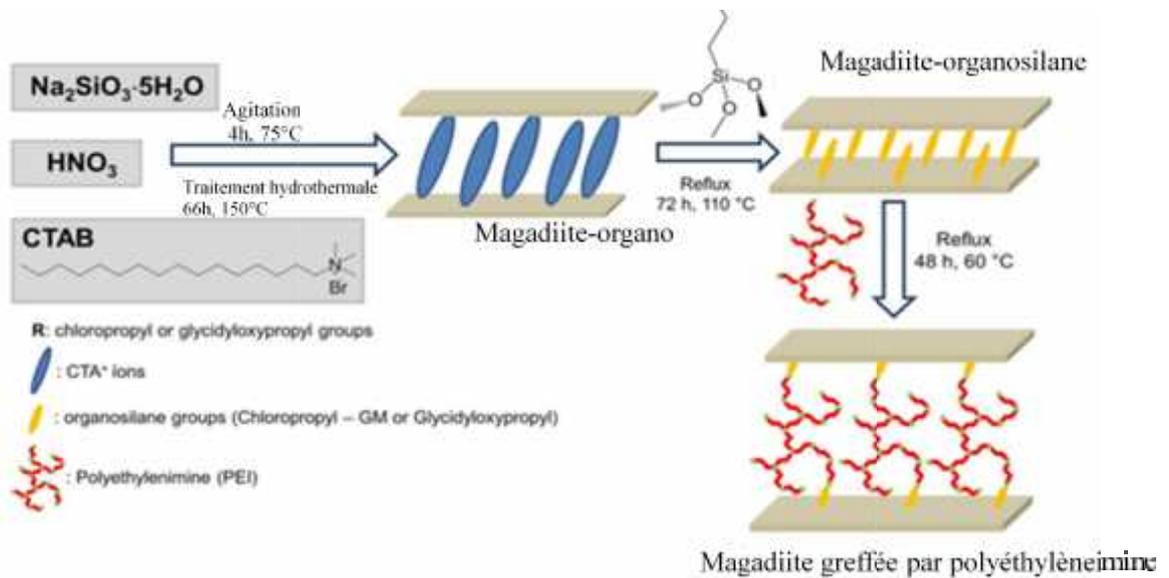


Figure 32 : Greffage du PEI dans la magadiite.

### I.8.4 Imprégnation

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- le séchage du solide imprégné.
- la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal).
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple).
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support [116].

#### I.8.4.1 Imprégnation avec interaction

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc

#### I.8.4.2 Imprégnation sans interaction

Dans l'imprégnation sans interactions, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support soit remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas [117]. Le Tableau 13 montre l'imprégnation des silicates en feuillets.

**Tableau 13** : Imprégnation des silicates en feuillets

Année	Silicate en feuillet	Métal imprégné	Référence
2013	Kenyaite-H	Ti, Zr	[120]
2013	Bentonite	Cu	[132]
2017	Bentonite	TiO <sub>2</sub> , Ag, Pd et Au	[133]
2017	Argile	Mo et Ni	[134]

## I.9 Application

Les différentes propriétés d'intercalation ou du greffage de composés dans les espaces interlamellaires des polysilicates lamellaires donnent lieu à plusieurs applications comme la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines (Pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs, le processus de séparation des gaz....). Ils sont aussi utilisés comme précurseurs de matériaux micro- et mésoporeux [135, 136].

### I.9.1 Catalyse

La catalyse solide hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les polysilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène [45]. Les polysilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des polysilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique [99, 137, 138]. Le Tableau 14 montre des exemples de matériaux testés comme catalyseurs.

**Tableau 14** : Matériaux testés comme catalyseurs

Année	Matériaux testés comme catalyseurs	Référence
1994	H-magadiïte	[24]
1997	Kanémitte	[12]
1998	Kenyaïte-HPA (hétéropolyacide)	[139]
1999	Kenyaïte-H	[140]
2001	montmorillonite-HPA (hétéropolyacide)	[141]
2005	Kenyaïte-Sn	[96]
2007	Kenyaïte-Co	[25]
2007	Magadiïte-Ag	[142]
2011	Kanémitte et Makatite	[13]
2011	Na-RUB-18	[29]
2012	Magadiïte-Ta	[119]
2013	Kenyaïte-Ti et kenyaïte-Zr	[120]
2014	Zéolithe modifié en feuillet	[143]
2015	Kenyaïte et magadiïte	[144]
2016	Magadiïte-Al et magadiïte-V	[145]
2017	Bentonite-Ni et Bentonite-Mo	[134]

### I.9.2 Application environnementale

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests nucléaires, à des accidents (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets des déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies, de nombreux nouveaux composés organique- inorganiques à base de matériaux en feuillets tels que les argiles et les silicates ont été mis au point pour la réduction de ces polluants particulièrement les métaux lourds, les dioxines, les composés aromatiques [146]. Le Tableau 15 montre des exemples d'application environnementale.

**Tableau 15** : Application environnementale des silicates en feuillet

Année	Silicate en feuillet	Application environnementale	Référence
<b>2004</b>	Magadiite	Azobenzene-	[20]
<b>2007</b>	Rectorite	La présence de toxine dans la réctorite ne modifie pas la structure se qui mène a des applications agricultures (insecticides) très vastes	[147]
<b>2008</b>	Magadiite	Les données favorables thermodynamiques telles que: l'enthalpie exothermiques et l'entropie positive, suggère l'amélioration dans l'environnement	[148]
<b>2009</b>	Kenyaite	La Kenyaite modifiée suivie par calorimétrie a donné des données thermodynamiques favorables, telles que l'enthalpie exothermique, l'énergie libre négative de Gibbs et l'entropie positive.	[94]
<b>2010</b>	Kenyaite-Eu	L'effet de photoluminescence sur l'épaisseur du feuillet de la kenyaite	[43]
<b>2010</b>	CTA-RUB-18	l'intérêt pour le déplacement de colorant de textile des solutions aqueuses	[7]
<b>2014</b>	Magadiite	Cette étude étendra l'application de la magadiite en tant que matériau hôte pour améliorer la propriété photoluminescence des matériaux semi-conducteurs par confinement de taille	[149]
<b>2017</b>	Magadiite	Control de la concentration des métaux lourds dans les déchets industriels	[150]
<b>2018</b>	Magadiite	Grand potentiel dans le développement de systèmes à libération contrôlée et contribueront à des formes plus durables de lutte contre les mauvaises herbes.	[151]

### I.9.3 Application biologique

Divers matériaux tels que la montmorillonite possédant la possibilité d'échange d'ions avec des métaux lourds comme le cuivre [152–154], le zinc [155] et l'argent [156–163] sont utilisés comme antibactériens. Les études des effets antibactériens de la palygorskite, des fluomicas et de la beidellite échangés avec l'argent ont montré leur efficacité antibactérienne contre plusieurs souches bactériennes [164–166]. De nombreuses études ont utilisé des minéraux argileux comme matrice solide. Cependant, leur utilisation nécessite plusieurs traitements coûteux et longs qui constitueront un réel désavantage. Par conséquent, le développement de nouveaux matériaux devient une nécessité [109]. Dans ce contexte, la kenyaite, un silicate sodium en feuillets, possède des cations de sodium facilement échangeables, peut constituer une bonne alternative à l'argile comme matrice solide antibactérienne. Le Tableau 16 ci-dessous montre différents d'application des silicates en feuillets.

**Tableau 16 :** Exemples d'application biologiques des silicates en feuillet

Année	Silicate en feuillet	Application biologique	Référence
2005	Montmorillonite-Cu	Activité antibactérienne contre E. coli	[167]
2006	Montmorillonite-Cu	Activité antibactérienne contre E. coli	[168]
2007	Chitosan-Ag-argile	Activité antimicrobienne et un médicament de largage contrôlé dans les cathéters urinaires	[169]
2008	Montmorillonite-Ag	Activité antibactérienne contre E. coli	[170]
2009	Montmorillonite-PDMS	Activité antifongique contre C. albicans	[171]
2010	Vermiculite-Ag	Activité antibactérienne contre K. pneumoniae	[172]
2011	Montmorillonite-M (M= Ag, Cu et Zn)	Activité antifongique et antibactérienne contre E. coli	[156]
2012	Montmorillonite- Ag	Activité antibactérienne contre E. coli, S. aureus, K. pneumonia, C. cinereus and G. lucidum	[159]
2014	Montmorillonite- Ag	Activité antibactérienne contre Staphylococcus aureus	[161]
2015	Montmorillonite-Ag	Activité antibactérienne contre E. coli	[173]

<b>2015</b>	Talc-Ag	Activité antibactérienne contre E. coli	[174]
<b>2016</b>	Montmorillonite-Ag	Activité antibactérienne contre E. coli	[163]
<b>2017</b>	Montmorillonite-Cetylpyridinium	Activité antibactérienne contre P. aeruginosa et E. coli	[175]
<b>2017</b>	Magadiite-Cu et magadiite-Zn	Activité antibactérienne contre E. coli, Rhizobium sp et Staphylococcus aureus	[109]

### Objectifs de la thèse

L'apparition récente de nouvelles souches de bactéries et champignons résistants aux médicaments classiques surtout dans les milieux hospitaliers a vu le développement de nouvelles familles de produits antibactériens et antifongiques, ces derniers font appel aux propriétés antibactériennes intrinsèques de certains métaux tels que le cuivre, le zinc et l'argent.

Les argiles sont les premiers matériaux à être utilisés, cependant, le traitement très onéreux à poussé la recherche vers d'autres matériaux plus facile à préparer et à échanger tels que les silicates en feuillets de type kenyaite l'objet de notre présent travail.

En examinant la littérature, on constate que bien des études sur les réactions d'échange ionique ont été effectuées sur différents composés. On remarque également que les travaux portant sur les polysilicates lamellaires sont relativement peu nombreux. L'objectif principal de cette thèse est donc d'élargir la chimie des polysilicates lamellaires. Nous désirons spécialement nous concentrer dans le domaine de l'environnement et la santé sur la formation de nouveaux matériaux composites antibactériens kenyaite-métal.

Rapport-Gratuit.com

## Chapitre II

### Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse

## Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse

### Introduction

Nous sommes tous conscients des dangers, plus ou moins élevés que présentent plusieurs produits chimiques pour la santé humaine ; ce qui nous rend très curieux de connaître le degré de toxicité de chaque produit ou réactif utilisé dans notre travail. Ainsi l'exposition prolongée ou répétée nous amène à prendre beaucoup de précautions et à se protéger contre les produits toxiques. Les produits sont généralement utilisés sans traitement préalable. Leurs puretés, leurs origines ainsi que leurs toxicités sont données dans le tableau ci-dessous. Dans ce chapitre, seront décrites les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées, le mode de synthèse de la kenyaite-Na, l'échange ionique avec l'argent.

### II.1 Réactifs utilisés

Le Tableau 17 regroupe tous les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés au cours de ce travail.

**Tableau 17** : Réactifs utilisés

Source	Réactif	Pureté	Fournisseur
<b>Silicium</b>	Silica gel 60	40% SiO <sub>2</sub> , 60% H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
<b>Cation</b>	Hydroxyde de sodium NaOH	>98%	Biochem
	Acide chlorhydrique HCl	37%	Biochem
<b>Argent</b>	Nitrate d'argent Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O		Fluka
<b>Bactérie</b>	Escherichia Coli		Laboratoire de biotechnologie de l'USTO

## II.2 Protocole de synthèse de la kenyaite

La kenyaite est synthétisée selon la procédure de synthèse de Bechikh Aicha [62]. En présence de l'alcool éthylique comme organique structurant commençant par l'hydrogel de composition :



(Avec X variant de 5 à 20)

Une solution alcaline est préparée en dissolvant l'hydroxyde de sodium (NaOH) (1g) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (5,3 g) dans l'eau déminéralisé (270 ml), Après agitation de ce mélange pendant une demi-heure à température ambiante, l'alcool éthylique ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (5,75 ml) et la source de silice ( $\text{SiO}_2$ ) (13,5 g) sont ajoutés au mélange. Après avoir mélangé tous les substrats pendant 2 heures, un gel dense est formé immédiatement (pH ~ 12,5). Le mélange est scellé dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en Téflon. La cristallisation a eu lieu à la pression autogène à 180 °C pendant 24 h dans des conditions statiques. Le produit de synthèse est lavé avec l'eau déminéralisé (50 ml) et séché à 60 °C pendant une nuit. Finalement, une poudre blanche représentant les cristaux de la kenyaite est prête à être caractérisé. La Figure 33 montre le protocole décrit et le Tableau 18 montre un récapitulatif de la synthèse de la kenyaite-Na.

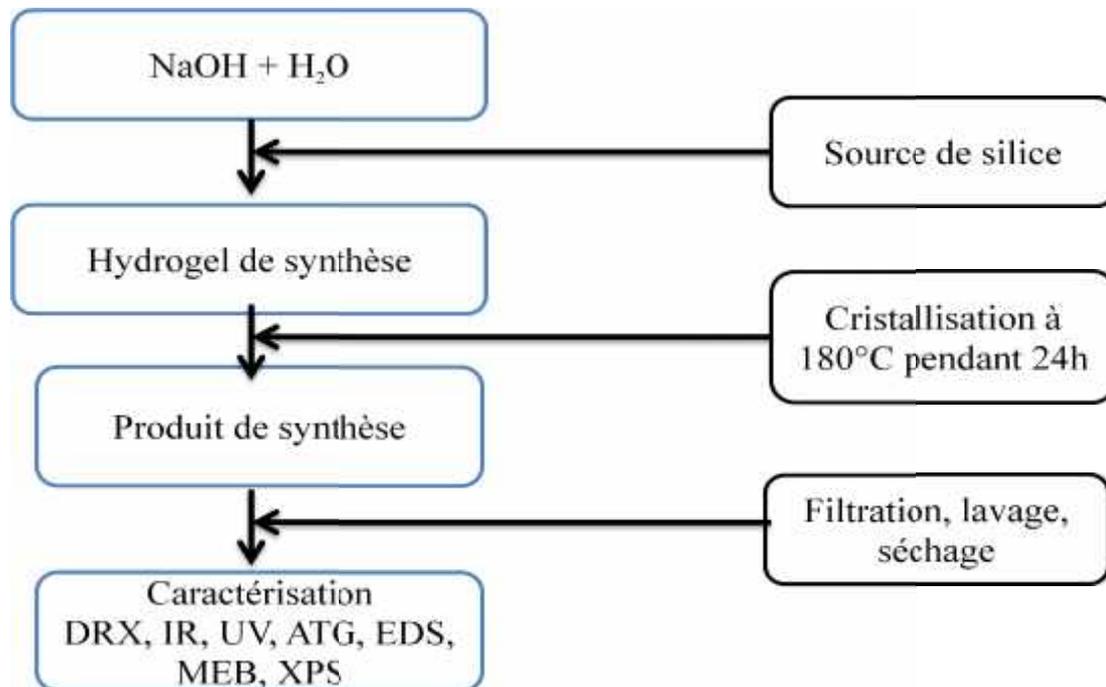


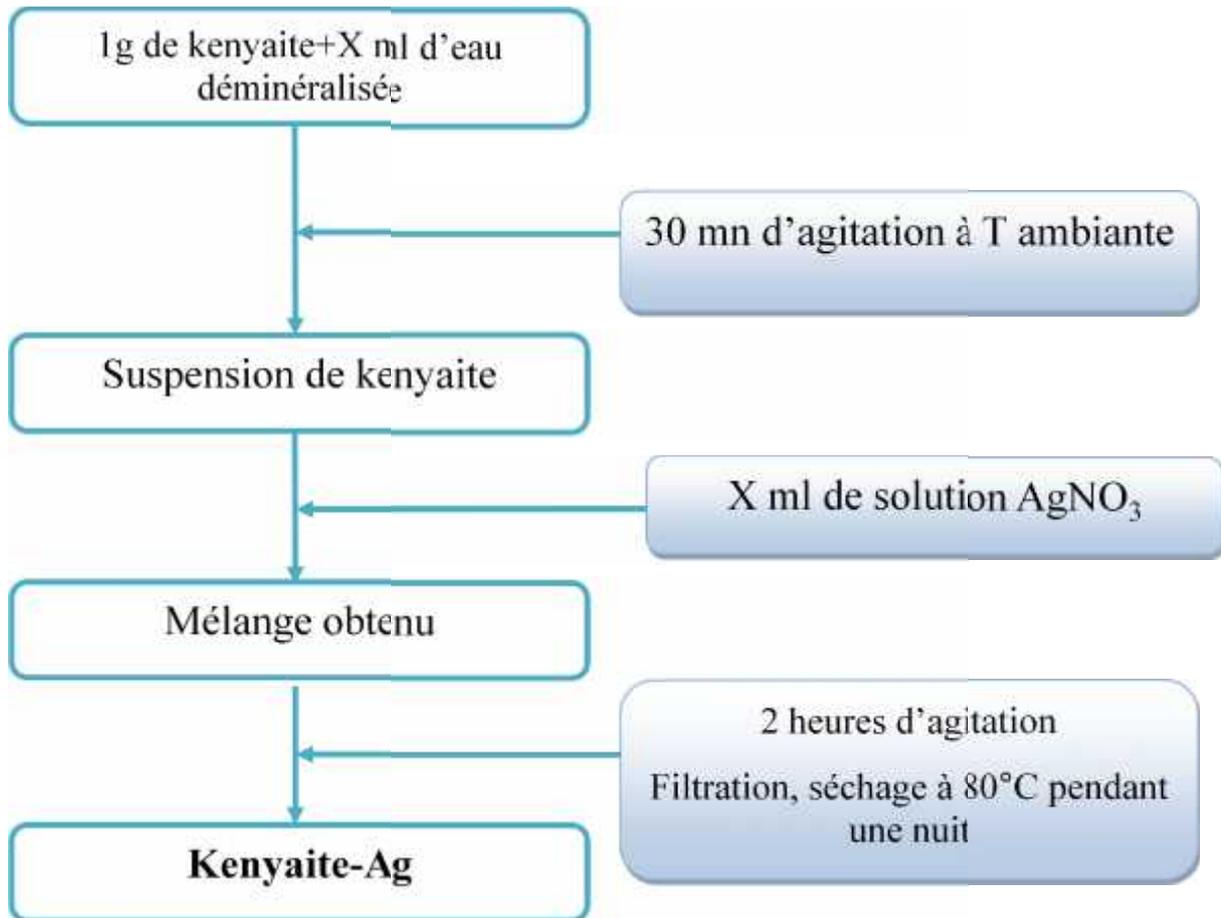
Figure 33 : Protocole de synthèse de la kenyaite dans le milieu hydrothermal.

**Tableau 18** : Récapitulatif de la synthèse de la kenyaite

Composition de la synthèse	600 H <sub>2</sub> O : NaOH : 2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 9 SiO <sub>2</sub>
Temps d'homogénéisation	2 heures
Température d'homogénéisation	Température ambiante
Temps de cristallisation	24 heures
Température de cristallisation	180°C
Filtration et lavage	Eau déminéralisée
pH filtrat	7
Temps de séchage	Une nuit
Température de séchage	60°C
Couleur du produit synthétisé	Blanche
Produit synthétisé	Kenyaite-Na

### II.3 Protocole d'échange d'ions

La kenyaite-Na est échangée avec l'argent selon le protocole suivant sous deux conditions, en absence et en présence de lumière. On prépare une suspension de kenyaite par l'ajout d'eau déminéralisé à 1g de kenyaite qu'on laisse agir pendant 30 minutes à une température ambiante, puis on ajoute à cette suspension une solution de nitrate d'argent à 0.1M. Le volume de la solution d'AgNO<sub>3</sub> est fixé de telle manière à avoir plusieurs taux d'échange variant de 10 à 200%. Après agitation de deux heures à température ambiante, le mélange obtenu est filtré, lavé, séché à 80°C et caractérisé. Ce protocole est schématisé sur la Figure 34 et décrit au Tableau 19.



**Figure 34 :** Protocole d'échange cationique de la kenyaite-Na avec l'argent.

**Tableau 19 :** Récapitulatif du protocole d'échange de la kenyaite-Na avec l'argent

Masse de la kenyaite-Na	1g
AgNO <sub>3</sub>	0.1M
Temps d'homogénéisation	2 heures
Température d'homogénéisation	Température ambiante
Filtration et lavage	Eau déminéralisée
Temps de séchage	Une nuit
Température de séchage	80 °C
Couleur du produit synthétisé	De brun à noir (selon le taux d'échange)
Produit synthétisé	Kenyaite-Ag

## II.4 Protocole du test antibactérien

La kenyaïte échangée avec l'argent a été testée comme agents antibactériens. Des pastilles de 7mm de diamètre ont été préparées à partir des matériaux suivants : kenyaïte-Na, kenyaïte-Ag à 10%, kenyaïte-Ag à 30%, kenyaïte-Ag à 50%, kenyaïte-Ag à 70%, kenyaïte-Ag à 100% et kenyaïte-Ag à 200%. Ces échantillons sont déposés à la surface du milieu gélosé ensemencé en masse avec une culture bactérienne pure dans des boîtes de pétri. La bactérie étudiée est l'*Escherichia Coli*.

Les boîtes de pétri, contenant ces mélanges, sont ensuite incubées à 37 °C jusqu'à apparition des zones d'inhibition ou de stimulation dues à la croissance bactérienne. L'inhibition apparaît sous forme de halo clair autour des disques. La stimulation par contre apparaît sous forme de halo sombre autour des disques. Après vingt-quatre heures de contact à 37 °C, du solide-milieu bactérien, les boîtes de pétri sont retirées de l'incubateur et aussitôt photographiées.

## II.5 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques d'analyses sont utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus par synthèse ou lors du traitement post-synthèse. Dans ce qui suit, une courte description de chacune de ces techniques est donnée ainsi que les conditions d'utilisation.

### II.5.1 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

#### II.5.1.1 Principe

La diffraction de rayons X est une technique couramment utilisée pour obtenir des renseignements sur la structure cristalline des phases solides. L'étude par diffraction des rayons X permet de caractériser les minéraux lamellaires, en se basant sur les valeurs de leur distance interlamellaire. Cette technique permet aussi de vérifier l'efficacité du traitement de purification et la cristallinité des matériaux utilisés par comparaison des diffractogrammes. Par ailleurs, l'analyse par diffraction de rayons X fournit un diagramme de diffraction caractéristique pour chaque espèce cristalline. Ce diagramme est sous forme d'un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à une structure cristalline donnée. Dans le cas des matériaux en feuillets, les diffractogrammes de rayons X présentent principalement des raies 00l correspondant à l'espacement basal ou périodicité et des raies de diffraction hkl du feuillet silicate.

Les polysilicates lamellaires tels que la kenyaïte, par exemple, sont constitués de feuillets empilés les uns sur les autres, la diffraction de rayons X (DRX) s'avère donc très utile pour

déterminer la distance entre deux feuillets, ou feuillets, adjacentes. On nomme cette distance espacement basal ou périodicité. La raie de premier ordre dans un diagramme de diffraction est la raie  $d_{001}$ , et donne directement l'espacement basal du minéral.

### II.5.1.2 Appareillage

L'appareil utilisé dans le présent travail est un diffractomètre modèle Bruker D8-Advance avec miroir Goebel, opérant avec chambre haute température (jusqu'à 900 °C), un générateur de rayons X KRISTALLOFLEX K 760-80F (puissance: 3000W, tension: 20-60KV et courant: 5-80mA) et un tube de RX avec une anode en cuivre. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 3° et 50° avec un pas de 0,02°/s. L'identification du produit se fait par comparaison entre le diffractogramme mesuré et les données de la base ICDD (Centre international pour les données de diffraction)

## II.5.2 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

### II.5.2.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une des technique les plus utilisé pour la caractérisation des composes organiques inorganiques dans les laboratoires. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible à la plupart des molécules existantes. L'absorption de radiation électromagnétique par une molécule induit une transition vibrationnelle lorsqu'il s'agit d'une radiation infrarouge. Le rayonnement IR est une radiation de nature électromagnétique et son domaine se trouve à des nombres d'ondes entre  $14000\text{ cm}^{-1} > > 200\text{ cm}^{-1}$  situé entre la région visible et celle des micro-ondes. La fenêtre spectrale de l'infrarouge se décompose en trois parties : IR proche, IR moyen et IR lointain. Nous intéressons plus particulièrement au domaine d'infrarouge moyen (MIR) ( $4000\text{ cm}^{-1} > > 400\text{ cm}^{-1}$ ). C'est la gamme de nombre d'onde généralement utilisée et qui correspond à des énergies faibles variables variantes de 4KJ/mol à 40KJ/mol (soit des longueurs d'ondes de 2.5µm à 25µm).

### II.5.2.2 Appareillage

Les spectres infrarouges ont été effectués dans le domaine spectral entre 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre JASCO 4100. Ce dernier, capable de travailler avec une résolution allant jusqu'à 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Il est équipé d'une séparatrice de faisceau en KBr-Ge et un détecteur DLaTGS pour des mesures de routine. Il travaille dans la gamme de fréquence mesurable entre 7800 et 400 $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

#### **II.5.3.1 Principe**

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [176].

#### **II.5.3.2 Appareillage**

Le microscope électronique à balayage utilisé dans la caractérisation de nos échantillons est de type Jeol JSM JSM-6610 LA équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDAX de type Oxford (déTECTEUR Si-Li, programme MK). Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type "EDWARDS S150B". La tension d'accélération des électrons est 10KV, le grandissement peut atteindre x 100 000 et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5nm.

### **II.5.4 Analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)**

#### **II.5.4.1 Principe**

La spectroscopie rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM). Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites de la taille du nanomètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

### II.5.4.2 Appareillage

La composition chimique des éléments: Si, Na, Ag et O est déterminée un spectroscopie Jeol JSM-6610 LA muni d'une microsonde EDS.

## II.5.5 La spectroscopie ultra-violet solide (UV)

### II.5.5.1 Principe

La mesure de l'absorption des matériaux dans le domaine de longueurs d'onde 200-800 nm se fait par Spectroscopie UV-Visible. Les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés avec un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. L'utilisation de cette dernière permet d'effectuer des mesures sur des échantillons particulièrement diffusants. L'ensemble du rayonnement traversant l'échantillon est analysé. Ce mode de mesure est utilisé pour l'analyse des films, des pastilles de KBr et des dépôts sur cristal (KBr, CaF<sub>2</sub>).

### II.5.5.2 Appareillage

Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre UV Bruker Specord 210 plus.

## II.5.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

### II.5.6.1 Principe

La thermogravimétrie (TG) est basée sur la mesure de la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. La masse de l'échantillon varie au cours du processus et donne des informations importantes sur le matériau étudié. La thermogravimétrie est très largement utilisée couplée à d'autres techniques telles que DTA (Analyse thermodifférentielle) ou DSC (Calorimétrie différentielle à balayage).

### II.5.6.2 Appareillage

Dans ce travail, un spectromètre de masse (TG-DTA-MS) SDT 2960 TA simultanément couplé à la TG-DTA a été utilisé. Cet appareil peut travailler à des températures allant de l'ambiante et 1600°C.

## II.5.7 La spectroscopie photoélectrons X (XPS)

### II.5.7.1 Principe

La spectroscopie photoélectrons X est utilisée dans la recherche, le développement de nouveaux matériaux et dans les contrôles de qualité dans la fabrication. Cette technique permet d'obtenir la composition chimique de différentes surfaces de matériaux jusqu'à 1-2nm

de profondeur. Il est possible de découvrir la composition de surface d'un matériau et l'état d'oxydation de ses éléments. La plupart des éléments peuvent être détectés, à l'exception de l'hydrogène. La sensibilité dépend des éléments à analyser. L'objectif principal est de donner la composition en pourcentage atomique d'un feuillet ainsi que les états d'oxydation de chaque élément. L'échantillon est irradié avec des rayons X; de cette manière, un atome gagne une quantité d'énergie égale à  $h\nu$ . Ensuite, il libère un électron pour retrouver son état d'énergie stable d'origine. L'électron relâché conserve toute l'énergie du photon frappant. Il peut alors s'échapper de l'atome, et se déplace loin de la matière grâce à son énergie cinétique. Le principe de conservation de l'énergie permet d'assimiler l'équation de l'équilibre énergétique, sous forme de :

$$h\nu = E_{\text{Cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

Compte tenu du fait que l'énergie de liaison est caractéristique d'un élément et que le nombre de photoélectrons est proportionnel à la concentration de chaque élément dans une surface, l'XPS peut fournir des informations sur le pourcentage atomique de surface et l'état d'oxydation de l'élément. La condition expérimentale principale est la présence de l'ultravide (UHV). Dans ce but, on utilise des pompes turbo-moléculaires et des pompes ioniques, supportées par des pompes rotatives.

### II.5.7.2 Appareillage

Un appareil VG-Microtech Multilab 3000, équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique avec 9 canaux (passer de l'énergie entre 2-200eV) et d'un tube à rayons X avec des anodes Mg et Al a été utilisé. Une cellule haute température-pression avec atmosphère contrôlée est utilisée pour des prétraitements in situ. En outre, il est possible d'utiliser un pistolet ionique pour nettoyer par pulvérisation la surface de l'échantillon. Deux canons à électrons sont présent dans la chambre d'analyse, un pour la spectroscopie Auger et l'autre est un "Flood Gun" pour annuler l'effet de charge dans les échantillons non-conducteurs.

Chapitre III  
Caractérisation du matériau synthétisé :  
la kenyaite-Na

## Chapitre III : Caractérisation du matériau synthétisé : la kenyaite-Na

### Introduction

Ce chapitre décrit la préparation et la caractérisation des échantillons obtenus par la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse chimique (EDX), analyse gravimétrique (ATG), spectroscopie ultra-violet à poudre (UV solide) et spectroscopie photoélectrons X (XPS).

### III.1 Synthèse de la kenyaite sodique

La kenyaite-Na est synthétisée suivant le protocole décrit au chapitre II à partir de la composition stœchiométrique molaire suivante :



La température de cristallisation est de 180°C et la durée de cristallisation est de 72 heures sous pression autogène. Le produit obtenu est ensuite caractérisé par diffraction de rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique (EDX), l'analyse gravimétrique (ATG), la spectroscopie ultra-violet à poudre (UV solide) et la spectroscopie photoélectrons X (XPS).

#### III.1.1 Analyse par la diffraction de rayons X (DRX)

Le diffractogramme de rayons X en poudre de l'échantillon kenyaite-Na dénommé (A) présenté dans la Figure 35 montre la présence de plusieurs réflexions (00l) caractéristiques de kenyaite-Na et qui correspondent à un espacement basal de 19,90 Å. Ce diffractogramme est caractéristique de kenyaite-Na et est cohérent avec plusieurs résultats précédemment publiés [62, 95]. Il montre également qu'un matériau de haute cristallinité est obtenu et qu'aucune impureté n'est détectée.

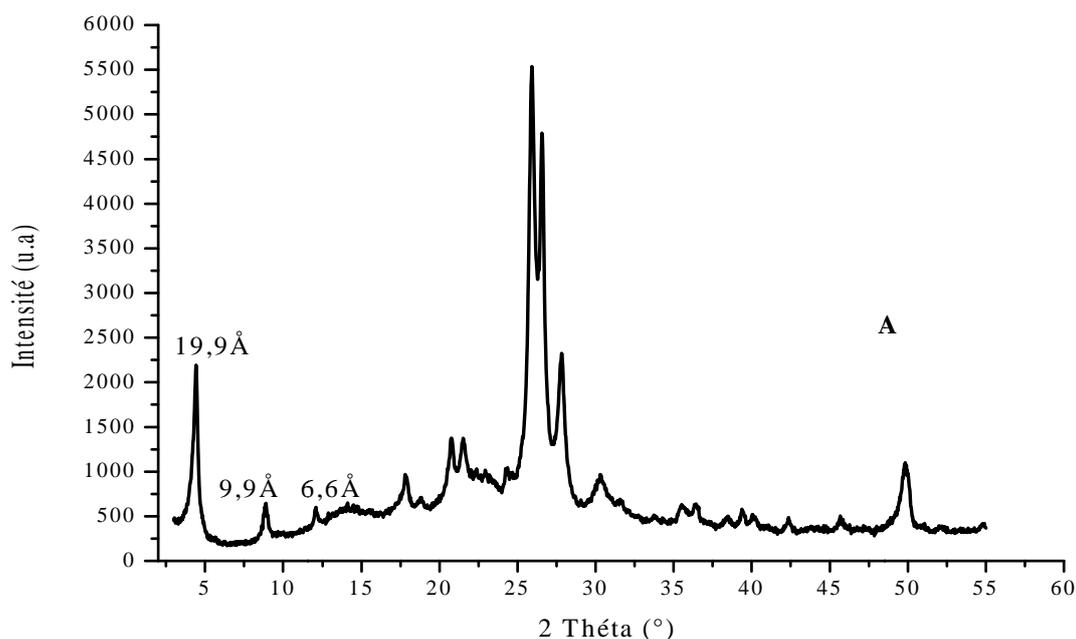
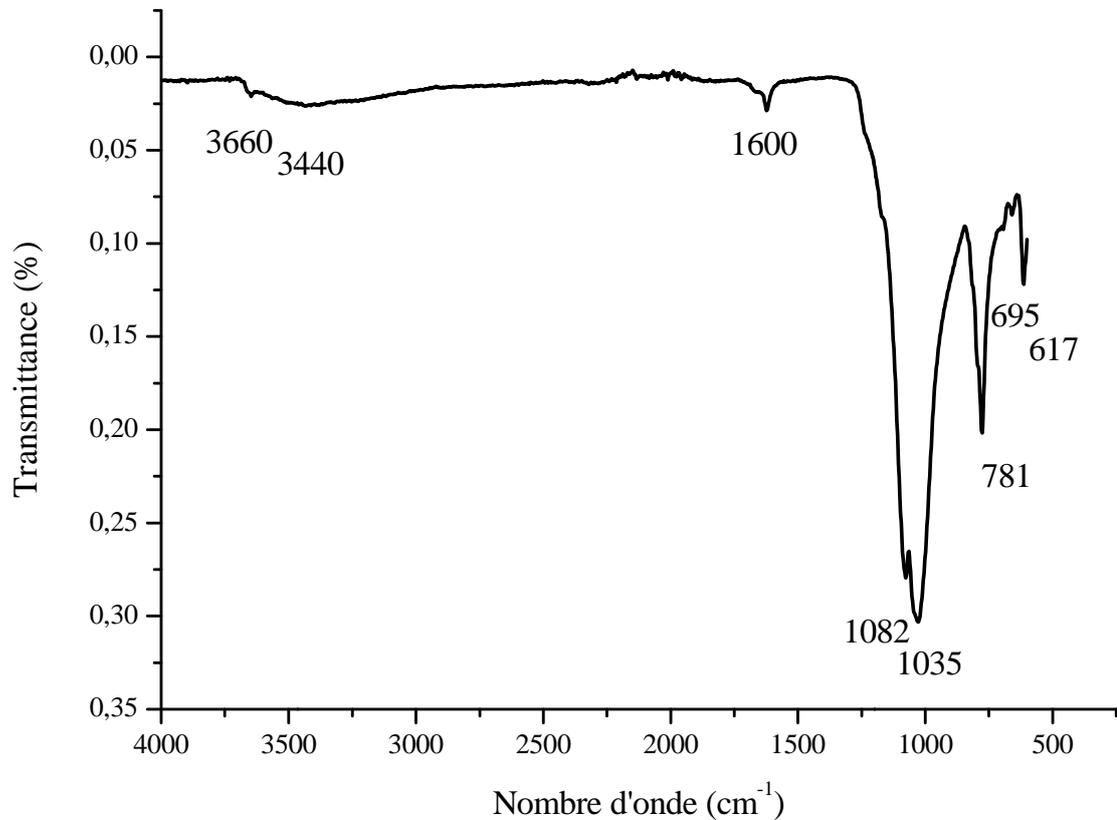


Figure 35 : DRX de la kenyaite-Na.

### III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

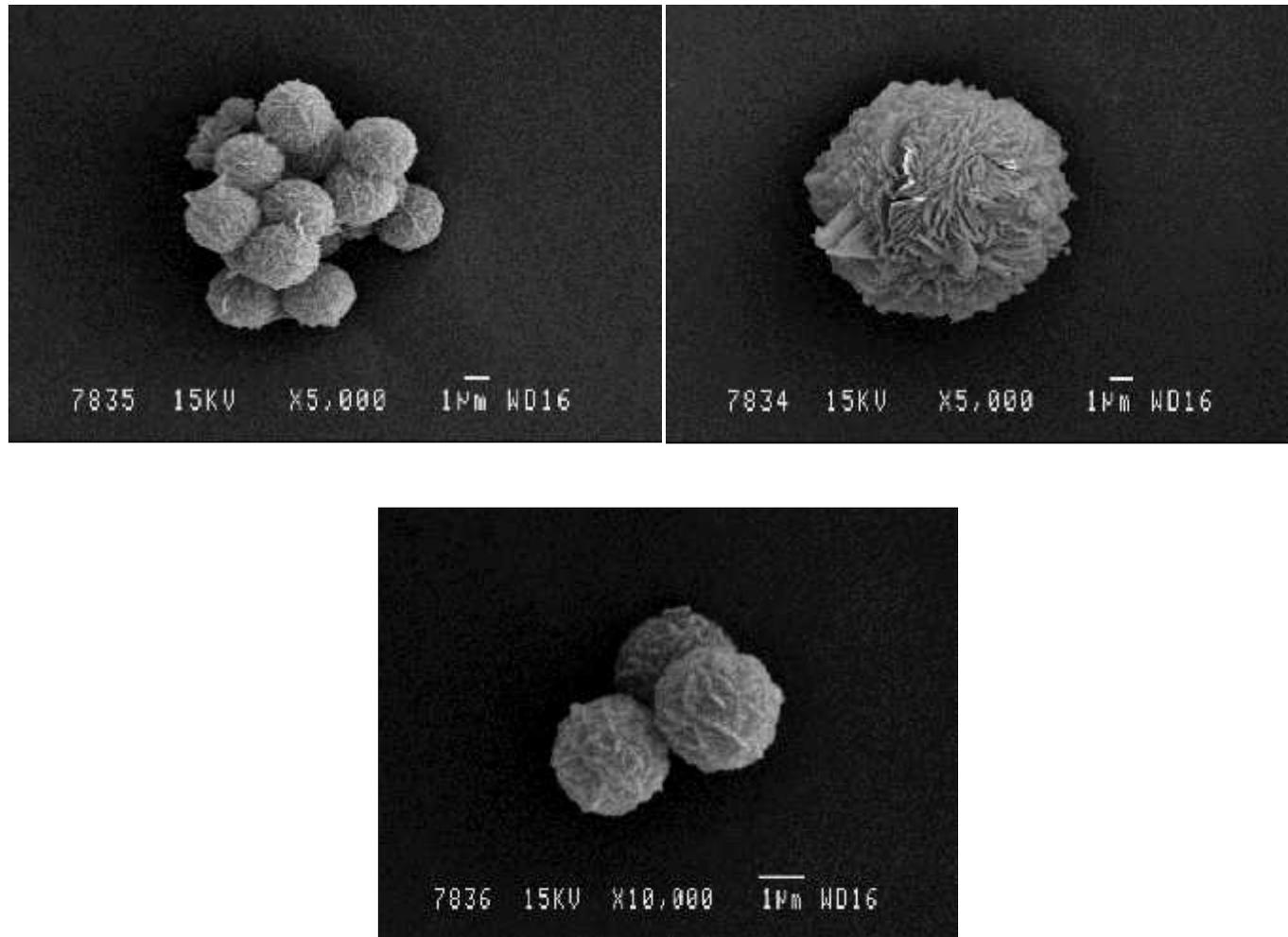
La spectre FTIR de la kenyaite-Na, donné sur la Figure 36, montre la présence de toutes les bandes de vibrations caractéristiques de ce matériau et est en bon accord avec les données de la littérature [52, 93, 96]. Les bandes vibratoires de la kenyaite-Na peuvent être divisées en deux régions. La première entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des molécules d'eau et la seconde inférieure à  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration du feuillet silicate. Les bandes d'absorption très fortes à  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $1082\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O. La forte bande d'absorption à  $781\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la vibration des liaisons Si-O-Si. Les très faible et moyenne bandes d'absorption observées à  $695\text{ cm}^{-1}$  et  $617\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons pontantes Si-O-Si. La bande d'absorption fine à  $3660\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de groupes silanol isolés, Si-OH. La bande d'absorption très large centrée à environ  $3440\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des groupements -OH impliqués dans des liaisons hydrogène interfoliaires,  $\equiv\text{Si-OH}\cdots\text{H}$ , ainsi qu'à celles des molécules d'eau intercalaires. Enfin, la bande d'absorption observée à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration des molécules d'eau physisorbée.



**Figure 36 :** Spectromètre infrarouge de la kenyaite-Na

### III.1.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB de la Kenyaite –Na sont données sur la Figure 37. Elles montrent que ce matériau présente une morphologie sphérique ressemblant à un chou, constitué d'agrégats de plaquettes minces [94]. Ces nodules sphériques individuels sont uniformes et ont pratiquement la même dimension d'environ 7-8 $\mu\text{m}$  de diamètre. Ce produit est cristallin et aucune impureté n'a été détectée.



**Figure 37** : Photographies MEB de la kenyaite-Na.

### III.1.4 Analyse thermogravimétrique (TG)

Le thermogramme (TG) de la kenyaïte-Na est présenté sur la Figure 38. La courbe TG se caractérise par trois pertes de masse principales; les deux premières pertes de masse situées entre 25°C et 200°C sont attribuées à la perte d'eau d'hydratation et l'eau interfoliaire, respectivement, à savoir deux états d'hydratation dans la kenyaïte [96, 99]. La perte de poids observée au-dessus de 200°C est due à la condensation des groupements silanols terminaux  $\equiv\text{Si-OH}$  [99].

### III.1.5 La spectroscopie rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Le spectre EDS de la Kenyaïte-Na représenté sur la Figure 39 montre que ce matériau est constitué du silicium, du sodium et de l'oxygène. La composition chimique pondérale de l'échantillon synthétisé est donnée dans le Tableau 20. La formule chimique de l'échantillon de Kenyaïte-Na synthétisé est déterminée en combinant les résultats de l'analyse EDS et de l'analyse thermique. La formule chimique de la maille élémentaire proposée,  $\text{Na}_{2,1}\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , est en très bon accord avec la formule idéalisée de  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  décrite dans la littérature [10, 61, 144, 177].

**Tableau 20** : Analyse chimique EDS de la kenyaïte-Na

Pourcentage en poids en $\text{Na}_2\text{O}^a$	Pourcentage en poids en $\text{SiO}_2^a$	Pourcentage en poids en $\text{H}_2\text{O}^b$
4.26	86.29	9.45

a: Résultats de l'analyse chimique EDS, b: Résultats de l'analyse thermogravimétrique (TG)

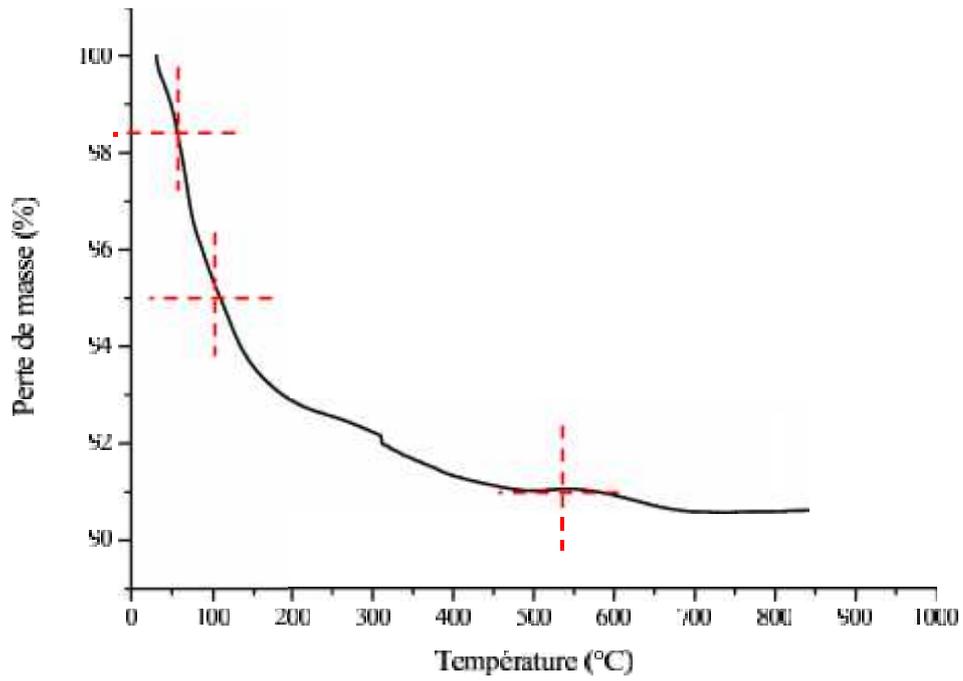


Figure 38 : Thermogramme de la kenyaite-Na.

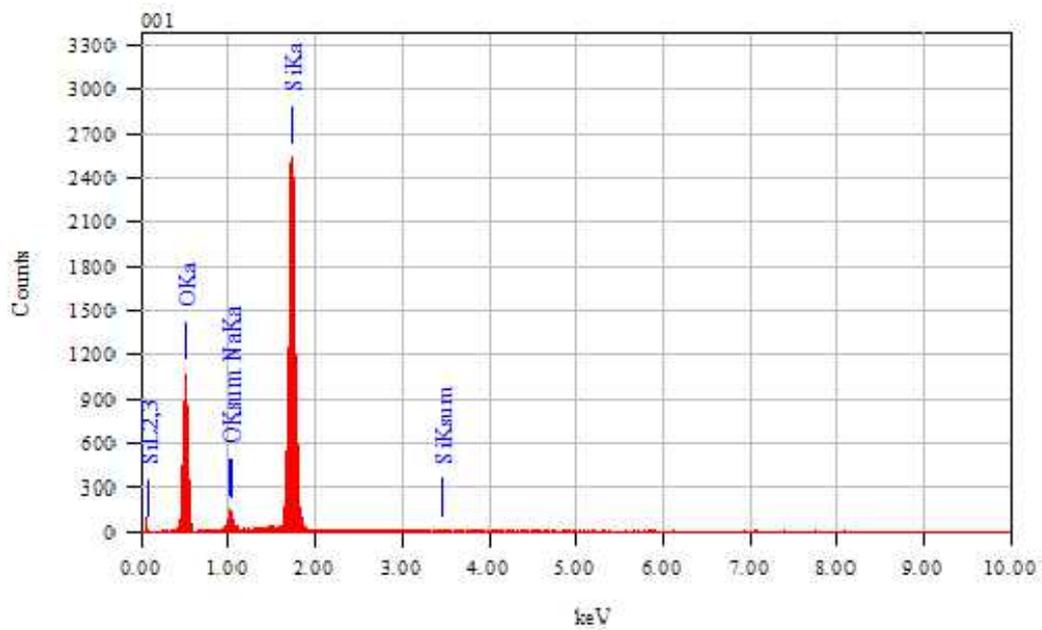
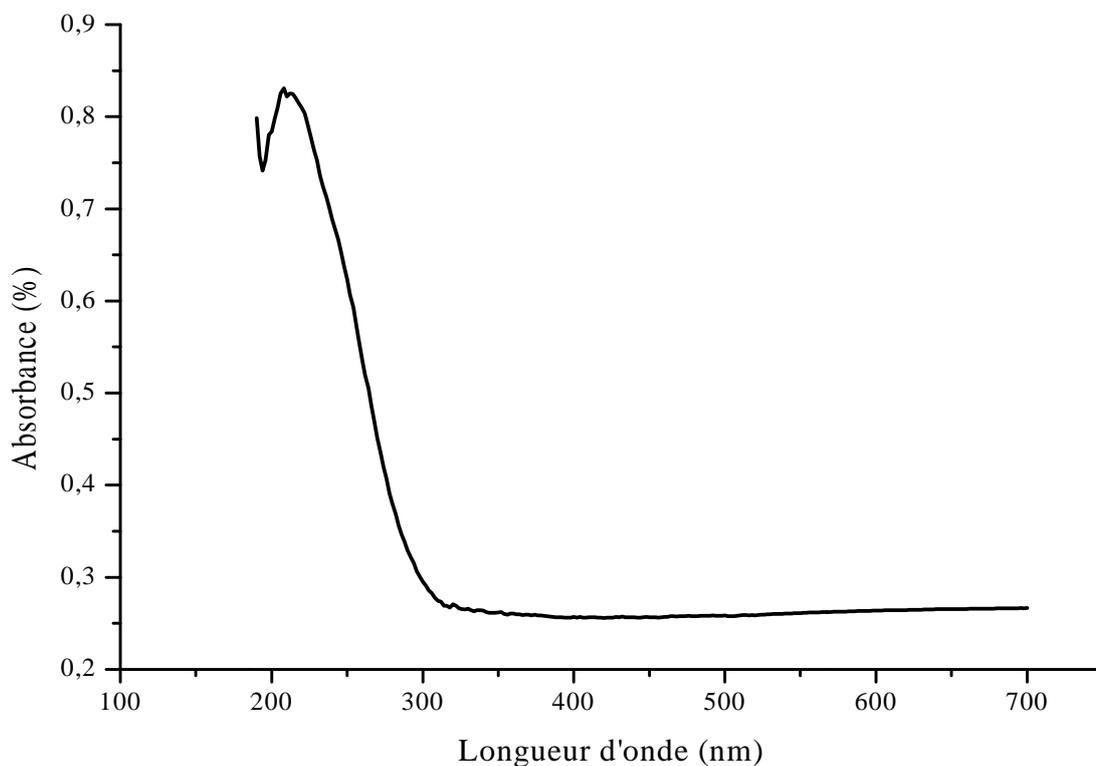


Figure 39 : Analyse chimique par EDS de la kenyaite-Na.

### III.1.6 Spectroscopie ultra-violet visible du solide (UV)

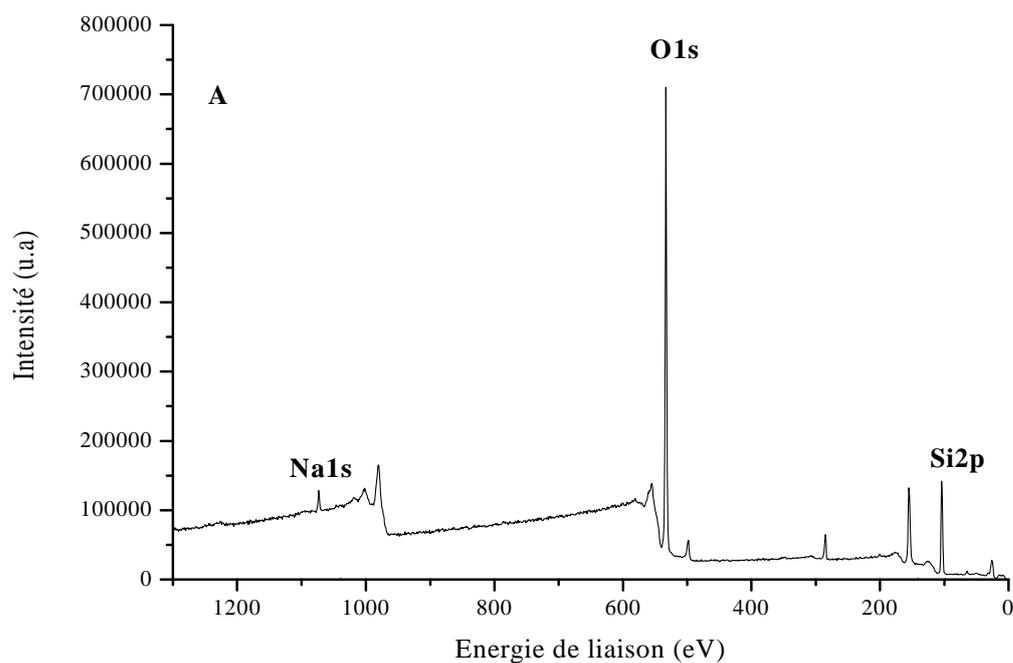
La Figure 40 donne le spectre ultra-violet visible de la kenyaite-Na. Celui-ci montre l'apparition d'une bande d'absorption bien résolue vers 225 nm [57, 149, 178]. Cette bande observée aussi dans le spectre DRUV de la magadiite est attribuée à la région de la silice.



**Figure 40** : UV solide de la kenyaite-Na.

### III.1.7 Analyse par spectroscopie photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie photoélectrons X du sodium, du silicium et de l'oxygène de la kenyaite-Na est représentée sur la Figure 41. Il montre la présence du sodium, du silicium et de l'oxygène dont les énergies de liaison correspondantes à chaque élément sont données dans le Tableau 21.

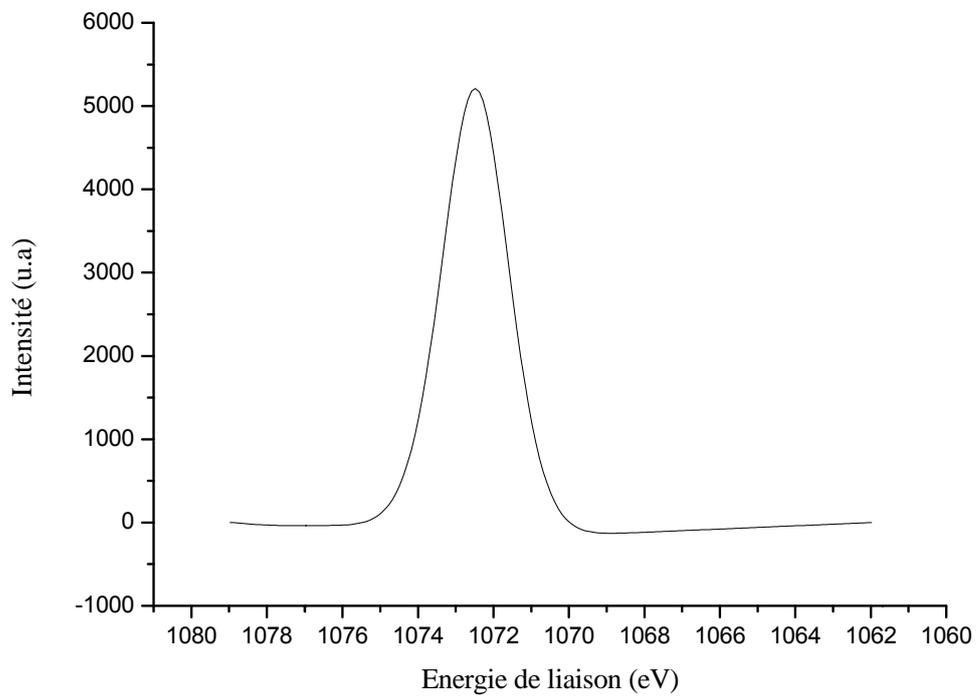


**Figure 41** : Spectre XPS de la kenyaite-Na.

**Tableau 21** : Récapitulatif des éléments de la kenyaite-Na

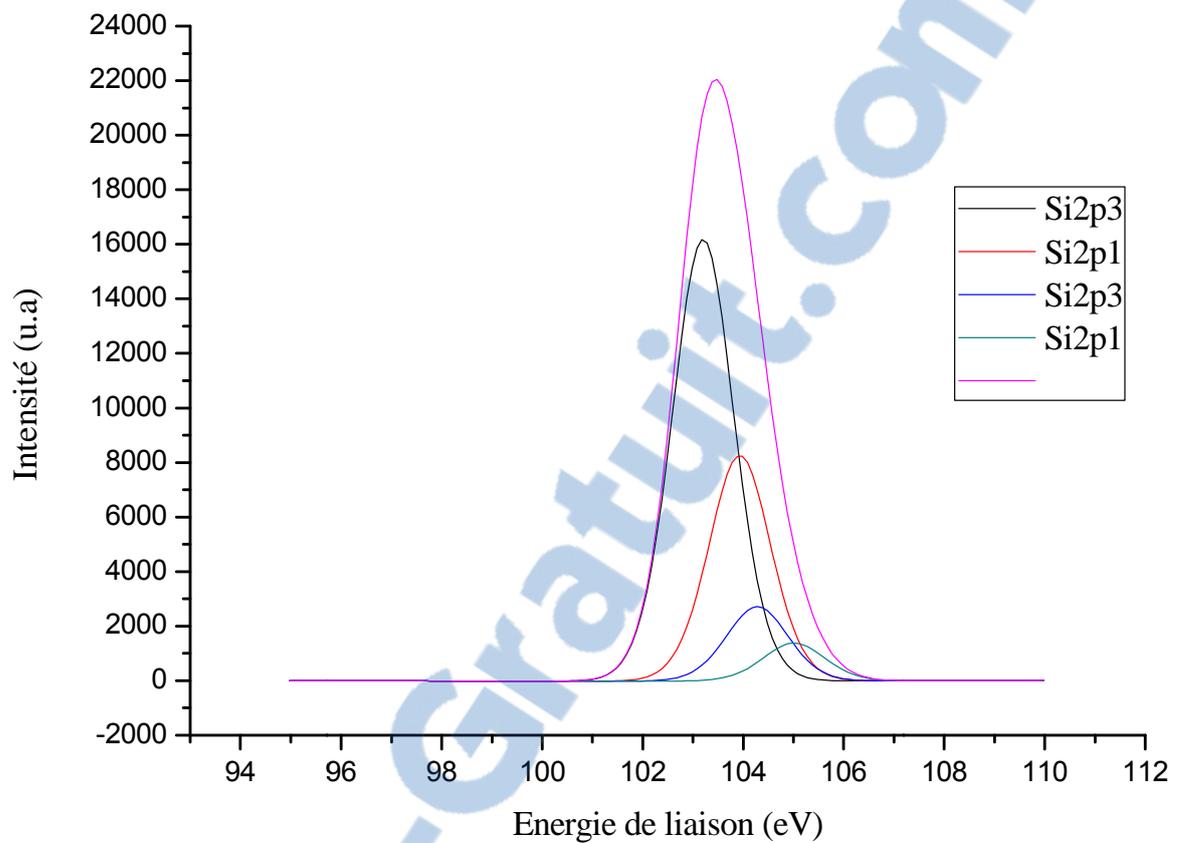
Eléments	Type d'élément	Energie de liaison (eV)
<b>Na</b>	Na1s Scan A	1072,48
<b>Si</b>	Si2p3 Scan A	103,2
	Si2p1 Scan A	103,93
	Si2p3 Scan B	104,28
<b>O</b>	O1s Scan A	532,83
	O1s Scan B	534,05

Le spectre XPS du sodium (Figure 42) montre la présence d'un seul pic à 1072,48 eV attribué aux matériaux présentant un taux de recouvrement élevé en sodium [179–181]. La présence d'un seul pic XPS indique la présence d'une seule espèce sodium intercalée entre les feuillets de la kenyaite, probablement sous forme d'ions sodium tétrahydratés en interaction avec les groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  terminaux du feuillet silicate, en très bon accord avec la structure de ce matériau.



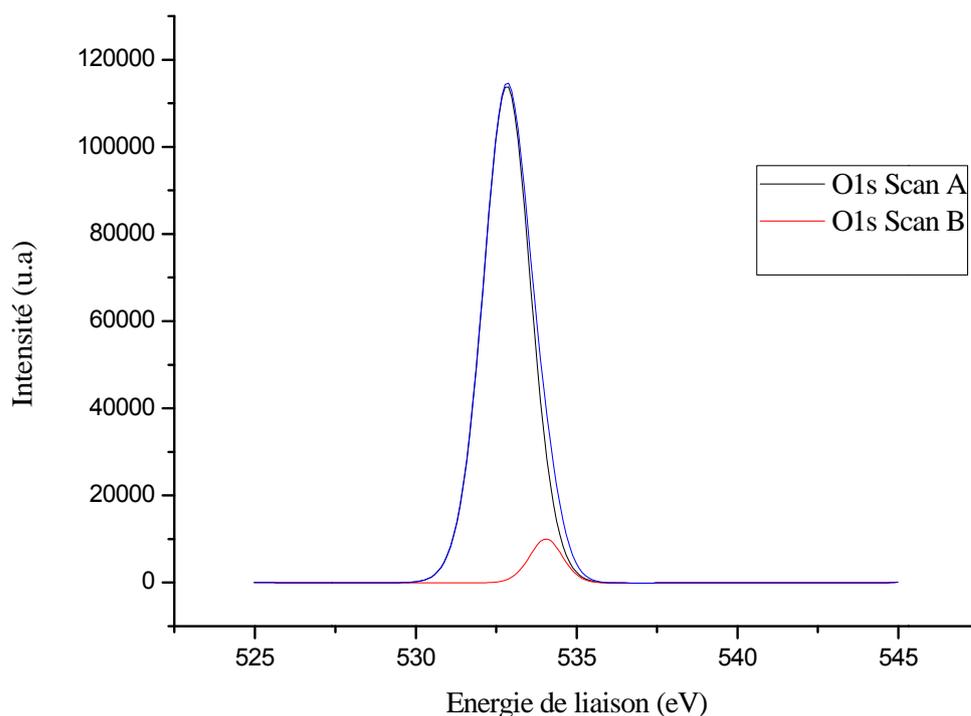
**Figure 42 :** Spectre XPS du Na de la kenyaite-Na.

Le spectre XPS du silicium (Figure 43) montre la présence de quatre pics (02 Si2p1 et 02 Si2p3) centrés à 103,2 eV, 103,93 eV, 104,28 eV et 105,01 eV suggérant la présence de 04 espèces de silicium dans le feuillet silicate de la kenyaite.



**Figure 43 :** Spectre XPS du Si de la kenyaite-Na

Le spectre XPS de l'oxygène (Figure 44) montre la présence de deux pics attribués à l'oxygène O1s indiquant la présence de deux types d'oxygène dans la kenyaite. Ces derniers sont centrés à environ 532,83 et 534,05 eV.



**Figure 44 :** Spectre XPS de l'Oxygène de la kenyaite-Na.

### Conclusion

Dans ce travail, le silicate de feuillet de type kenyaite-Na pure et bien cristallisée a été obtenue par synthèse hydrothermale en utilisant l'éthanol comme co-solvant organique. Sous les mêmes conditions de synthèse, le temps de cristallisation est réduit de quelques jours en absence d'éthanol à seulement 24 heures de présence de l'éthanol à 15% en poids du mélange réactionnel.

La microscopie électronique à balayage montre la présence d'agrégats de cristaux en forme de choux parfaitement sphérique avec des tailles variant entre 4 et 15  $\mu\text{m}$ . Il est à noter que cette morphologie n'a jamais été observée dans la littérature.

La combinaison des analyses chimiques et thermiques a permis de déterminer la formule chimique de la kenyaite-Na qui est en très bon accord avec les données de la littérature.

# Chapitre IV

## Caractérisation des matériaux échangés : kenyaite-Ag

## Chapitre IV : Caractérisation des matériaux échangés : les kenyaïtes-Ag

### IV. Introduction

Ce chapitre décrit la caractérisation des échantillons échangés obtenus par la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse chimique (EDX), analyse gravimétrique (ATG), spectroscopie ultra-violet à poudre (UV solide) et spectroscopie photoélectrons X (XPS).

#### IV.1 Matériaux échangés avec l'argent

La kenyaïte sodique a été utilisée comme matériau de départ pour la préparation par réaction d'échange d'ions six échantillons de kenyaïte-Ag (X) (X= taux d'échange théorique en argent, X varie de 10 à 200%). Le protocole d'échange ionique de la kenyaïte-Na (ken) avec les solutions de nitrate d'argent (0.1M) est effectué sous deux conditions: dans le noir et en présence de lumière.

La dénomination des échantillons est donnée dans le Tableau 22

**Tableau 22** : Dénomination des échantillons

Echantillons	Dans le noir	En présence de lumière
<b>Kenyaïte-Na</b>	A	A
<b>Kenyaïte-Ag (10%)</b>	B'	B
<b>Kenyaïte-Ag (30%)</b>	C'	C
<b>Kenyaïte-Ag (50%)</b>	D'	D
<b>Kenyaïte-Ag (70%)</b>	E'	E
<b>Kenyaïte-Ag (100%)</b>	F'	F
<b>Kenyaïte-Ag (200%)</b>	G'	G

##### IV.1.1 Suivre du potentiel Hydrogène des matériaux échangés avec l'argent

L'échange cationique de l'argent s'explique par le remplacement des ions  $\text{Na}^+$ , de petits cations à charge électrique relativement élevée, par des ions  $\text{Ag}^+$ , de gros cations à faible charge électrique. Comme le montre le Tableau 23, le pH initial du mélange réactionnel diminue après l'ajout de la solution d' $\text{AgNO}_3$  (0.1M) puis augmente progressivement durant la réaction pour atteindre sa valeur finale lorsque l'équilibre est atteint. Ce qui confirme le

remplacement des cations  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{H}^+$ . Il semble qu'un phénomène de compétition s'établisse entre les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{H}^+$ . Celui-ci survient probablement au début de la réaction d'échange juste au moment où la kenyaïte-Na est mise en contact avec la solution acide de nitrate d'argent (0.1M).

**Tableau 23 :** Evolution du pH des suspensions d'échange avant et après échange cationique avec de l'argent.

Echantillon	pH Initial	pH Final
<b>A</b>	12.0	----
<b>B</b>	10.0	10.0
<b>C</b>	9.0	10.0
<b>D</b>	8.5	10.5
<b>E</b>	8.0	11.5
<b>F</b>	8.0	11.5
<b>G</b>	8.0	11.5

#### IV.1.2 Echange cationique dans les conditions normales

Le protocole d'échange ionique de la kenyaïte sodique avec l'argent est effectué de la manière suivante : Pour chaque taux d'échange, 1g de kenyaïte-Na est dispersé à température ambiante et sous agitation dans un volume bien défini d'une solution de nitrate d'argent 0.1 M. Après trois heures de réaction à température ambiante, la suspension est filtrée, lavée avec l'eau distillée et séchée à 60°C pendant une nuit. Des matériaux kenyaïte-Ag ayant des taux d'échange théoriques en argent entre 10 à 200% sont obtenus puis caractérisés. Après séchage, on remarque que la couleur de l'échantillon devient de plus en plus noirâtre lorsque la teneur en argent augmente. En effet, celle-ci vire au brun clair, pour les faibles taux d'échange, à brun foncé, puis à noir pour les taux d'échange intermédiaires et élevés, respectivement. Ce changement de couleur peut être expliqué par la formation d'espèces métalliques d'argent qui est due à la très grande photosensibilité des  $\text{Ag}^+$  qui se transforme en espèces  $\text{Ag}^0$  en présence de lumière. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature [182].

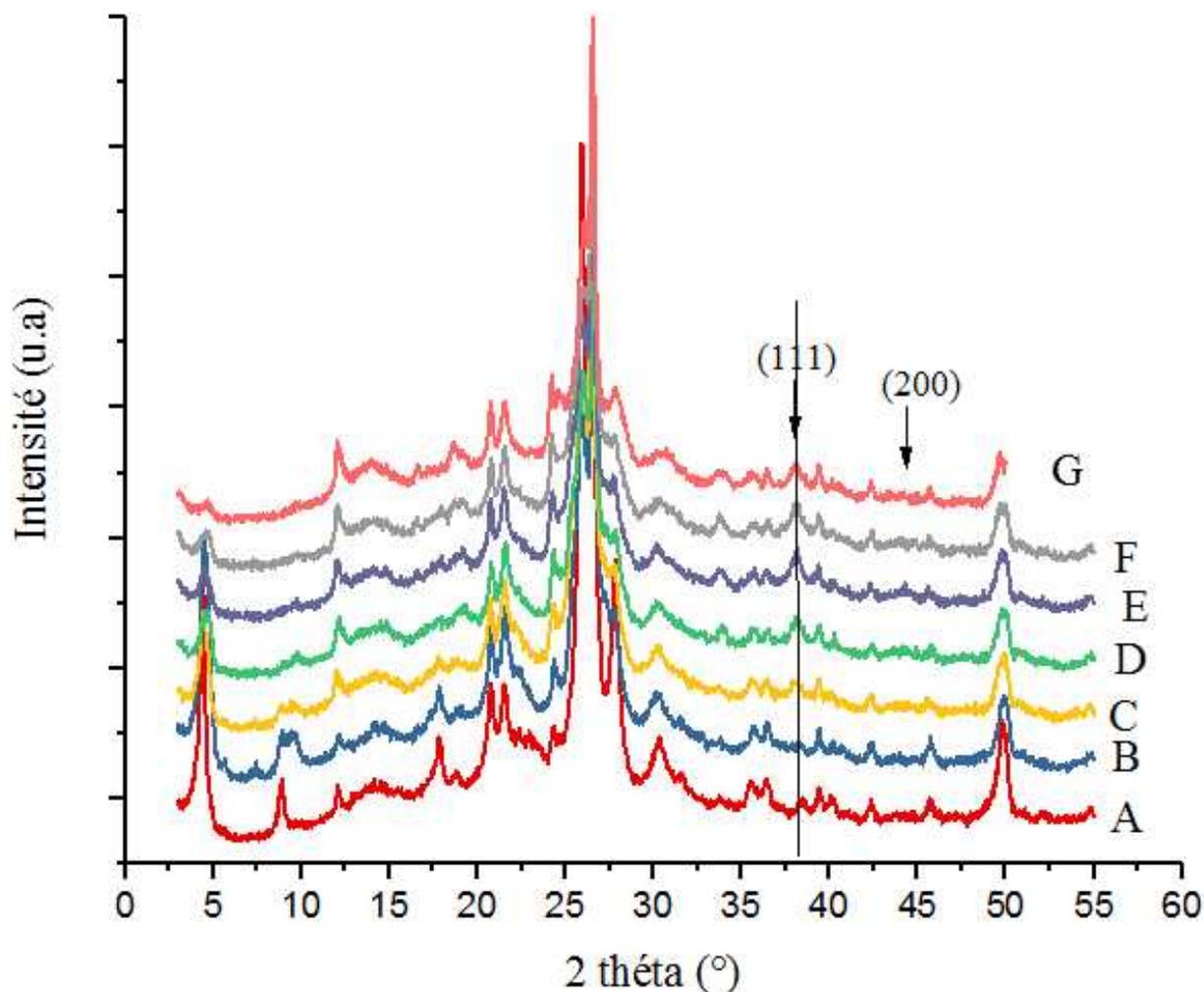
### IV.1.3 Echange cationique dans une chambre noire

Le protocole d'échange ionique de la kenyaïte sodique avec l'argent dans le noir est le même que celui décrit précédemment sauf que les expériences sont réalisées en absence de lumière. Pour chaque taux d'échange, 1g de kenyaïte-Na est mis sous agitation avec la solution de nitrate d'argent variant le volume selon le taux d'échange. Après séchage, les couleurs des échantillons sont pratiquement comparables à celle de la kenyaïte de départ.

### IV.2.1 Analyse par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons B, C, D, E, F et G sont donnés sur la Figure 45. Le diffractogramme de diffraction de rayons X de l'échantillon A (kenyaïte-Na) est également donné dans la Figure 45A pour comparaison. Les diffractogrammes individuels des ces échantillons sont présentés en Annexe 1. Il semble que la raie  $d_{001}$  étroite et intense dans le cas de l'échantillon A devienne plus large et de moins en moins intense quand que le taux d'échange en argent augmente. Ce comportement est probablement dû à un remplacement progressif de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ag}^+$  conduisant à un échange non homogène, en accord avec les travaux antérieurs [174]. Les diffractogrammes de rayons X des échantillons kenyaïte-Ag montrent que la structure de ces matériaux est préservée quel que soit le taux d'échange.

Les diffractogrammes des échantillons C-G montrent l'apparition de nouveaux pics de diffraction attribués à l'argent métallique sous forme de nanoparticules selon la littérature [183]. Le calcul de la taille de ces nanoparticules par l'équation de Scherrer [184, 185] montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la teneur en argent de nos échantillons. En effet, elle est de 63 nm pour l'échantillon F et de 42 nm pour l'échantillon G. Pour les autres échantillons les nanoparticules d'argent sont finement dispersées et homogènement réparties dans les matrices kenyaïtes pour être détectée par diffraction de rayons X.

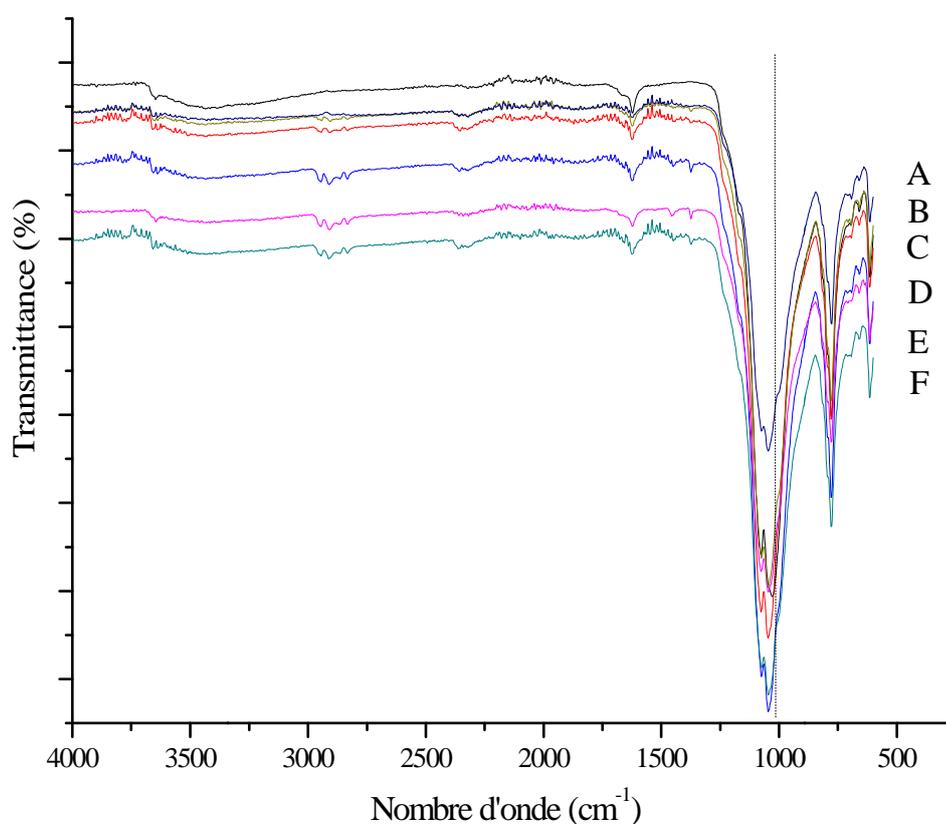


**Figure 45** : Diffractogrammes de rayons X des échantillons A, B, C, D, E, F et G

#### IV.2.2 La transformée de Fourier infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR des échantillons A, B, C, D, E, F et G sont représentés respectivement sur la Figure 46. Ces spectres montrent la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques de kenyaite-Na, ce qui signifie que les échantillons kenyaite-Ag conservent la structure du matériau kenyaite-Na (échantillon A) de départ. Dans le cas des échantillons B, C, D, E, F et G, on observe un léger déplacement vers les hautes fréquences de la bande de vibration d'élongation à  $1035\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'interaction des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}$ -terminaux avec le métal  $\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Ag}^+, \text{Na}^+$  etc), lorsque le taux d'échange en Argent augmente. Ce résultat peut être probablement expliqué par la forte interaction des groupes

Si—O- intercalaires avec les cations  $\text{Ag}^+$ . Une bande d'absorption faible à  $2935\text{ cm}^{-1}$  est observée dans les spectres FTIR des échantillons de kenyaite échangés par Ag. Cette bande (non visible dans le spectre de Na-kenyaite de départ) peut être attribuée à la vibration des groupes -OH de molécules d'alcool éthylique intercalées. Selon la littérature [183], la formation de nanoparticules d'argent peut également être due en partie à l'interaction des cations d'argent avec les groupes hydroxyle de l'alcool. Ces résultats indiquent probablement la coexistence dans l'espace interfoliaire des échantillons kenyaite-Ag des espèces  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^0$ .

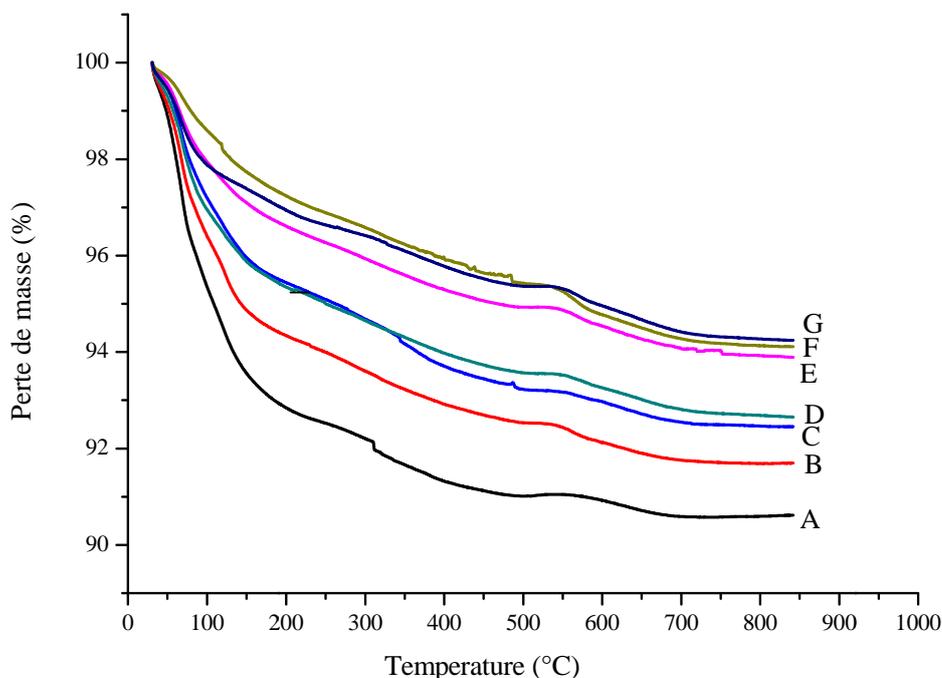


**Figure 46 :** Spectres FTIR des échantillons : A, B, C, D, E, F et G

### IV.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes de décomposition thermogravimétrique (TG) sont données sur la Figure 47. La Kenyaite-Na (échantillon A) se caractérise par trois pertes de masse principales; les deux premières pertes de masse situées entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$  sont attribuées à la perte d'eau absorbée physiquement et à l'eau interfoliaire, à savoir deux états d'hydratation dans la

kenyaite comme décrit précédemment. La perte de masse observée au-dessus de 200°C est due à la condensation des groupes silanols intercalaires. Au-delà de 200°C, le comportement TGA des échantillons B, C, D, E, F et G est différent de celui de l'échantillon A. En effet, deux pertes de masse attribuées à l'hydroxylation des groupements silanols terminaux sont observées. Celles-ci sont dues probablement à présence de ces groupements dans deux environnements différents, à savoir  $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$  et  $\equiv\text{Si}-\text{OAg}$ . En outre, l'analyse TG montre que le remplacement progressif des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ag}^+$  se traduit par le déplacement de la température de déshydroxylation vers les hautes températures. Ce qui indique que les ions  $\text{Ag}^+$  ont tendance à stabiliser thermiquement la structure de la kenyaite. Ce phénomène est bien illustré sur les thermogrammes individuels présentés en Annexe 2. Par ailleurs, comme indiqué dans le Tableau 24, l'échange avec les ions  $\text{Ag}^+$  est accompagné par une diminution progressive de la teneur en eau des échantillons kenyaite-Ag (eau physisorbée et interfoliaire et eau de structure) à mesure que le taux d'échange en argent augmente. Cette diminution de la teneur en eau peut s'expliquer par l'échange partiel de  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$  car le silicate sous sa forme  $\text{H}^+$  est habituellement légèrement hydraté [112] ou non hydraté comme par c'est le cas dans H-RUB-18 contre Na-RUB-18 [186]. Elle est aussi indicatrice de la formation des espèces  $\text{Ag}^\circ$  non hydratées.



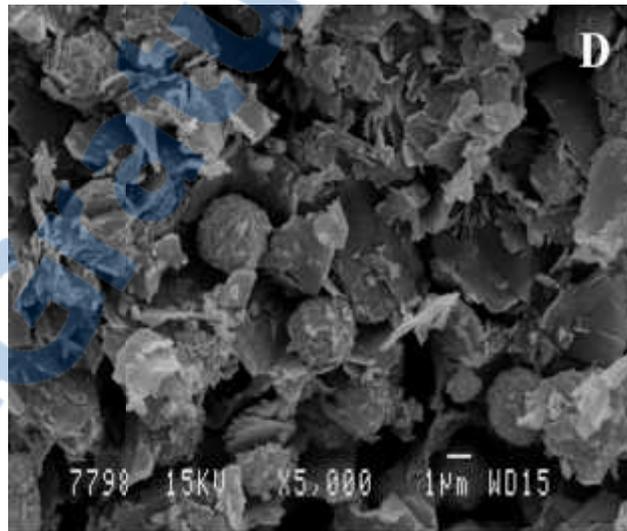
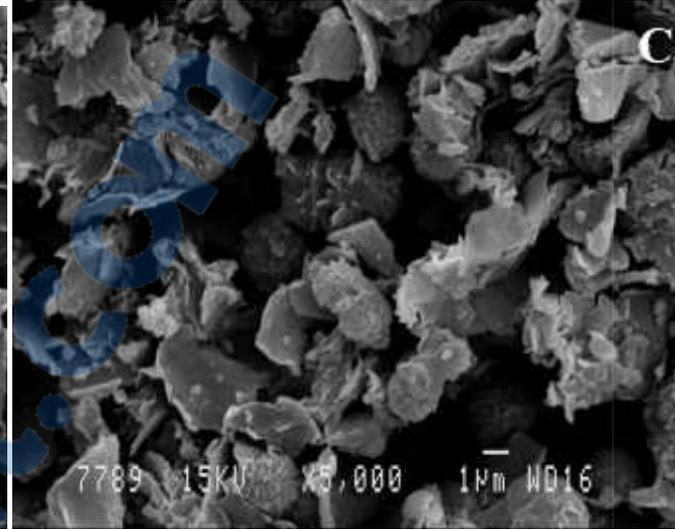
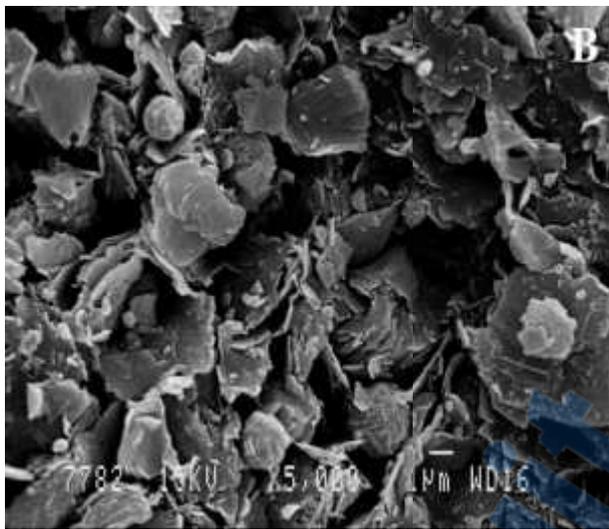
**Figure 47 :** Thermogramme TG des échantillons : A, B, C, D, E, F et G.

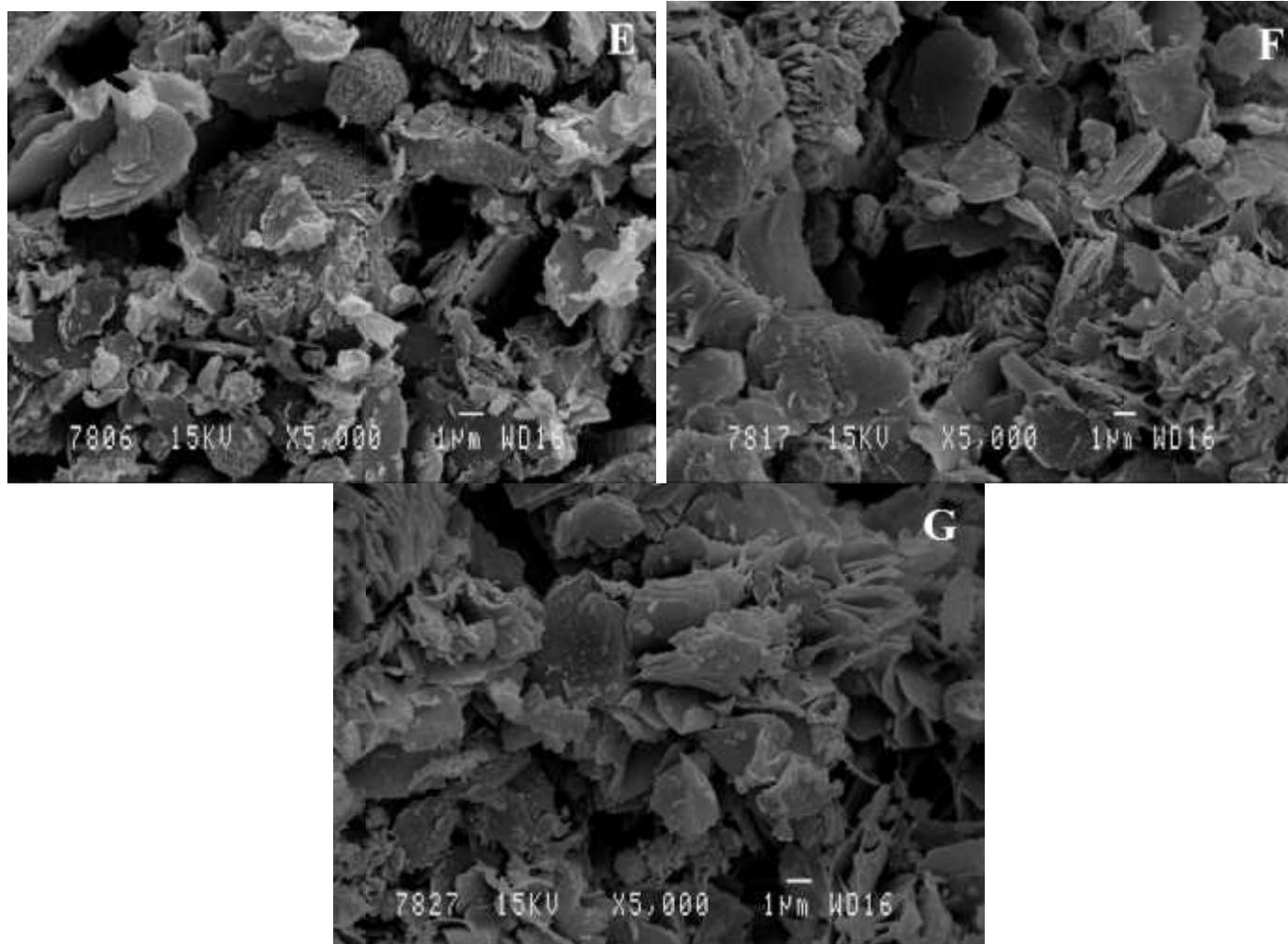
**Tableau 24** : La perte de masse des échantillons échangés avec l'argent

Echantillon	Avant 200°C	Après 200°C
<b>A</b>	7.5	1.9
<b>B</b>	6	2.3
<b>C</b>	5	2.5
<b>D</b>	5	2.5
<b>E</b>	3.2	2.7
<b>F</b>	2.1	3.7
<b>G</b>	1.8	4.1

#### IV.2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos MEB des échantillons de kenyaite-Ag sont données sur la Figure 48. En plus des particules en forme de chou caractéristiques de la kenyaite départ, tous les échantillons montrent la présence aussi de plaquettes lamellaires dues probablement à l'éclatement des chou après échange d'ions. Cependant, la structure en feuillets de tous les matériaux échangés avec l'argent reste préservée.

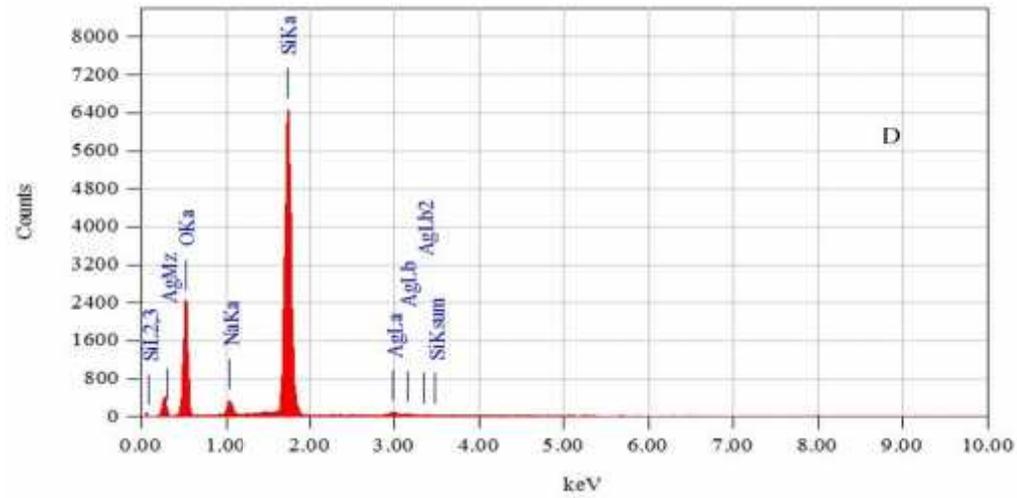
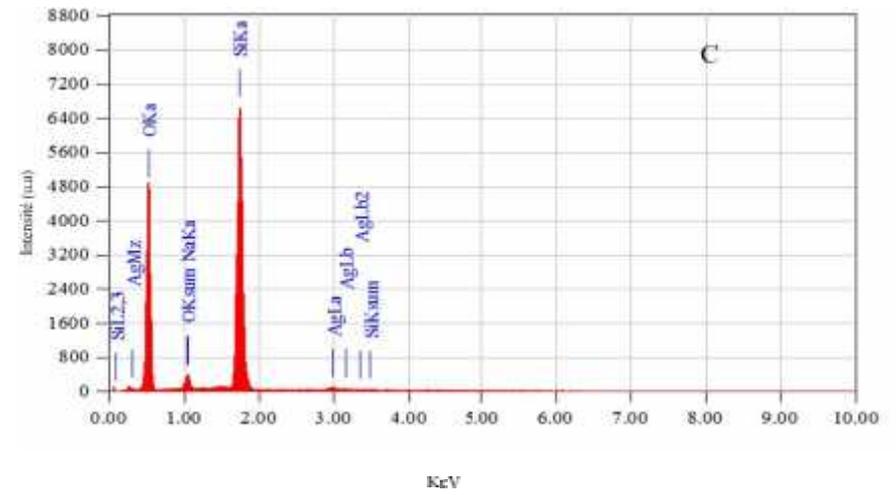
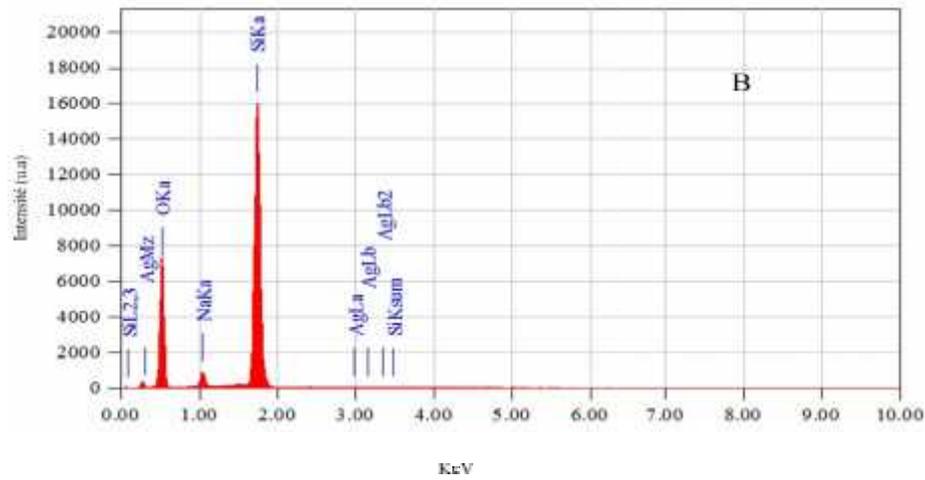




**Figure 48** : Photographies MEB des échantillons : B, C, D, E, F et G

#### IV.2.5 La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse EDS donne plus d'informations. En effet, en plus du silicium, de l'oxygène et du sodium, les spectres EDS des échantillons kenyaite-Ag présentent un pic fort à 3 keV indiquant la présence d'argent dans l'état  $\text{Ag}^0$  [183] (Figure 49.B-G). Ce qui explique le changement de couleur de brun clair, pour les échantillons à faibles taux d'échange, à brun foncé puis à noir pour les échantillons ayant des taux d'échange élevés. La formation d'espèces d'argent métallique est probablement due à la photosensibilité d' $\text{Ag}^+$  lors de la préparation de matériaux échangés avec Ag, compte tenu des procédures de réaction. Des résultats similaires ont été donnés dans la littérature [166, 182]. Cependant, la présence de cations  $\text{Ag}^+$  dans des échantillons kenyaite-Ag n'est pas exclue.



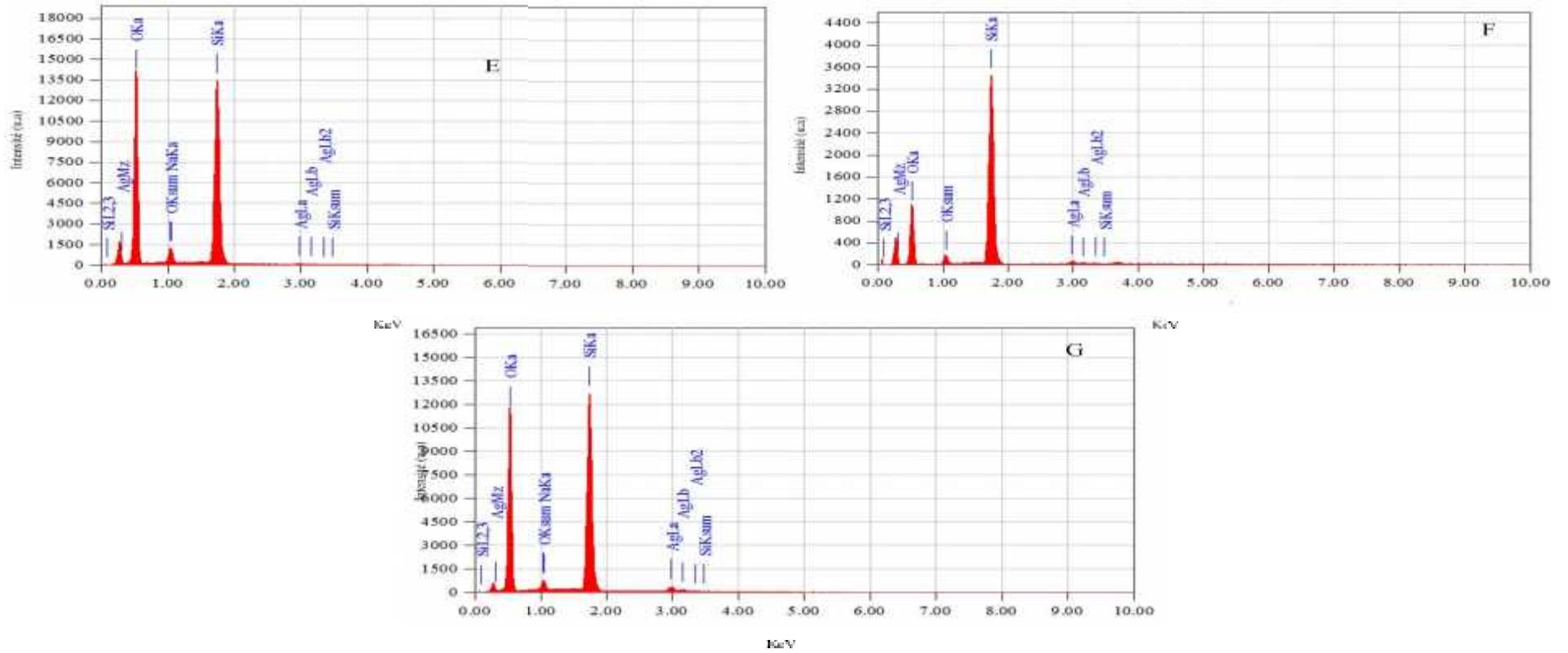


Figure 49 : Spectres EDS des échantillons B, C, D, E, F et G

Les formules chimiques empiriques des échantillons B, C, D et E (Tableau 25) sont déterminées en combinant l'analyse EDS, l'analyse thermogravimétrique et le principe de l'équilibre des charges. La détermination des formules chimiques confirme la présence d'argent dans les échantillons B, C, D et E et montre que tous ces matériaux conservent la structure,  $\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$ , du feuillet silicate de Kenyaite-Na de départ après réaction d'échange d'ions. Les formules chimiques calculées montrent également que la quantité d'eau dans ces solides diminue lorsque le taux d'échange en argent augmente. Ce comportement s'explique par le remplacement de  $\text{Na}^+$ , de petits cations à haute charge électrique hydratés, par  $\text{Ag}^+$ , de grands cations à faible charge électrique faiblement hydratés et probablement aussi par la formation d'argent métallique. Comme le montre le Tableau 23, le pH initial du mélange réactionnel a diminué après l'addition de la solution  $\text{AgNO}_3$ , puis augmente au cours de la réaction, ce qui est probablement dû au remplacement des cations  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{H}^+$ . Il semble qu'un phénomène de compétition soit établi entre les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{H}^+$ , ce dernier survient probablement au début de la réaction d'échange juste au moment où la kenyaite sodique est mise en contact avec la solution acide de nitrate d'argent.

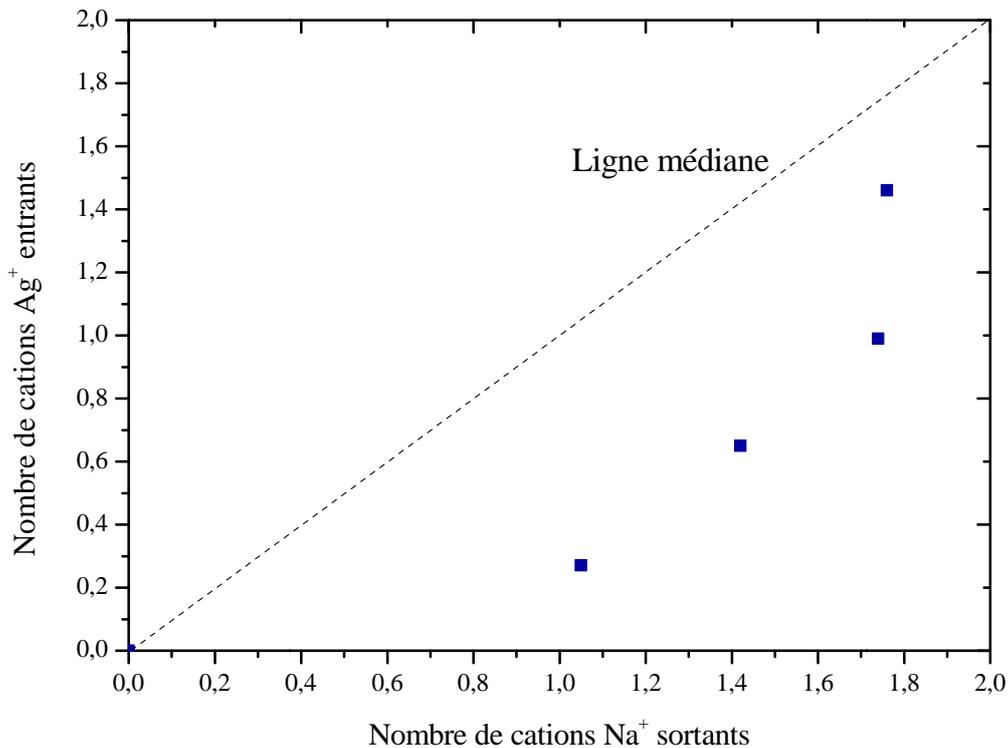
**Tableau 25 :** La composition chimique des différentes kenyaite échangé avec l'argent

Echantillon	Composition chimique (wt. %)				Formule chimique <sup>c</sup>	Taux d'échange <sup>d</sup> (%)
	$\text{Na}_2\text{O}^a$	$\text{Ag}_2\text{O}^a$	$\text{SiO}_2^a$	$\text{H}_2\text{O}^b$		
<b>A</b>	4.26	-----	86.29	9.45	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.0
<b>B</b>	1.96	2.12	87.62	8.30	$\text{Na}_{0.95}\text{H}_{0.78}\text{Ag}_{0.27}\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 6.95\text{H}_2\text{O}$	13.5
<b>C</b>	1.18	4.49	86.38	7.55	$\text{Na}_{0.58}\text{H}_{0.78}\text{Ag}_{0.65}\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 6.41\text{H}_2\text{O}$	32.5
<b>D</b>	0.51	7.37	84.77	7.35	$\text{Na}_{0.26}\text{H}_{0.75}\text{Ag}_{0.99}\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 6.36\text{H}_2\text{O}$	49.5
<b>E</b>	0.46	10.65	83.00	5.89	$\text{Na}_{0.24}\text{H}_{0.30}\text{Ag}_{1.46}\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 5.20\text{H}_2\text{O}$	73.0

a: Résultats de MEB-EDS, b: Résultats de ATG, c: Résultats de MEB et ATG, d:  $= (\text{N}_{\text{Ag}} / \text{N}_{\text{Na initial}}) * 100$  (où  $\text{N}_{\text{Ag}}$  est le nombre d'atomes d'argent et  $\text{N}_{\text{Na initial}}$  est le nombre d'atomes de sodium du matériau de kenyaite-Na de départ (échantillon A))

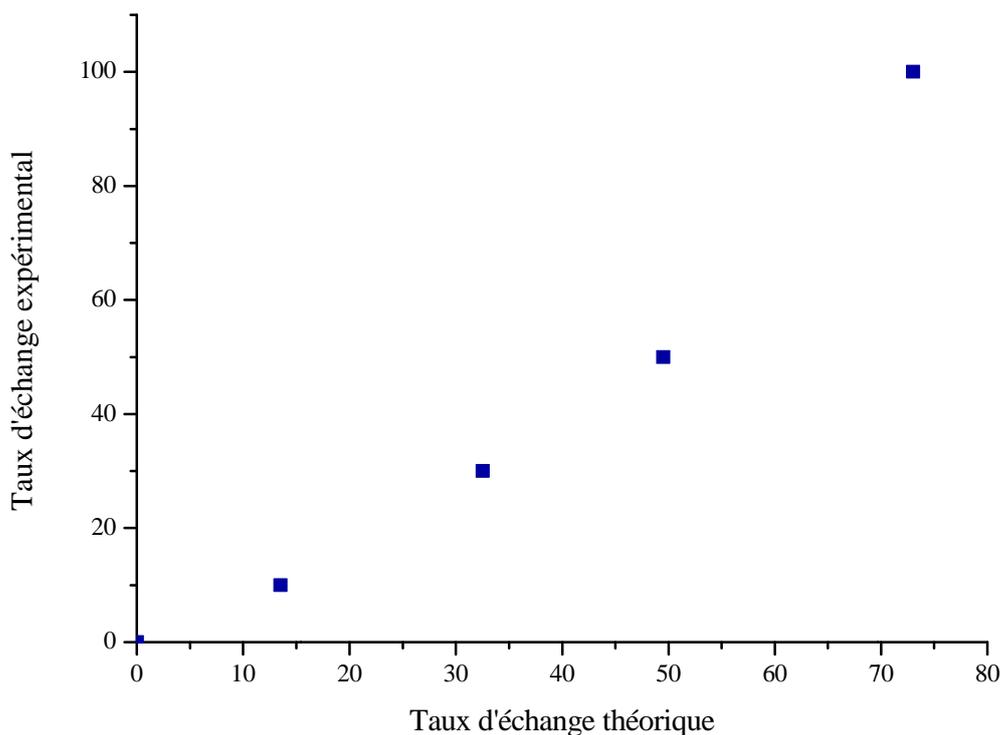
La Figure 50 représente le nombre de cations argent entrants en fonction des cations de sodium sortant. La courbe correspondante est convexe par rapport à la ligne médiane. Ce qui montre que la kenyaite a une faible affinité pour les cations  $\text{Ag}^+$  entrants par rapport aux

cations  $\text{Na}^+$  sortants. En effet, il a été constaté que si cette courbe est concave par rapport à la ligne médiane, le matériau aurait une affinité plus grande vis-à-vis des cations entrants et que si cette courbe est une droite passant par la ligne médiane le matériau étudié aurait une affinité pour les ions entrants comparable à celle des ions sortants [57].



**Figure 50 :** Nombre de cation de sodium sortant en fonction des cations entrant

Ce résultat est aussi confirmé par le tracé de la courbe donnant la variation du taux d'échange expérimental en fonction du taux d'échange théorique où il apparaît que l'échange avec l'argent s'avère plutôt difficile. En fait, les deux taux d'échange ne sont en bon accord contrairement à l'échange avec d'autres cations tels que le cuivre [57], le zinc [109] et cétyltétraméthylammonium [187] (Figure 51).

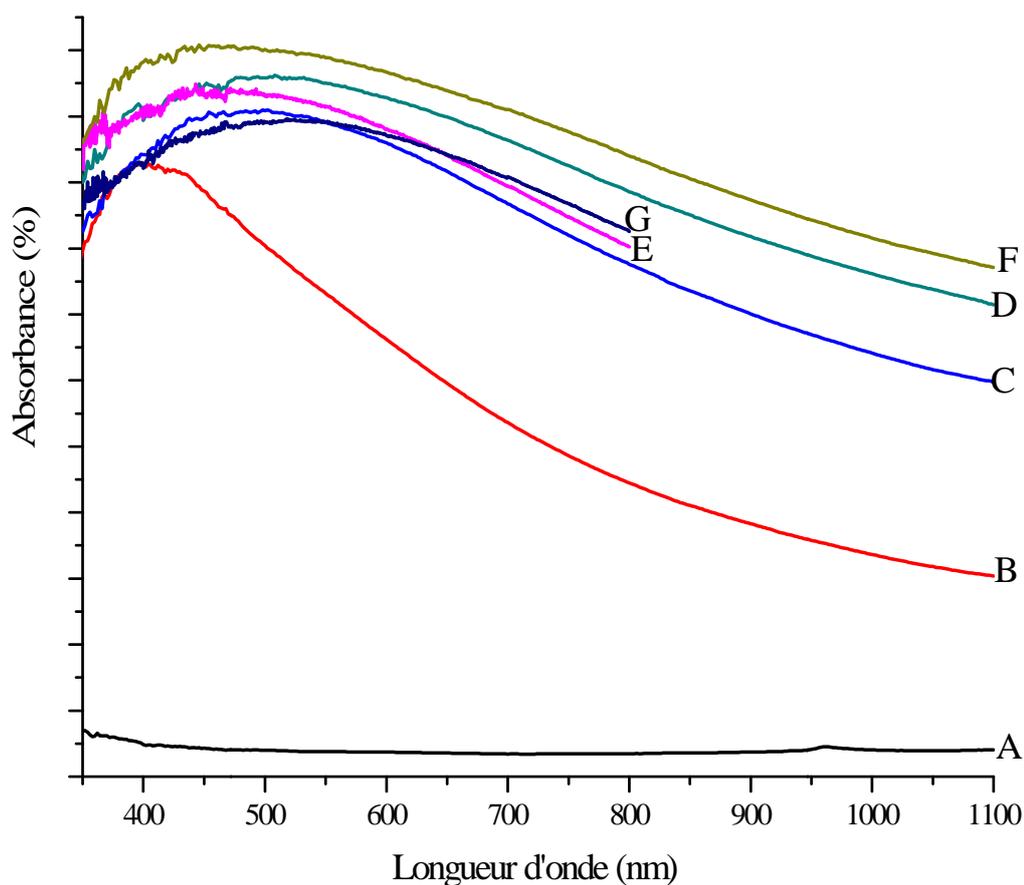


**Figure 51 :** Taux d'échange expérimental en fonction du taux d'échange théorique

#### IV.2.6 Spectroscopie ultra-violet visible du solide (UV)

La spectroscopie UV-visible est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation structurale des nanoparticules d'argent. Les spectres DRUV des échantillons A, B, C, D, E, F et G sont représentés sur la Figure 52. Le spectre DRUV de l'échantillon A (Figure 52.A) ne montre pas de bande d'absorption alors que les échantillons B, C, D, E, F et G qui sont illustrés individuellement en Annexe 3 présentent tous une nouvelle bande d'absorption centrée respectivement à environ 392, 454, 446 et 494 nm. Comme indiqué dans les travaux antérieurs [157, 173, 174, 188, 189], cette bande d'absorption est caractéristique de l'absorption de Résonance Plasmon de Surface (SPR) d'argent métallique (espèces  $\text{Ag}^0$ ) sous forme de nanoparticules. Pour l'échantillon B, la bande d'absorption SPR bien résolue observée à environ 392 nm est attribuée aux nanoparticules d'argent sphériques dont le diamètre moyen est de l'ordre de 10 à 15 nm [174, 190]. En outre, l'augmentation de la teneur en argent des matériaux kenyaite-Ag se traduit par le déplacement progressif de la bande

d'absorption correspondante de 392 nm pour l'échantillon B à 494 nm pour l'échantillon G. Ce déplacement vers le rouge peut être attribué à l'agrégation des nanoparticules d'argent. En effet, selon les données de la littérature, le déplacement vers le bleu du maximum d'absorption indique une diminution de la taille des particules, alors qu'un déplacement vers le rouge est un indicateur de la formation de particules plus volumineuses ou des agrégats [4,55-60]. Lorsque la teneur en argent devient plus élevée (échantillon G), un déplacement vers le bleu est observé. L'explication de ce phénomène est que l'augmentation de quantité d'Ag<sup>+</sup> échangé accélère la nucléation des nanoparticules d'argent de surface, ce qui a conduit à la formation de petites particules d'Ag<sup>0</sup> [189].



**Figure 52 :** Spectres DRUV des échantillons : B, C, D, E, F et G.

### IV.2.7 La spectroscopie photoélectrons X (XPS)

Afin de confirmer la présence d'espèces  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^\circ$  dans les matériaux échangés d'Ag (échantillons B, C, D, E, F et G), des mesures XPS ont été effectuées. Les spectres XPS des échantillons échangés sont donnés dans la Figure 53-58. Tous les spectres affichent deux pics dans la région Ag3d correspondant à  $\text{Ag}3d_{5/2}$  et  $\text{Ag}3d_{3/2}$ , attribués respectivement aux espèces  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Ag}^+$  en très bon accord avec la littérature [157, 170, 191, 192]. Les valeurs des énergies de liaison (E.L.) sont données dans le Tableau 26. Les valeurs E.L ont été attribuées à deux états d'oxydation d'Ag selon les données de la littérature [157, 170]. Le signal de l'argent  $3d_{5/2}$  à environ 368,4 eV correspond à des espèces d'argent monovalentes ( $\text{Ag}^+$  ions), alors que celui qui se produit à environ 369,6 eV est attribué à l'argent métallique (espèces  $\text{Ag}^\circ$ ). On remarque aussi que la teneur en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^\circ$  augmente à mesure que la teneur en argent augmente dans l'échantillon.

**Tableau 26** : Paramètres XPS de la région Ag ( $3d_{5/2}$ ) dans des échantillons contenant de l'argent

Echantillons	E.L. Ag $3d_{5/2}$ (eV)	Attribution	Concentration de surface (at. %)
<b>A</b>	---	---	---
<b>B</b>	368.31 (1.6)	$\text{Ag}^+$	0.32
	369.60 (1.5)	$\text{Ag}^\circ$	0.04
<b>C</b>	368.40 (1.5)	$\text{Ag}^+$	0.72
	369.49 (1.4)	$\text{Ag}^\circ$	0.16
<b>D</b>	368.5 (1.5)	$\text{Ag}^+$	1.16
	369.68 (1.4)	$\text{Ag}^\circ$	0.17
<b>E</b>	368.44 (1.7)	$\text{Ag}^+$	1.71
	369.81 (1.6)	$\text{Ag}^\circ$	0.27

D'après les résultats XPS de l'oxygène (O1s) montré au Tableau 27, la kenyaite-Na présente deux pics à des énergies de liaison de 532,8 eV et 534,0 eV. Le premier pic à 532,8 eV est attribué aux atomes d'oxygène du feuillet silicate qui sont en interaction avec un autre atome

de silicium (Si-O-Si) et probablement également avec des ions sodium (Si-O-, Na<sup>+</sup>) [120], [193]. Le deuxième pic à 534,0 eV est attribué aux atomes d'oxygène du feuillet de silicate en interaction avec des protons impliqués dans une liaison de liaison hydrogène (Si-O-H --- OH<sub>2</sub>) [193]. Dans le cas des échantillons échangés avec Ag, un troisième pic apparaît à une énergie de liaison proche de 530,8 eV. D'après la littérature, ce pic peut être attribué aux atomes d'oxygène du feuillet silicate en interaction avec les ions Ag<sup>+</sup> (Si-O-, Ag<sup>+</sup>) [194]. Les énergies de liaison des trois composants oxygène différents sont 530.98, 532.82 et 534.56 eV pour l'échantillon B; 530,91, 532,78 et 534,49 eV pour l'échantillon C; 530,65, 532,66 et 534,47 eV pour l'échantillon D; 531,45, 532,73 et 534,3 eV pour l'échantillon E; 530,52, 532,62 et 534,38 eV pour l'échantillon F et 532,65; 535,82; 530,13 pour l'échantillon G. Il semble que les niveaux d'électrons de base de l'O1s se déplacent vers les faibles énergies de liaison lorsque le taux d'échange de l'argent augmente. Pour les deux premiers pics, attribués respectivement aux atomes d'oxygène dans (Si-O-, Na<sup>+</sup>) et dans les liaisons (Si-O-, Ag<sup>+</sup>), ces déplacements des énergies de liaison sont dus au remplacement progressif du petit cation Na<sup>+</sup> par le grand Ag<sup>+</sup> cation. En effet, l'interaction entre les atomes d'oxygène du feuillet silicate dans (Si-O-, Ag<sup>+</sup>) est faible par rapport à celle des atomes d'oxygène du feuillet dans (Si-O-, Na<sup>+</sup>), ce qui entraîne une diminution de la liaison l'énergie, ce qui prouve que les ions Ag<sup>+</sup> remplacent progressivement les ions Na<sup>+</sup> lorsque le taux d'échange augmente. Pour le pic attribué aux atomes d'oxygène dans les espèces de Si-O-H --- OH<sub>2</sub>, la diminution des énergies de liaison est due probablement à la diminution de la teneur en eau des échantillons, comme le montrent les analyses thermiques et chimiques.

**Tableau 27** : Paramètres XPS de la région O1s

	A	B	C	D	E	F	G
<b>O1s Scan</b>	532,83	530,98	530,91	530,65	531,45	530,52	532,65
<b>A</b>							
<b>O1s Scan</b>	534,05	532,82	532,78	532,66	532,73	532,62	535,82
<b>B</b>							
		534,56	534,49	534,47	534,3	534,38	530,13

On constate que tous les matériaux échangés avec l'argent montrent la présence d'un seul pic Na1s indiquant la présence d'une seule espèce sodium. Ce pic se déplace de manière générale vers les énergies de liaison plus importantes lorsque la teneur en sodium de ces échantillons

diminue. Ce comportement observé aussi dans d'autre système contenant des alcalins/métaux de transitions peut être expliqué par le remplacement progressif des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ag}^+$  en très bon accord avec la littérature (Tableau 28).

**Tableau 28** : Paramètres XPS de la région Na1s

	A	B	C	D	E	F	G
<b>Na1s Scan A</b>	1072,48	1072,51	1072,58	1072,42	1072,54	1072,43	1071,97

Les résultats XPS du silicium sont donnés dans le Tableau 29, on constate la présence de deux types de silicium Si2p3 (103,2 et 103,93eV) et Si2p1 (104,28 et 105,01eV) pour la kenyaite-Na (échantillon A) alors que pour les échantillons échangés avec l'argent on remarque l'absence du silicium du type Si2p1 et un déplacement vers les hautes énergies du silicium de type Si2p3. en effet le pic correspondant shift de 103,2 eV à 104,22eV. Ceci est probablement dû au remplacement des ions sodium par les ions argent.

**Tableau 29** : Paramètres XPS de la région Si2p dans des échantillons contenant de l'argent

	A	B	C	D	E	F	G
<b>Si2p3 Scan A</b>	103,2	103,2	103,25	103,13	104,22	102,92	103,11
<b>Si2p1 Scan A</b>	103,93						
<b>Si2p3 Scan B</b>	104,28	104,11			103	103,9	
<b>Si2p1 Scan B</b>	105,01						

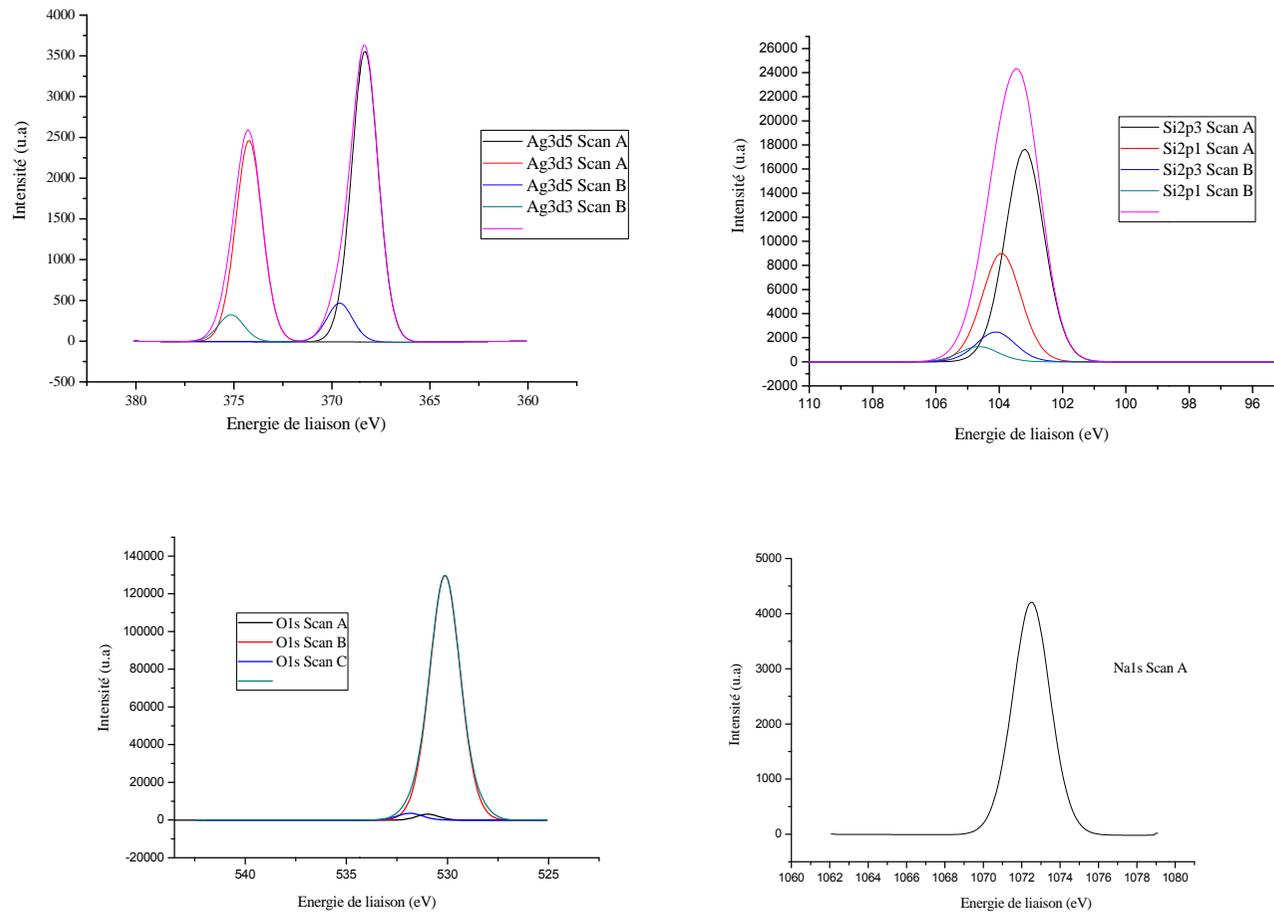
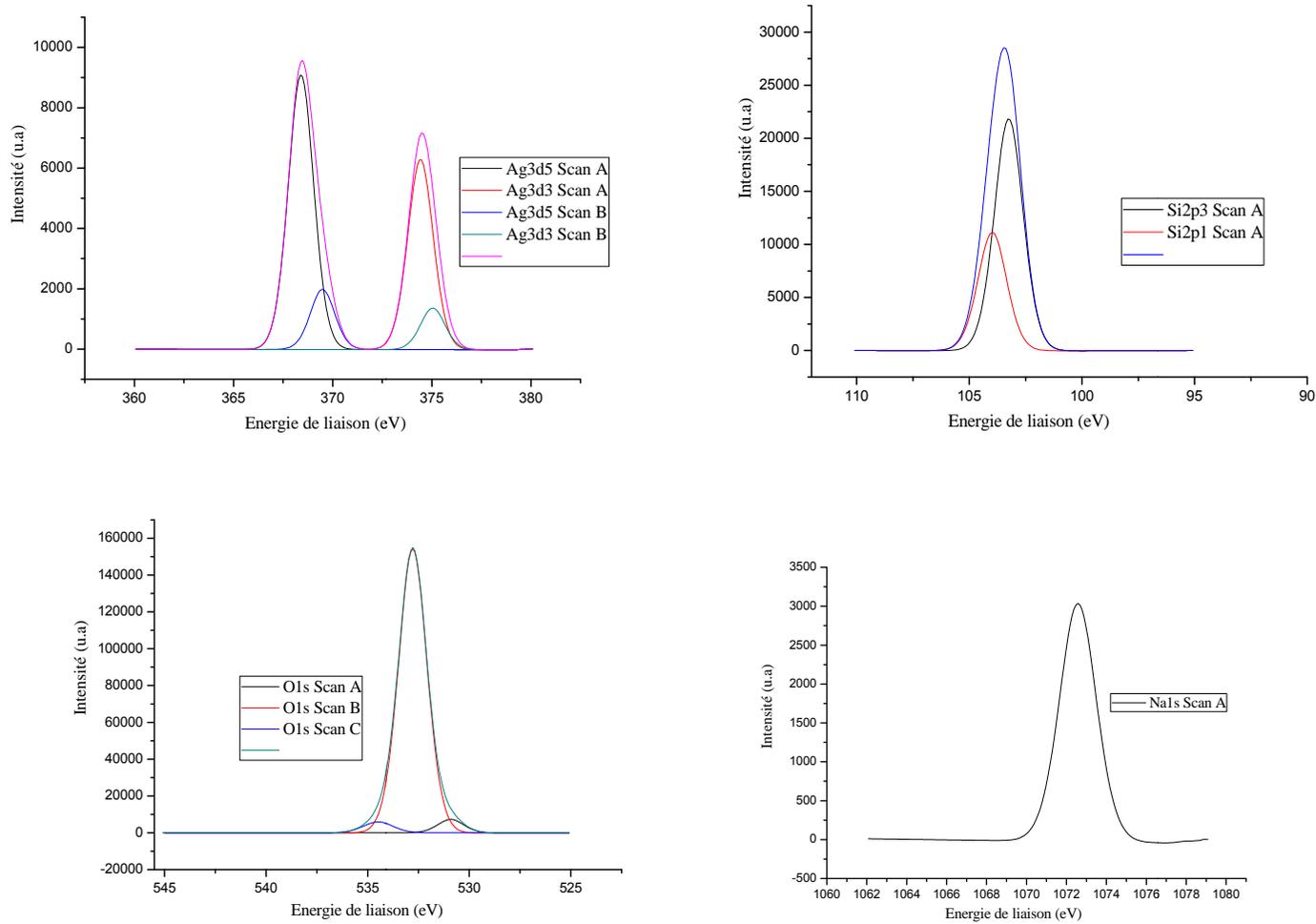


Figure 53 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon B.



**Figure 54 :** Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon C.

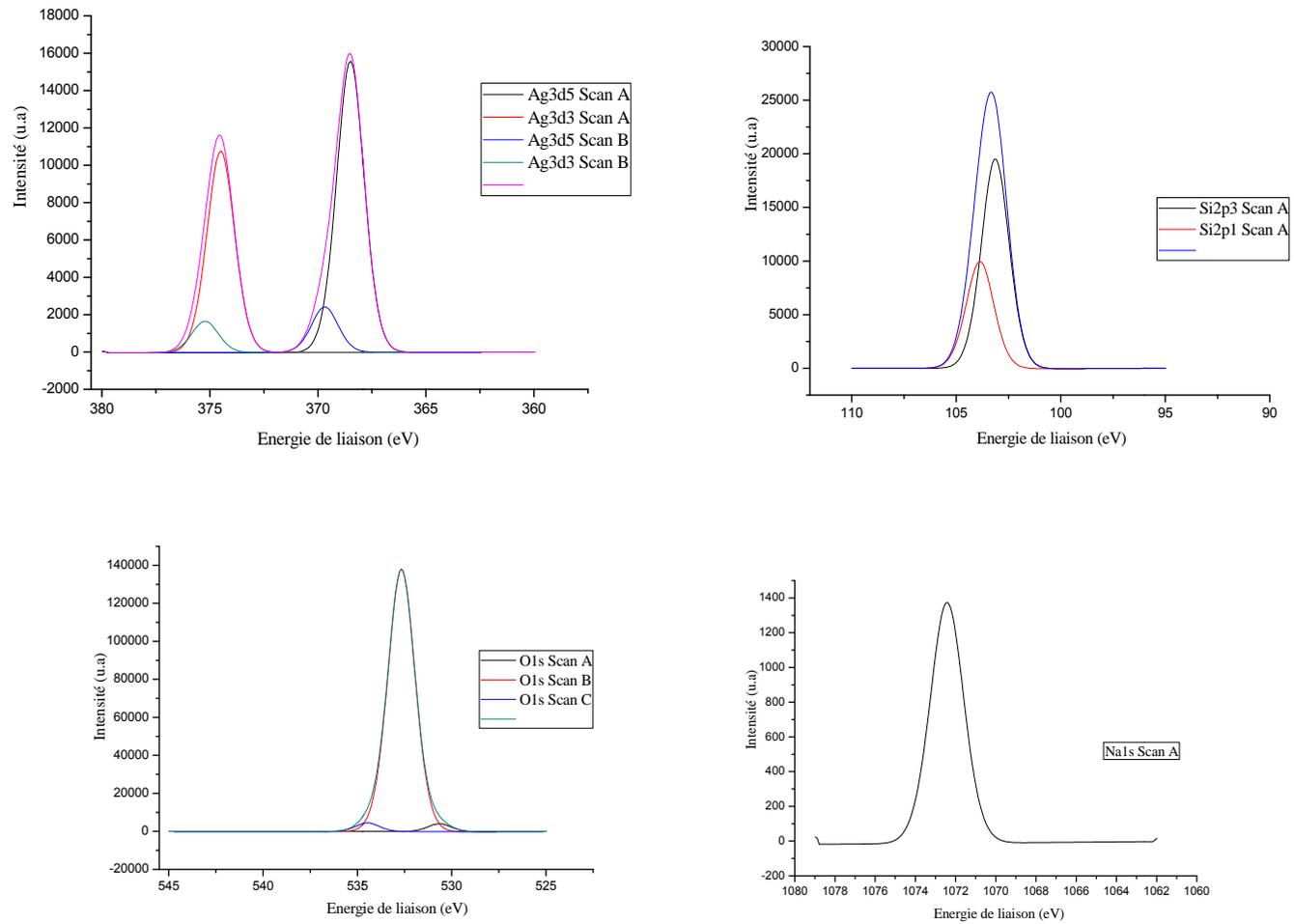


Figure 55 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon D

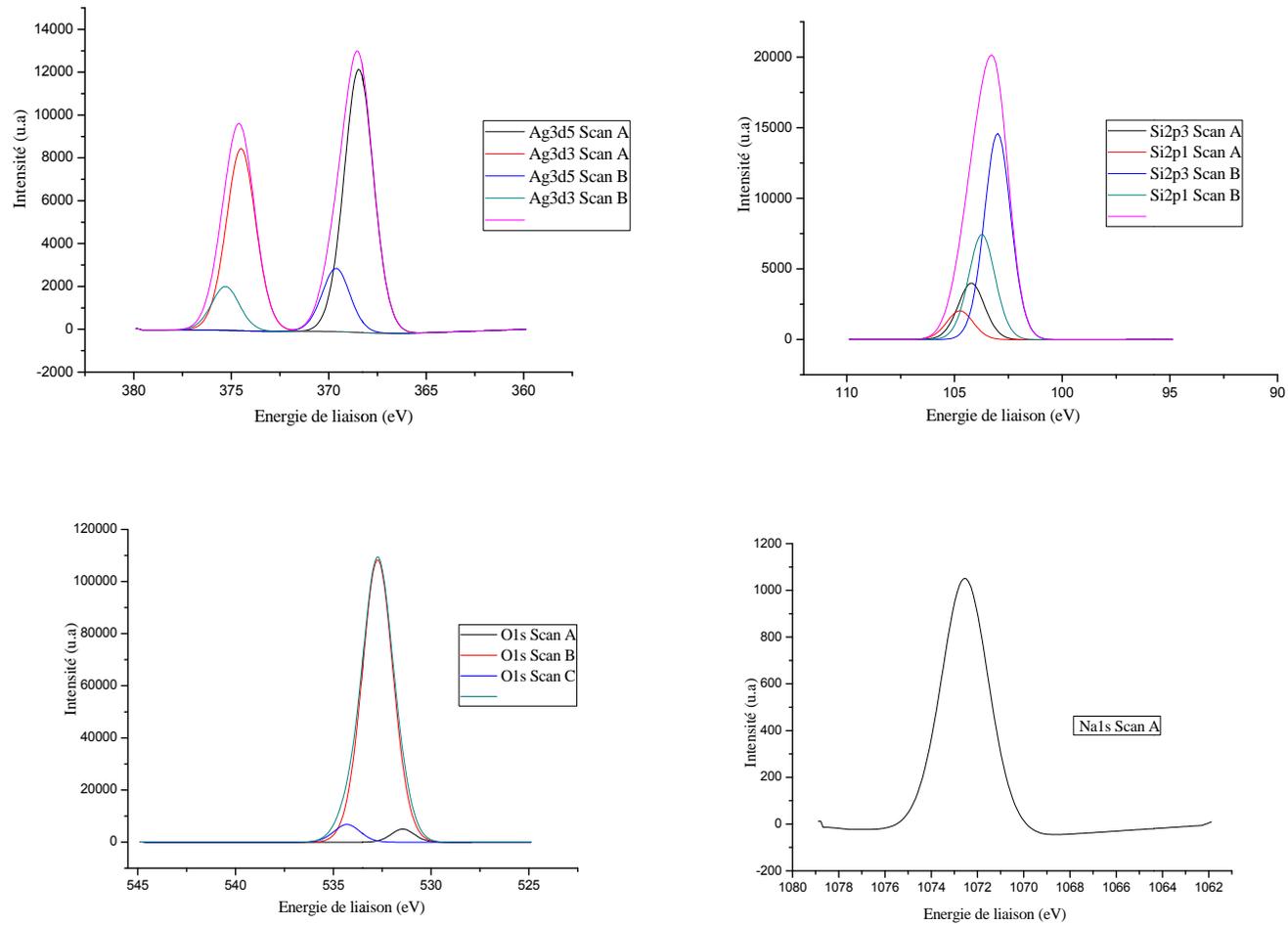


Figure 56 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon E

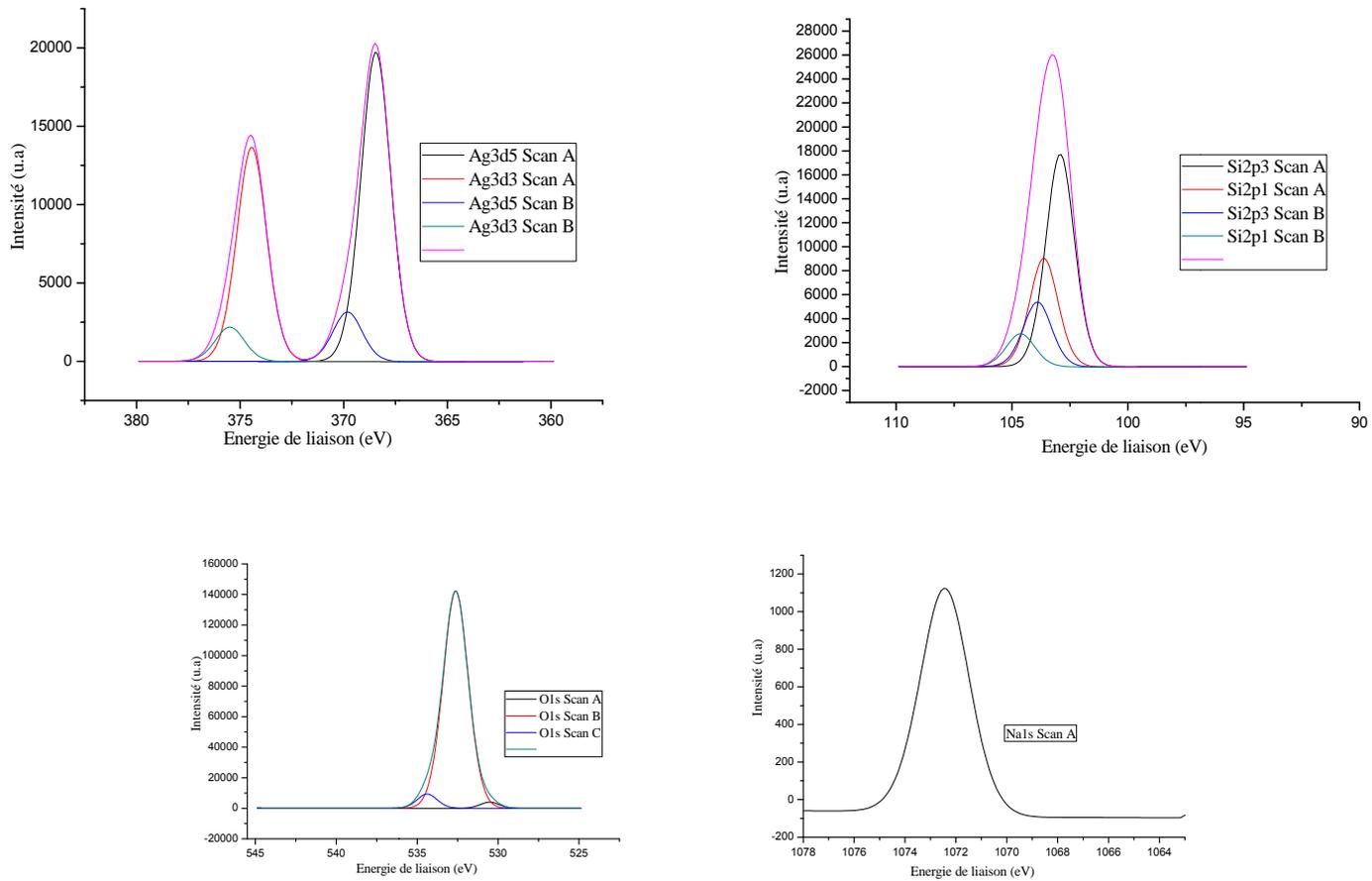
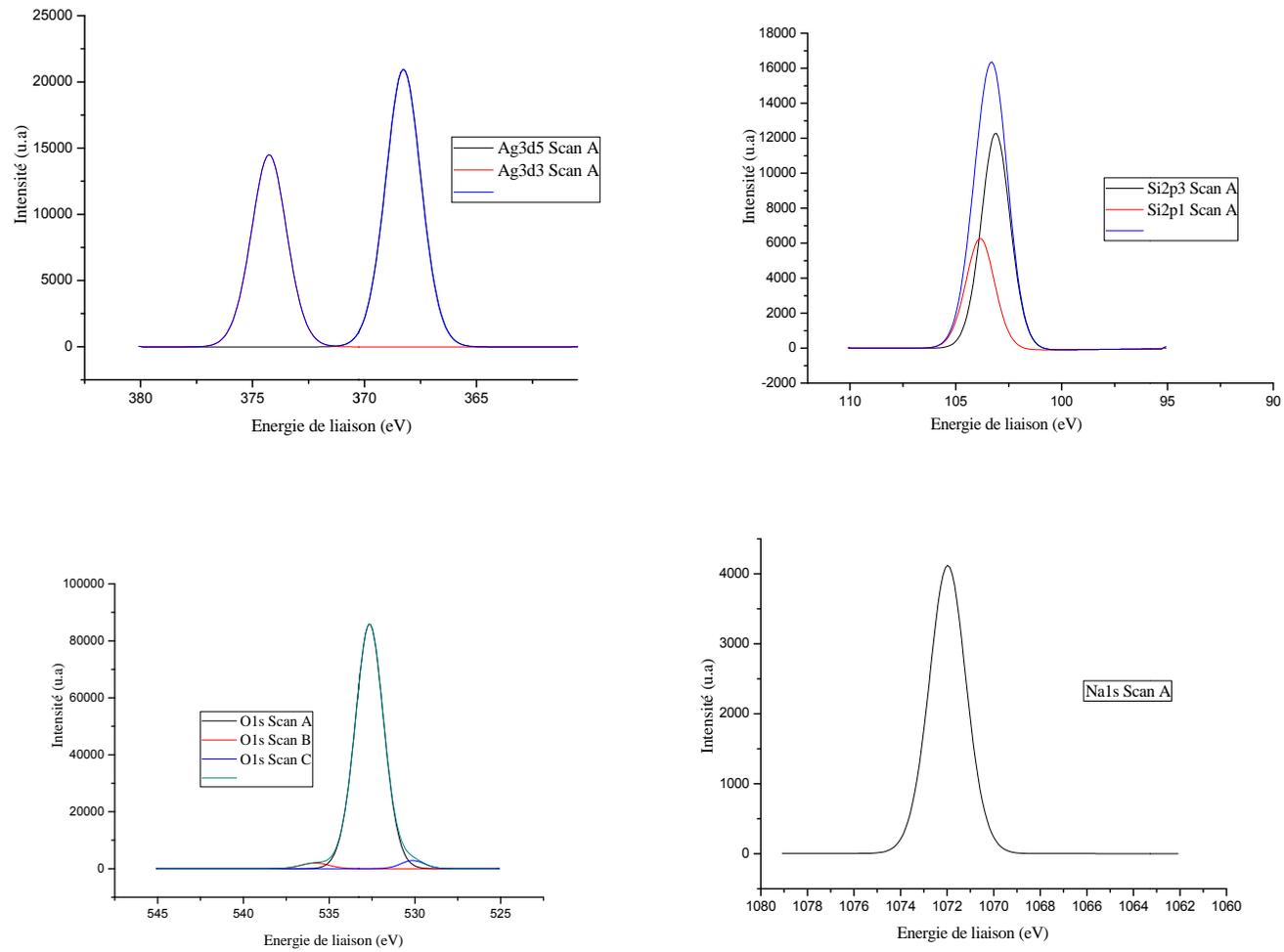


Figure 57 : Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon F.



**Figure 58 :** Spectres XPS de Na, Ag, Si et O de l'échantillon G.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, le silicate de feuillet de type kenyaite-Na pure et bien cristallisée a été échangée par l'argent en utilisant la méthode d'échange d'ions. Les échantillons Kenyaite-Ag avec des teneurs théoriques en argent allant de 10% jusqu'à 200% ont été préparés. Sous les mêmes conditions d'échange ionique deux méthodes ont été utilisées, la première en présence de lumière normale et l'autre dans une chambre noire afin d'expliquer l'activité antibactérienne décrite dans le chapitre suivant. Toutes les techniques de caractérisation utilisées concourent pour montrer que l'échange d'ions avec l'argent a bien eu lieu et que les matériaux composites kenyaite-Ag à différentes teneurs en argent ont été préparés. La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques de kenyaite-Na dans les échantillons kenyaite-Ag ce qui signifie que la structure du matériau kenyaite-Na est préservée après échange d'ions. De plus, les spectres montrent un léger déplacement vers les hautes fréquences de la bande de vibration d'élongation à  $1035\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements  $\equiv\text{SiO}^-, \text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+$ ) indiquant que les ions  $\text{Ag}^+$  interfoliaire interagissent directement et fortement avec le feuillet silicate. Ce résultat est confirmé par l'analyse où il a été constaté que le remplacement progressif des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ag}^+$  se traduit par le déplacement vers les hautes températures de la réaction de déhydroxylation des groupements silanols terminaux. La microscopie électronique à balayage montre la présence d'agrégats de cristaux en forme de choux parfaitement sphérique en plus de plaquettes lamellaires dues probablement à l'éclatement des feuillets après échange d'ions. La combinaison des analyses chimiques et thermiques montre que tous les matériaux échangés conservent la structure,  $\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$ , du feuillet silicate de Kenyaite-Na de départ après réaction d'échange d'ions. Les formules chimiques calculées montrent également que la quantité d'eau dans ces solides diminue lorsque le taux d'échange en argent augmente. La spectroscopie UV-visible montre que tous les échantillons kenyaite-Ag présentent une nouvelle bande d'absorption vers de 392nm qui se déplace vers les longueurs d'ondes élevées lorsque la teneur en argent de l'échantillon augmente. Cette bande est attribuée à l'absorption de Résonance Plasmon de Surface (SPR) de l'argent métallique (espèces  $\text{Ag}^0$ ) qui est sous forme de nanoparticules de différentes dimensions. L'analyse par spectroscopie photoélectrons X (XPS) confirme la présence de l'argent sous forme  $\text{Ag}3d_{5/2}$  et  $\text{Ag}3d_{3/2}$  attribués respectivement aux espèces  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Ag}^+$ . La présence de l'oxygène (O1s), du sodium (Na1s) et du silicium sous forme de  $\text{Si}2p_1$  et  $\text{Si}2p_3$  sous différentes formes a aussi été déterminée par cette méthode.

# Chapitre V

## Application biologique

## Chapitre V : Application biologique

### V. 1. Introduction

Les bactéries jouent un rôle important dans le fonctionnement des sols et participent activement à l'altération des silicates. L'altération des silicates contrôle en partie la lixiviation d'éléments minéraux majeurs essentiels en solution (maintien de la fertilité des sols). Cependant, si les principaux processus d'altération des silicates sont bien connus en milieu aérobie (acidolyse et complexolyse), cette fonction d'altération bactérienne des silicates n'a jamais été utilisée comme indicateur biologique de la fertilité des sols.

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. Le reflet des interactions matériaux antibactériens-bactéries nous permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui vont influencer sur l'action des matériaux antibactériens.

L'effet antibactérien agit :

- Soit par ralentissement du temps de multiplication.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance normale et un effet létal sur les bactéries.

L'agent antibactérien varie en fonction de quatre facteurs

- Le temps
- La concentration de l'agent antibactérien
- Les conditions physico-chimiques du milieu
- Le nombre et l'état des bactéries

Le but de cette partie est de tester l'effet antibactérien des matériaux synthétisés (kenyaite-Na) et sur toutes les différentes teneurs en argent des kenyaïtes échangées sur la bactérie suivante: *Escherichia Coli*.

#### V.1.1 Effet antibactérien

L'effet "Antibactérien" est la capacité d'une substance à tuer ou à neutraliser des bactéries. Certains métaux de transition tels que le cuivre, le zinc et l'argent possèdent des propriétés antibactériennes intrinsèques et sont capables de lutter contre certaines bactéries, virus et champignons (y compris les moisissures) et leur efficacité a été largement prouvée. Ref2

## V.1 2 Rappel sur les bactéries

Une bactérie est un microbe formé d'une seule cellule, visible au microscope, appartenant à une zone de transition entre le règne animal et le règne végétal. Comme toute cellule, les bactéries sont constituées d'un noyau, isolé ou diffus, un protoplasme contenant des granulations et des vacuoles, une paroi parfois d'une capsule. Certaines bactéries sont mobiles grâce à des cils vibratiles. Selon leur mode de nutrition et leur comportement vis-à-vis de l'oxygène, les bactéries sont classées en aérobies et en anaérobies. Les bactéries se reproduisent selon deux modes :

- la division simple ou scissiparité.
- la sporulation, la spore représentant la forme de résistance et de dissémination du germe.

Pour croître, les bactéries doivent trouver dans le milieu extérieur des conditions physicochimiques favorables qui leur sont nécessaires et les aliments couvrant leurs besoins énergétiques élémentaires et spécifiques. Sur le plan pratique, ces besoins sont satisfaits dans des milieux élaborés par l'homme en vue d'étudier les bactéries et sont appelés de ce fait, milieux de culture.

Durant de longues années, la bactérie a été considérée comme "*un sac d'enzymes*" car le pouvoir de résolution du microscope optique était insuffisant pour révéler les détails de structure. L'observation des bactéries, alors, permet seulement de reconnaître la forme des cellules (sphérique ou coccoïde, cylindrique ou bâtonnet, spiralée ou hélicoïdale), leurs dimensions qui varient selon les espèces de 0.1µm à 600µm (les *Entérobactéries* de 2 à 3 µm de long et certaines *Spirochaeta* entre 30 et 500 µm) et les arrangements ou les groupements qu'elles constituent entre elles (en grappe, en chaînette, en paire ou diplocoque, en palissade ou paquet d'épingles chez les *Corynébactéries*...). Ce sont les caractéristiques qui définissent la morphologie bactérienne, et qui étaient les critères essentiels de reconnaissance et d'identification, et qui ont un rôle très important dans le diagnostic. Les caractères morphologiques sont une stratégie d'adaptation et de survie; dans l'environnement aquatique ou tellurique ; il existe des bactéries qui sont amorphes, ovoïdes, cubiques, étoilées, filamenteuses qui peuvent être groupées en amas, en paires, et aussi en rosettes, en réseau, en cubes, en corps fructifiant [195],

1. Bactéries en forme de sphère : les cocciés.
  - **Cocciés Gram positif** : Nous avons les genres *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Micrococcus*, *Pneumococcus*. *Enterococcus*.

- **Coccies Gram négatif** : Nous avons le genre *Neisseria*.
2. Bactéries en forme de bâtonnet : les bacilles.
- **Bacilles Gram positif** : Nous avons les genres *Listeria*, *Erysipelothria*, *Bacillus*, *Cynetobacter*, *Actynomyces*.
  - **Bacilles Gram négatif** : Nous avons les genres *Escherichia*, *Enterobacter*, *Pasteurella*, *Haemophilus*, *Bordetella*, *Brucella*, *Francisella*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Vibrion*, *Campylobacter*, *Moraxella*, *Aeromonas*, *Klebsiella*. *Benbrinis soumia*.
3. Autres formes : Ici, nous retrouvons la forme spiralée (Spirochète), forme ramifiée (Actinomycète), bactérie sans paroi (Mycoplasme) et la bactérie carrée de Walsby.

### V.1 3 Caractéristiques de la souche bactérienne utilisée : *Escherichia coli*

*Escherichia coli*, également appelée colibacille et abrégée en E.Coli, est une bactérie intestinale (Gram négatif) des Mammifères, appartenant à la famille des bacilles. Elle est très commune chez l'être humain. En effet, elle compose environ 80 % de notre flore intestinale aérobie. Découverte en 1885 par Theodor Escherich, dans des selles de chèvres. Cependant, certaines souches d'E. Coli peuvent être pathogènes, entraînant alors des gastro-entérites, infections urinaires, méningites ainsi que d'autres maladies chez les humains; elles sont donc dites « pathogènes ». La Figure 59 et le Tableau 30 montre les caractéristiques et les différents composants de l'E.coli.

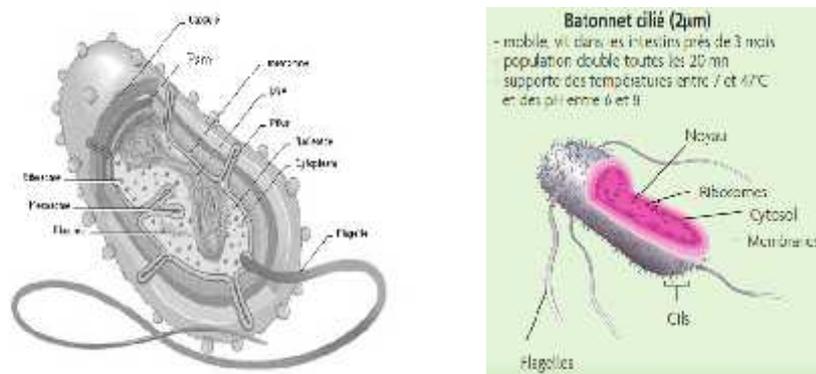


Figure 59 : Forme et composant de la souche E.coli

**Tableau 30** : Caractéristique de la souche Escherichia coli

<b>Nom scientifique</b>	Escherichia Coli
<b>Famille</b>	Enterobacteriaceae
<b>Rang</b>	Espèce
<b>Règne</b>	Bactérie
<b>Classification supérieure</b>	Escherichia
<b>Classe</b>	Gamma Proteobacteria

#### V.1 4 Les infections bactériennes

Une infection bactérienne est un ensemble de troubles qui résultent de la pénétration d'une bactérie pathogène dans un organisme. Elle peut être :

1. Locale : lorsqu'elle se manifeste uniquement au niveau où les germes ont pénétré.
2. Générale : lorsqu'un germe franchit les barrières opposées par l'organisme à son entrée (peau, muqueuses) ou au niveau des ganglions, il pénètre dans le sang et se dissémine par celui-ci dans tout l'organisme.
3. Focale : c'est l'infection en foyer dans les tissus ou organes où les germes sont apportés par la circulation sanguine.

Il est connu que le traitement des infections bactériennes se base principalement sur l'usage des antibiotiques. Mais, la consommation à grande échelle de ces « médicaments » a entraîné l'apparition de souches résistantes aux antibiotiques d'où l'importance d'orienter les recherches vers de nouveaux substituts, tels que les antibactériens inorganiques [196].

#### V.1 5 Les Antibiotiques

Pour de multiples raisons, il est apparu utile et, dans certains cas indispensable, de contrôler le développement des microorganismes, car certaines bactéries sont hautement pathogènes pour l'homme ou l'animal et qu'il fallait tout naturellement se protéger de leurs effets néfastes et empêcher la transmission des maladies infectieuses. Les bactéries ne sont pas seulement nuisibles pour l'homme et l'animal, mais d'autres produits, substances ou matériaux peuvent être détruits ou altérés sous l'effet de leur multiplication: détérioration des produits alimentaires; plusieurs monuments d'un grand intérêt historique sont dégradés (maladie de la pierre); les canalisations aussi peuvent être perforées. Alors, il est devenu indispensable à

l'homme de mener une lutte contre l'invasion des microorganismes, pour conserver ses biens, son potentiel industriel, son patrimoine artistique et pour "protéger son existence" même. Les moyens de lutte sont nombreux, les agents physiques (température, rayonnements...), les agents chimiques (métaux lourds, chlore et dérivés, alcools...) sont très actifs mais nocifs, aussi bien pour les bactéries que pour les cellules humaines ou animales. Mais il y a d'autres agents, possédant une "toxicité sélective": ils s'opposent à la multiplication bactérienne sans nuire aux cellules de l'hôte, et sont utilisés pour cette raison en thérapeutique, ce sont les "Antibiotiques".

### V.1 6 Résistance des antibiotiques

La résistance d'un germe peut exister, si le germe appartient à la même espèce (résistance naturelle) alors la résistance acquise n'intéresse que certaines souches. La résistance acquise d'une espèce bactérienne à un antibiotique se développe au fur et à mesure que l'antibiotique est administré. Elle se traduit par une augmentation de la concentration minimale inhibitrice.

Dans 10% des cas, cette résistance acquise est due à des modifications génétiques de la bactérie, alors que pour les 90% cette résistance est due à l'acquisition de plasmides qui sont des molécules d'ADN se trouvant dans le cytoplasme des bactéries. La résistance plasmidique permet à la bactérie d'élaborer des enzymes capables de détruire la molécule d'antibiotique. Cette résistance des germes aux antibiotiques explique l'importance de l'antibiogramme qui permet de choisir l'antibiotique le plus efficace vis à vis d'un germe déterminé et la mise en évidence des germes multi résistants dont la dissémination doit être évitée en milieu hospitalier [197].

### V.2 Les métaux antibactériens

Les métaux lourds ont suscités ces dernières années beaucoup l'intérêt des chercheurs grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables, propriétés d'antibactérien dues aux besoins d'utilisation quotidiennes (shampoing, textile,...). Les métaux antibactériens sont bien connus ; nous citons à titre d'exemples l'argent, le cuivre et le zinc.

Les nanomatériaux à base de cuivre, avec leur taille unique et leurs propriétés inédites ont attiré de grandes attentions. En effet, ces derniers ont montré récemment, une grande activité antibactérienne contre les bactéries résistantes aux antibiotiques qui se sont développées récemment aux niveaux des centres hospitaliers [154, 167, 198].

Le zinc est un nutriment essentiel et indispensable au bon fonctionnement d'au moins 70 enzymes différentes. Il joue un rôle clé dans la formation du collagène, ainsi que dans la stabilité du sang. Il constitue aussi un composé chimique utilisé comme agent antifongique et antibactérien [156]. Il est surtout connu pour son utilisation dans le traitement des pellicules et la dermatite séborrhéique. Il a également des propriétés antibactériennes et est efficace contre de nombreux agents pathogènes du groupe des streptocoques au groupe des staphylocoques [109, 155]. Ses autres applications médicales comprennent les traitements du psoriasis, l'eczéma, la teigne, le champignon, le pied d'athlète, la peau sèche. En raison de ses propriétés antifongiques, il est communément trouvé dans les shampooings antipelliculaires. La pyrithione de zinc est généralement reconnu comme un traitement sûr et efficace pour la réduction de l'écaillage, et peut être appliqué et laissé sur la peau ou le cuir chevelu pour le contrôle des pellicules et de la dermatite séborrhéique.

L'argent est connu dans la littérature pour son activité antibactérienne puissante [199–202]. Bien qu'il reste une certaine discussion sur le mécanisme exact, ses propriétés antibactériennes sont bien documentées et la plupart du temps liées au dégagement de l'argent ionique. C'est un métal inorganique naturel, non toxique, il apparaît comme matière intéressante à employer dans les fibres de textile [203]. De plus, les matériaux échangés avec l'argent ont été largement appliqués dans la médecine pour interdire la colonisation des bactéries sur la prothèse, les matériaux dentaires, et pour réduire des infections dans le traitement de brûlures [204].

Pendant des siècles, l'argent a été utilisé pour traiter les brûlures et blessures chroniques. Dès 1000 BC. L'argent a été utilisé pour rendre l'eau potable [205, 206]. Le nitrate d'argent a été utilisé sous sa forme solide et a été connu par différents termes comme "Lunar caustic" en anglais, "Lapis infernale" en latin et "Pierre infernale" en français [207]. En 1700, le nitrate d'argent a été utilisé pour le traitement des maladies vénériennes, des fistules des glandes salivaires et des abcès osseux [208]. Au 19ème siècle, les tissus de granulation ont été éliminés en utilisant du nitrate d'argent pour favoriser la formation de la croûte à la surface des plaies. Des concentrations variables de nitrate d'argent ont été utilisées pour traiter les brûlures fraîches [206]. En 1881, Carl S.F. Crede a guéri ophtalmie néonatale en utilisant des gouttes de nitrate d'argent. Le fils de Crede a conçu des pansements imprégnés d'argent pour la greffe de peau [207], [208]. Dans les années 1940, après l'introduction de la pénicilline, l'utilisation de l'argent pour le traitement des infections bactériennes a été minimisée [209], [210]. L'argent est venu dans les années 1960 quand Moyer a introduit l'utilisation de 0,5% de

nitrate d'argent pour le traitement des brûlures. Il a proposé que cette solution n'interfère pas avec la prolifération épidermique et possède une propriété antibactérienne contre *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli* [211, 212]. En 1968, le nitrate d'argent a été combiné avec du sulfonamide pour former une crème de sulfadazine d'argent, qui a servi d'agent antibactérien à large spectre et a été utilisé pour le traitement des brûlures. La sulfadazine d'argent est efficace contre les bactéries comme *E. coli*, *S. aureus*, *Klebsiella sp.* *Pseudomonas sp.* Il possède également des activités antifongiques et antiviraux [213] Récemment, en raison de l'apparition de bactéries résistantes aux antibiotiques et les limites de l'utilisation des antibiotiques, les cliniciens sont retournés à des pansements pour plaies d'argent contenant des quantités variables d'argent [214, 204]. Le Tableau 31 montre les différents métaux antibactériens.

**Tableau 31:** Les métaux antibactériens

Année	Métal	Matériaux	Référence
2005	Cu	Montmorillonite	[152]
2006	Ag	Palygorskite	[165]
2007	Ag	Perovskite	[104]
2008	Zn et Ce	Montmorillonite	[155]
2010	Ag	Montmorillonite et Vermiculite	[172]
2011	Ag, Cu et Zn	Montmorillonite	[156]
2014	Ag	Beidellite	[166]
2015	Ag	Talc	[174]
2017	Cu et Zn	Magadiite	[109]
2017	Cu	Montmorillonite	[154]

### V.2 1 Position de l'argent

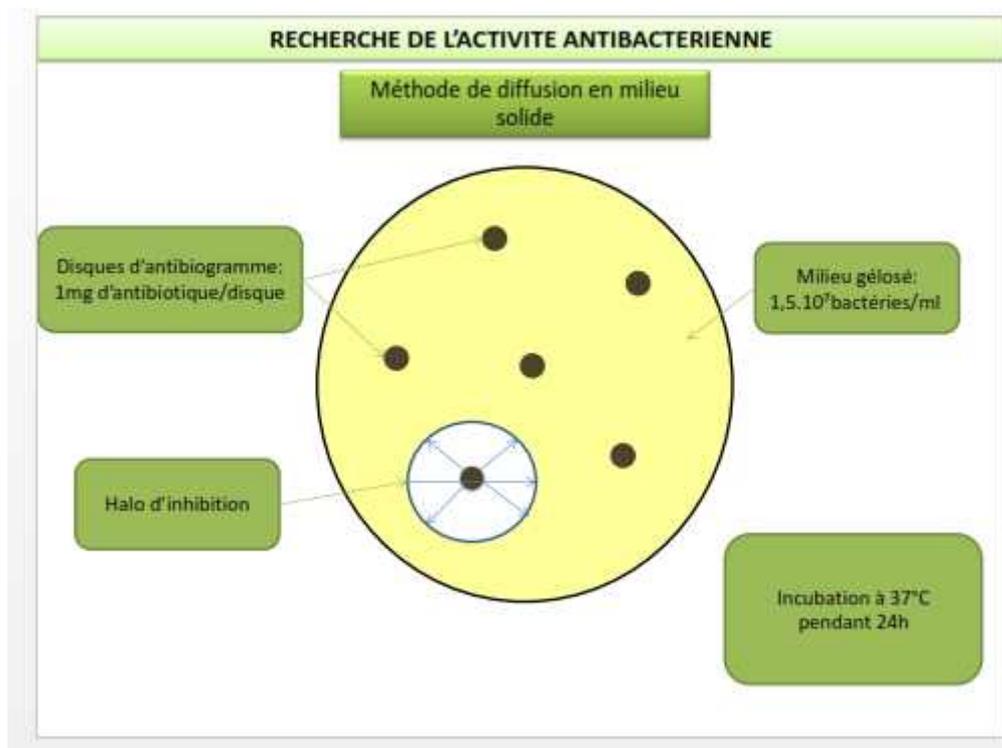
Dans les études réalisées dans le laboratoire du Pr. B. Keevil à Southampton, les surfaces synthétiques dopées aux ions argent ont le même comportement que l'acier inoxydable dans des conditions normales d'utilisation (température et humidité), c'est-à-dire qu'ils ne montrent aucune activité antibactérienne. De nombreux revêtements contenant de l'argent antibactérien utilisent une norme industrielle japonaise pour tester leur efficacité. Cependant, les conditions de ces tests ne sont absolument pas représentatives des environnements que

l'on retrouve dans les établissements de santé. La norme japonaise consiste en un test de 24 heures à 37°C dans une atmosphère à plus de 90% d'humidité. Un film plastique est comprimé autour de l'échantillon afin de retenir l'humidité. Dans ces conditions particulières, les surfaces dopées à l'argent peuvent montrer des propriétés antibactériennes notables. Ce résultat est influencé très favorablement par l'excès d'humidité qui participe à la création de conditions favorables aux échanges ioniques indispensables pour combattre les micro-organismes. Cependant, comme le Pr. Keevil l'a démontré, lorsque la température et l'humidité retrouvent des niveaux habituels, ces revêtements sont inactifs et ont le même comportement que les surfaces de contrôle en acier inoxydable. Tous les alliages de cuivre testés s'avèrent efficaces dans n'importe quelles conditions.

Des études montrent que lorsqu'une surface en argent ou en alliage d'argent se ternit ou s'oxyde, son efficacité antibactérienne est encore meilleure [215].

### V.2.2 Test de sensibilité

Le test de sensibilité des souches E. Coli aux matériaux échangés avec de l'argent ont été réalisées par la technique de diffusion en milieu gélosé. A l'aide d'un emporte-pièce stérile, des puits d'environ 6 mm de diamètre ont été effectués dans la gélose. Chaque puits a reçu 1 disque du matériau à tester à savoir les échantillons B, C, D, E, F et G pour la kenyaite-Ag et un disque au centre pour la kenyaite-Na témoin (échantillon A). Après 30 min de diffusion à la température du laboratoire, les boîtes de Pétri ont été incubées à 37°C pendant 18 à 24h. La présence ou non d'une zone d'inhibition est telle que indiqué dans la Figure 60 [216].



**Figure 60** : Test de sensibilité

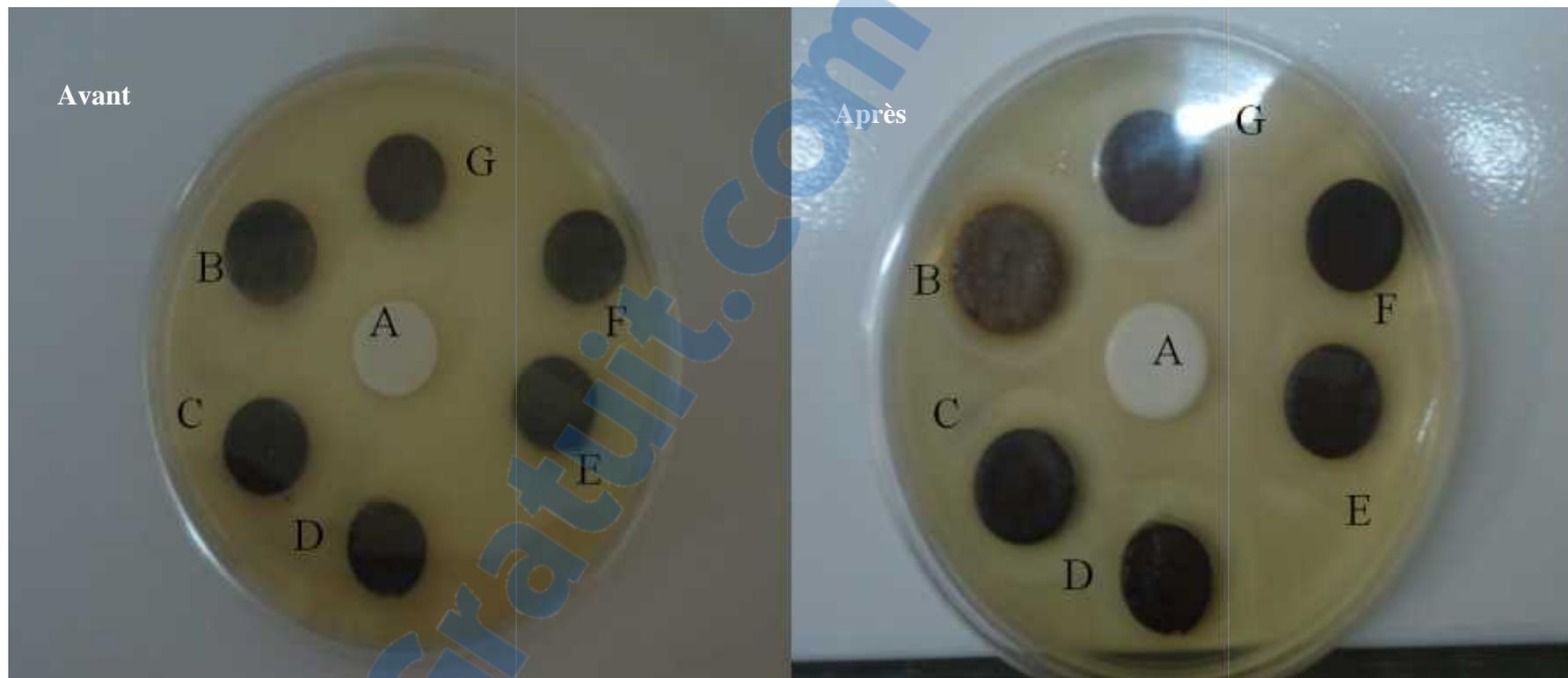
### V.3 Lecture des résultats

Les échantillons A (kenyaite-Na), B, C, D, E, F et G (échantillons préparés en contact avec la lumière) et B', C', D', E', F', et G' (échantillons préparés en absence de lumière) sont incubés pendant 24 heures dans un milieu de culture de la souche E. Coli appelé gélosé. La Figure 61 et 62 montre les photographies avant et après test antibactérien des deux expériences faites dans le noir et en présence de lumière respectivement en posant l'échantillon A au centre comme témoin entouré des échantillons échangés avec l'argent autour. L'effet antibactérien se traduit par l'apparition de l'halo autour des échantillons, les diamètres des l'halo calculés pour tous les échantillons sont donnés dans le Tableau 32.

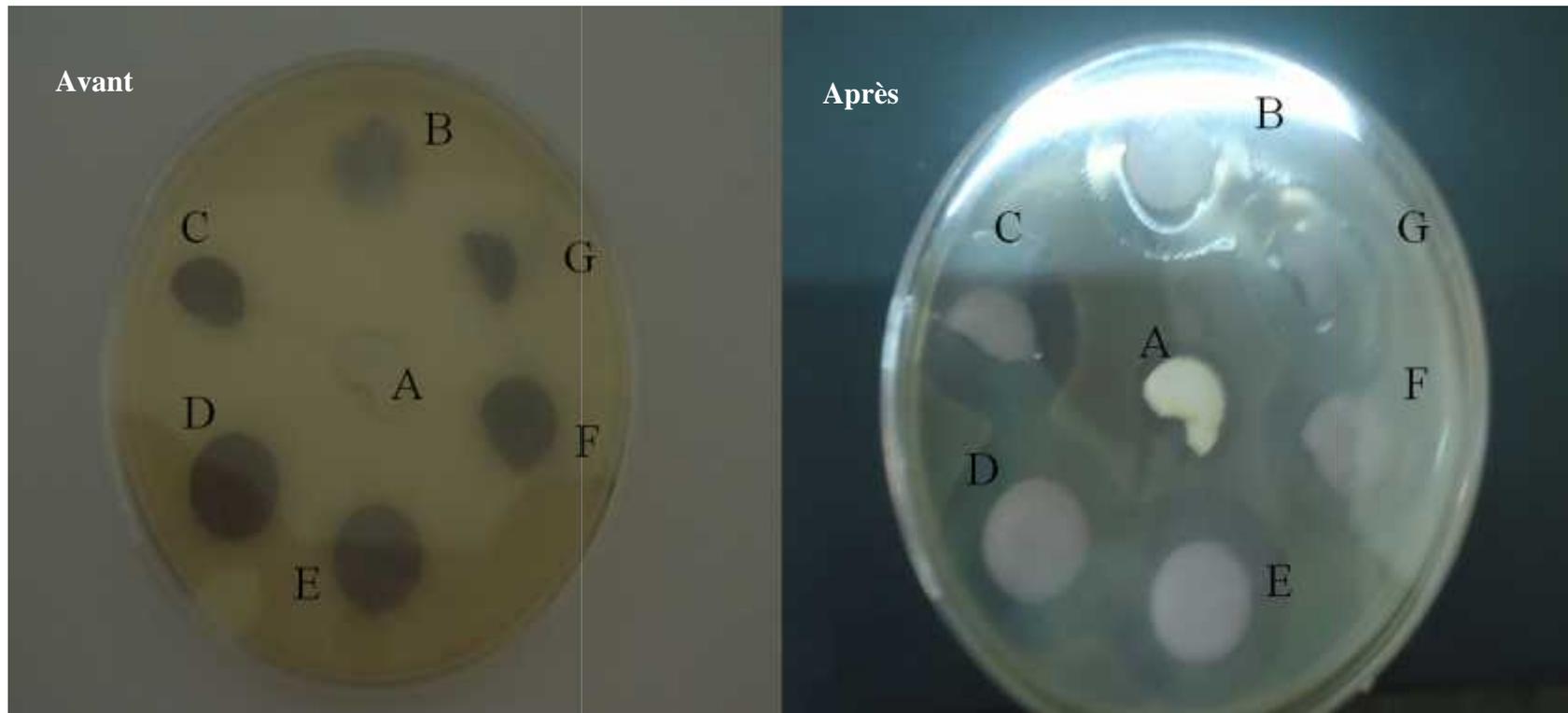
L'échantillon A (kenyaite-Na) ne signale pas de présence d'halo autour, se qui montre que la kenyaite sodique ne reflète aucune activité antibactérienne. Cependant, les échantillons, B, C, D, E, F, G (échantillons préparés en contact avec la lumière) et B', C', D', E', F', et G' (échantillons préparés en absence de lumière) indiquent l'apparition d'un halo très clair autour des disques correspondants, ce qui indique que l'activité antibactérienne de ces échantillons est certainement due à la présence d'argent dans l'espace intercalaire. On peut observer à partir des résultats de la littérature que les propriétés antibactériennes des matériaux kenyaite-Ag sont attribuées à l'interaction électrostatique entre la souche bactérienne et les cations chargés

tels qu' $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Les champs électriques forts générés par ces charges positives déciment les souches bactériennes soit en les tuant soit en les empêchant de se reproduire.

En regardant l'évolution du diamètre de l'halo par rapport à la fraction atomique des espèces  $\text{Ag}^0$ , il apparaît que, si une partie de l'activité antibactérienne est due à la présence des ions argent chargés positivement,  $\text{Ag}^+$ , l'effet antibactérien des espèces  $\text{Ag}^0$  existent également et ne peut être exclue. Ces espèces agissent probablement par un mécanisme redox entre elles et la souche E. coli. Enfin, l'augmentation de la teneur en argent de ces matériaux s'accompagne d'une faible augmentation du diamètre des halos pour les teneurs en argent supérieur à un échange théorique de 10%. En effet, une grande activité bactérienne est observée pour de très faibles teneurs en argent. Par conséquent, une activité antibiotique plus élevée. Ceci s'explique par le fait que l'argent est très bien maintenu entre les feuillets de la kenyaite et n'est pas libéré en solution.



**Figure 61 :** les photographies avant et après test biologique pour les échantillons faits en présence de lumière.



**Figure 62 :** Les photographies avant et après test biologique pour les échantillons faits dans le noir

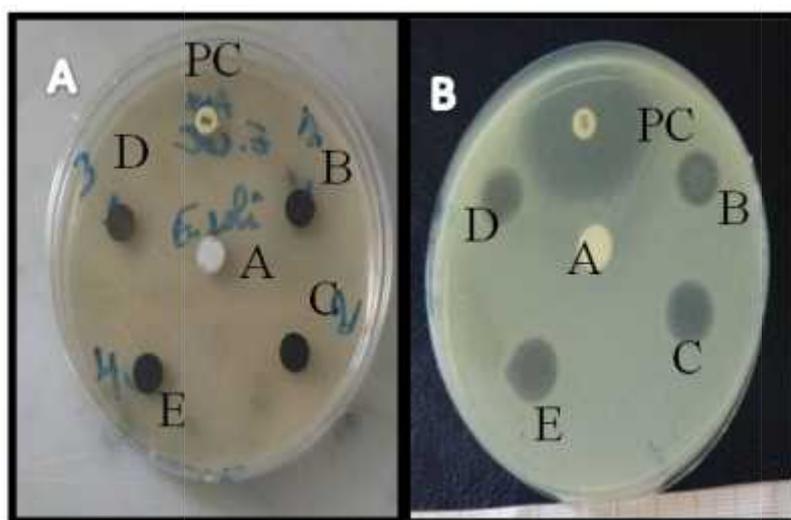
**Tableau 32:** Diamètre de l'halo des échantillons pour les échantillons faits en présence et absence de lumière.

Echantillon	Diamètre initial (mm)	Inhibition finale diamètre (mm)	Diffusion (mm)	Ag <sup>0</sup> /(Ag <sup>0</sup> +Ag <sup>+</sup> ) pourcentage atomique
<b>A</b>	12.5	12.5	Na	--
<b>B et B'</b>	12.5	20.00	7.50	0.125
<b>C et C'</b>	12.5	21.88	9.38	0.182
<b>D et D'</b>	12.5	21.88	9.38	0.128
<b>E et E'</b>	12.5	22.50	10.00	0.136

Dans les mêmes conditions d'expérience, un deuxième test a été fait en présence de l'antibiotique Amoxiciline 25 µg afin de vérifier le pouvoir antibactérien des échantillons échangés avec l'argent et de le comparer avec l'antibiotique comme montré à la Figure 63. Comme précédemment, l'échantillon (A) ne montre aucun cercle d'halo pour E. coli, ne reflétant aucune activité antibactérienne pour cet échantillon. Cependant, les échantillons B-E, présentent un halo très clair autour des disques correspondants, indiquant que l'activité antibactérienne de ces échantillons est certainement due à la présence d'argent. Alors que le diamètre du halo reste pratiquement constant à mesure que la teneur en argent de l'échantillon correspondant échangé en Ag augmente (Tableau 33), ce qui suggère a priori que l'activité antibactérienne n'est pas due à une libération d'argent dans la solution. Afin de quantifier l'activité antibactérienne de la souche d'E. Coli échangée par Ag, un contrôle positif a été effectué en utilisant un disque d'Amoxicilline concentré (25 µg) nommé (PC). Le résultat a montré que ces matériaux présentent une activité antibactérienne appréciable dont, selon la littérature, le test halo est meilleur que celui observé pour l'Amoxicilline (10 µg) et se compare bien avec la céphalexine (30µg) [217].

**Tableau 33 :** Diamètre de l'halo des échantillons pour les échantillons faits avec le contrôle positif

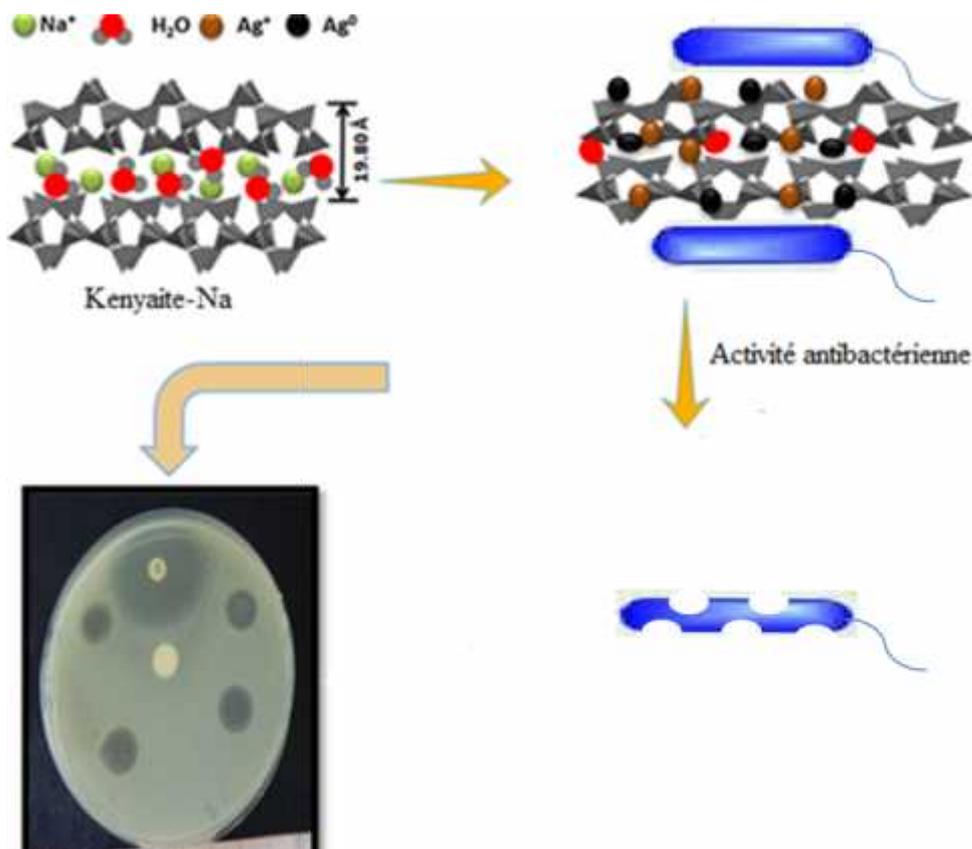
échantillon	Diamètre initiale (mm)	Inhibition finale diamètre (mm)	Diffusion (mm)	Ag <sup>0</sup> /(Ag <sup>0</sup> +Ag <sup>+</sup> ) pourcentage atomique
<b>A</b>	8	8	NA	--
<b>B</b>	8	14	6	0.125
<b>C</b>	8	17	9	0.182
<b>D</b>	8	17	9	0.128
<b>E</b>	8	17	9	0.136
<b>Contrôle positif</b>	6	35	29	--



**Figure 63 :** photographies avant (A) et après (B) test en présence de l'antibiotique (PC)

Il a été rapporté dans la littérature que l'activité antibactérienne des espèces métalliques telles que Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ZnO [192] et Cu<sup>2+</sup> [218–221] dispersées dans des matrices solides (polymères, argiles, ...) sont attribuées aux forces d'interactions électrostatiques entre la souche bactérienne et les cations chargés qui sont libérés en présence d'une phase aqueuse. Les champs électriques puissants générés par ces ions chargés positifs agissent en détruisant les bactéries ou en empêchant leur réplique. En effet, dans les conditions physiologiques, les parois cellulaires bactériennes sont chargées négativement à cause de groupes fonctionnels

tels que les carboxyles, le phosphate et l'hydroxyle présents dans les lipoprotéines à la surface [222, 223]. Ainsi, le mécanisme de l'action antimicrobienne des ions métalliques implique la liaison de ces ions à des groupes fonctionnels de protéines et d'enzymes, ce qui provoque l'inactivation et l'inhibition des processus cellulaires. Dans notre cas, le fait que le diamètre du halo change légèrement lorsque la teneur en argent des échantillons kenyaite-Ag augmente probablement suggère qu'il n'y a pas de libération d'ions argent dans le milieu. Par conséquent, l'activité antibactérienne observée pour les échantillons kenyaite-Ag est probablement aussi due aux nanoparticules d'argent, Ag-NPs, immobilisées à la surface de ces matériaux. En effet, plusieurs travaux rapportés dans la littérature montrent que Cu-NPs [218, 224], Zn-NPs [225] et Ag-NPs [226] situées à la surface de la matrice solide inorganique interagissent directement avec la paroi cellulaire de la bactérie *E. coli* entraînant des dommages à la membrane cellulaire et tue ainsi cette bactérie. Un mécanisme schématique décrivant ce phénomène est donné par la Figure 64.



**Figure 64 :** Représentation schématique du mécanisme antibactérien du nanocomposite Kenyaite-Ag

## V. Conclusion

Les matériaux kenyaite-Ag préparés en présence et absence de lumière ont été testés comme agents antibactériens contre la souche bactérienne pathogène de type E.Coli. Les résultats montrent que les deux types de matériaux préparés présentent une grande activité antibactérienne vis-à-vis de cette souche bactérienne. Cette activité est due au champ électrique élevé créé par la charge positive de l'ion  $Ag^+$  et probablement aussi à l'activité redox de l'argent métallique sous forme de nanoparticules. Ils montrent aussi que l'argent est bien maintenu dans l'espace interfoliaire de la kenyaite et il n'est pas relargué en solution. Ces matériaux montrent une activité antibactérienne comparable à celle de l'amoxicilline (10  $\mu$ g) utilisé comme contrôle positif et à la céphalexine (30  $\mu$ g).

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans ce travail, le silicate de feuillet de type kenyaite-Na pure et bien cristallisée a été obtenue par synthèse hydrothermale en utilisant l'éthanol comme co-solvant organique. Sous les mêmes conditions de synthèse, le temps de cristallisation est réduit de quelques jours en absence d'éthanol à seulement 24 heures de présence de l'éthanol à 15% en poids du mélange réactionnel. La microscopie électronique à balayage montre la présence d'agrégats de cristaux en forme de choux parfaitement sphérique avec des tailles variant entre 4 et 15  $\mu\text{m}$ . Il est à noter que cette morphologie n'a jamais été observée dans la littérature. La combinaison des analyses chimiques et thermiques a permis de déterminer la formule chimique de la kenyaite-Na qui est en très bon accord avec les données de la littérature.

Le silicate de feuillet de type kenyaite-Na pure et bien cristallisée a été échangée par l'argent en utilisant la méthode d'échange d'ions. Les échantillons Kenyaite-Ag avec des teneurs théoriques en argent allant de 10% jusqu'à 200% ont été préparés. Sous les mêmes conditions d'échange ionique deux méthodes ont été utilisées, la première en présence de lumière et l'autre dans une chambre noire afin d'expliquer l'activité antibactérienne. Toutes les techniques de caractérisation utilisées concourent pour montrer que l'échange d'ions avec l'argent a bien eu lieu et que les matériaux composites kenyaite-Ag à différentes teneurs en argent ont été préparés. La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques de kenyaite-Na dans les échantillons kenyaite-Ag ce qui signifie que la structure du matériau kenyaite-Na est préservée après échange d'ions. De plus, les spectres montrent un léger déplacement vers les hautes fréquences de la bande de vibration d'élongation à  $1035\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements  $\equiv\text{SiO}^-$ ,  $\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+$ ) indiquant que les ions  $\text{Ag}^+$  interfoliaire interagissent directement et fortement avec le feuillet silicate. Ce résultat est confirmé par l'analyse où il a été constaté que le remplacement progressif des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ag}^+$  se traduit par le déplacement vers les hautes températures de la réaction de déhydroxylation des groupements silanols terminaux. La microscopie électronique à balayage montre la présence d'agrégats de cristaux en forme de choux parfaitement sphérique en plus de plaquettes lamellaires dues probablement à l'éclatement des feuillets après échange d'ions. La combinaison des analyses chimiques et thermiques montre que tous les matériaux échangés conservent la structure,  $\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$ , du feuillet silicate de Kenyaite-Na de départ après réaction d'échange d'ions. Les formules chimiques calculées montrent également que la quantité d'eau dans ces solides diminue

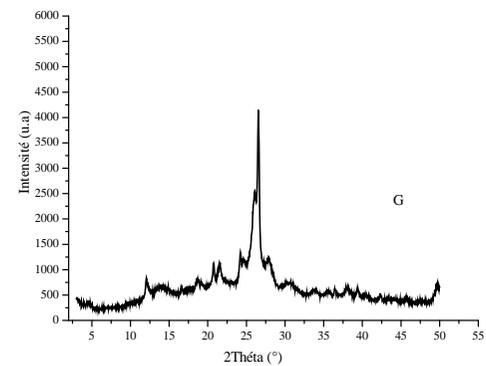
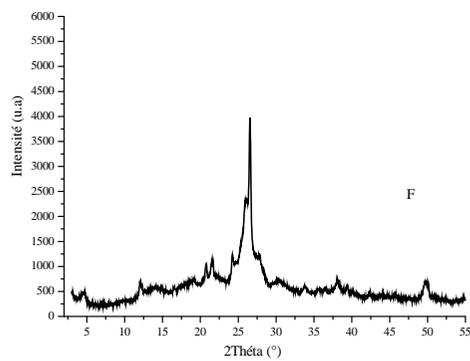
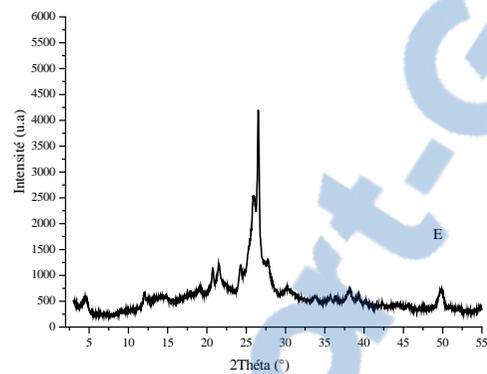
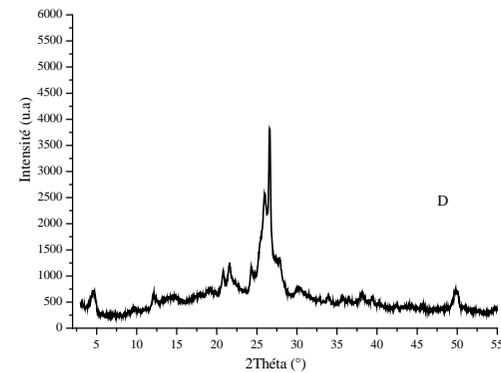
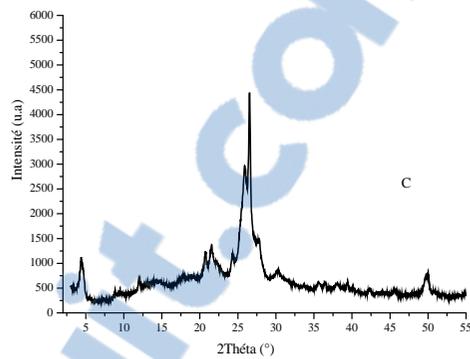
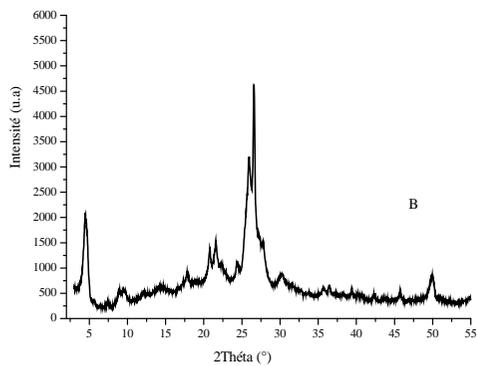
lorsque le taux d'échange en argent augmente. La spectroscopie UV-visible montre que tous les échantillons kenyaite-Ag présentent une nouvelle bande d'absorption vers de 392nm qui se déplace vers les longueurs d'ondes élevées lorsque la teneur en argent de l'échantillon augmente. Cette bande est attribuée à l'absorption de Résonance Plasmon de Surface (SPR) de l'argent métallique (espèces  $Ag^0$ ) qui est sous forme de nanoparticules. La taille de ces nanoparticules déterminée par la méthode de Scherrer diminue avec l'augmentation de la teneur en argent de nos échantillons en très bon accord avec l'analyse UV-visible du solide. L'analyse par spectroscopie photoélectrons X (XPS) confirme la présence de l'argent sous forme  $Ag3d_{5/2}$  et  $Ag3d_{3/2}$  attribués respectivement aux espèces  $Ag^0$  et  $Ag^+$ . La présence de l'oxygène (O1s), du sodium (Na1s) et du silicium sous forme de  $Si2p_1$  et  $Si2p_3$  sous différentes formes a aussi été déterminée par cette méthode.

Les matériaux kenyaite-Ag préparés en présence et absence de lumière ont été testés comme agents antibactériens contre la souche bactérienne pathogène de type E. Coli. Les résultats montrent que les deux types de matériaux préparés présentent une grande activité antibactérienne vis-à-vis de cette souche bactérienne. Cette activité est due au fort champ électrique créé par la charge positive de l'ion  $Ag^+$  et probablement aussi à l'activité redox de l'argent métallique sous forme de nanoparticules. Ils montrent aussi que l'argent est bien maintenu dans l'espace interfoliaire de la kenyaite et il n'est pas libéré en solution en très bon accord avec les analyses FTIR.

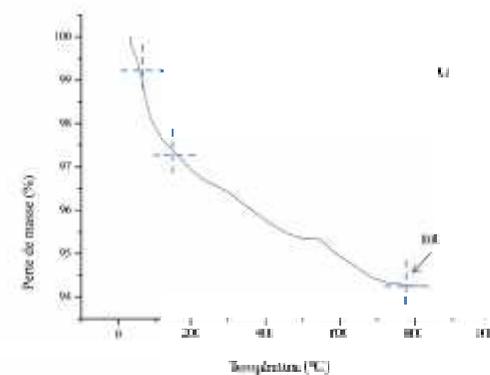
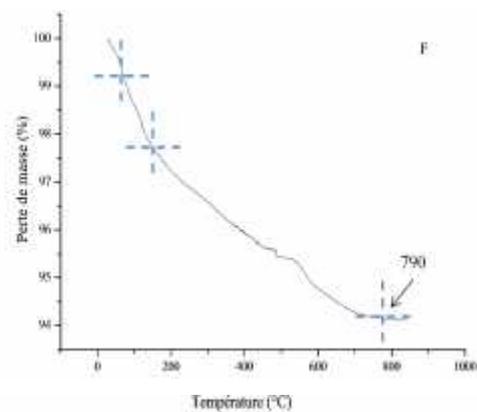
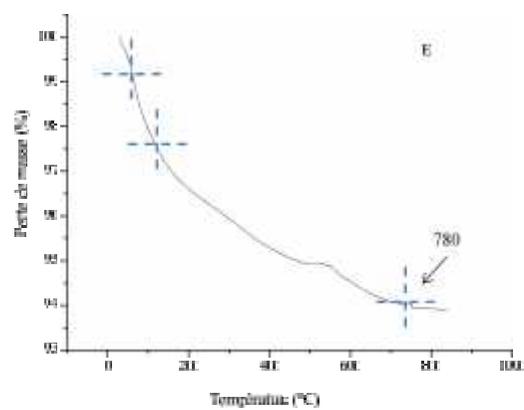
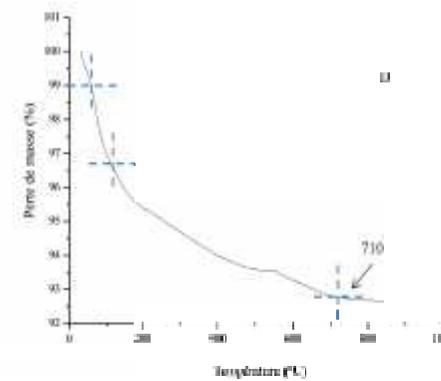
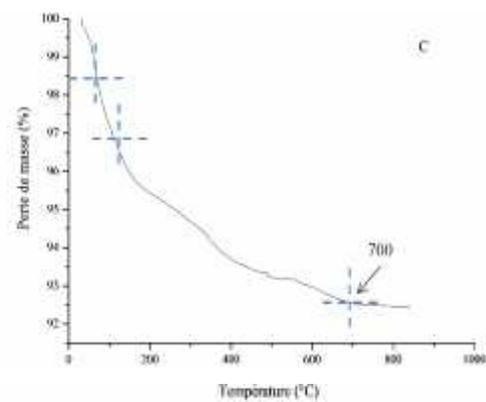
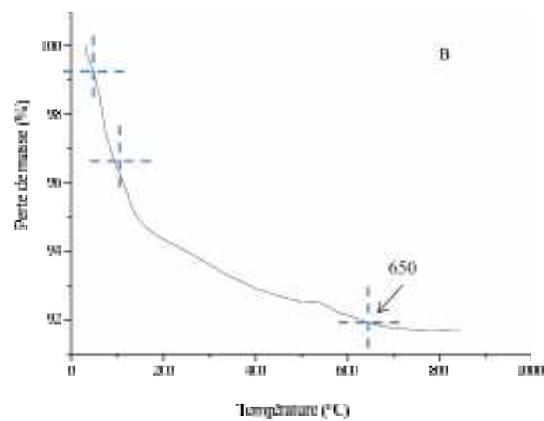
Enfin, ces matériaux montrent une activité antibactérienne comparable à celle de l'Amoxicilline (10 $\mu$ g) utilisé comme contrôle positif et peuvent par conséquent être utilisés à l'avenir dans le domaine de la santé (films pour emballage, pansements...), comme adjuvants dans les peintures, dans la technologie du revêtement et dans le traitement des eaux...

# Annexe

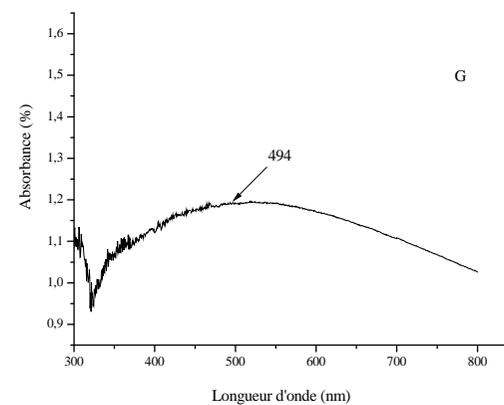
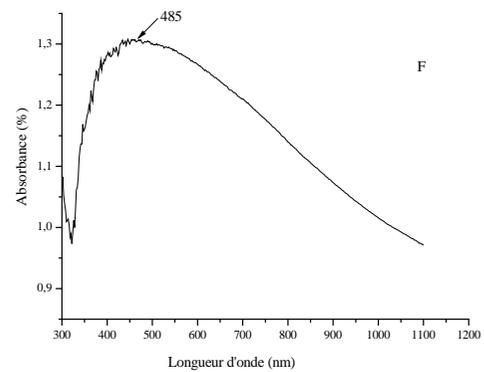
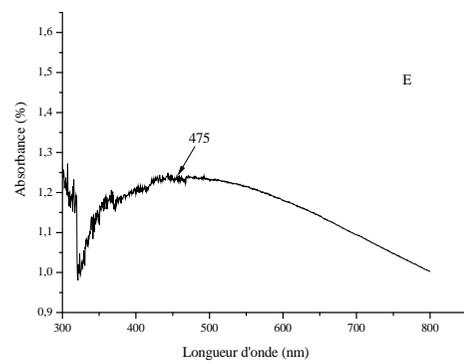
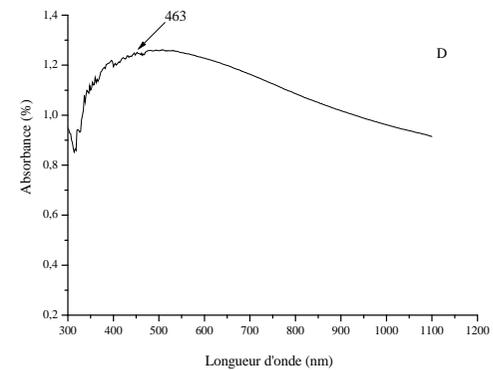
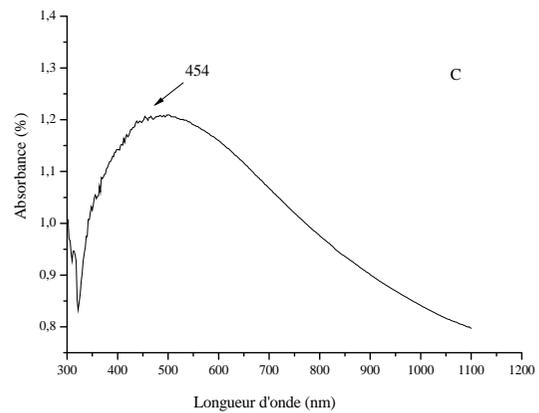
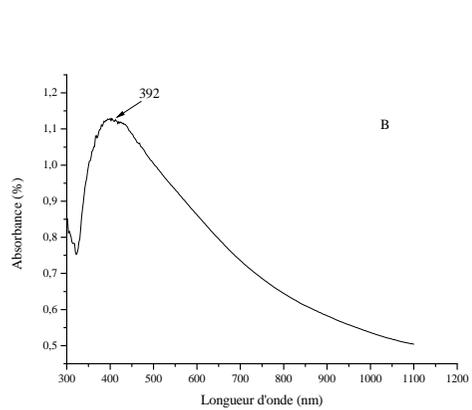
## Annexe 1 : Les diffractogrammes de rayons X des échantillons B, C, D, E, F et G



## Annexe 2 : Les thermogrammes des échantillons B, C, D, E, F et G



### Annexe 3 : Spectres DRUV des échantillons B, C, D, E, F et G



# Références

## Références

- [1] M. Minet Jérôme, “Synthèse Et Caractérisation De Silicates De Calcium Hydratés Hybrides,” 2003.
- [2] D. L. Guerra, A. A. Pinto, R. R. Viana, and C. Airoidi, “Modification of magadiite surface by organofunctionalization for application in removing As(V) from aqueous media: Kinetic and thermodynamic,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 702–709, 2009.
- [3] M. Dietzel, “Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 19, pp. 3275–3281, 2000.
- [4] S. Peng, Q. Gao, Z. Du, and J. Shi, “Precursors of TAA-magadiite nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, pp. 229–237, 2006.
- [5] K. Park, J. Hwa, S. Kim, and O. Kwon, “Interlamellar silylation of magadiite by octyl triethoxysilane in the presence of dodecylamine,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 251–254, 2009.
- [6] W. Schwieger, T. Selvam, O. Gravenhorst, N. Pfänder, R. Schlögl, and G. T. P. Mabande, “Intercalation of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ions into layered sodium silicate magadiite: a useful method to enhance their stabilisation in a highly dispersed state,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 2–3, pp. 413–420, 2004.
- [7] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, T. R. Macedo, and C. Airoidi, “A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 366–374, 2010.
- [8] Y. Bi *et al.*, “Role of the Al source in the synthesis of aluminum magadiite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 57, no. 0, pp. 71–78, 2012.
- [9] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Bengueddach, and M. Sassi, “Biopolymer-layered polysilicate micro/nanocomposite based on chitosan intercalated in magadiite,” *Res. Chem. Intermed.*, no. Lcm, 2018.
- [10] Y.-R. Wang, S.-F. Wang, and L.-C. Chang, “Hydrothermal synthesis of magadiite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 33, pp. 73–77, 2006.
- [11] M. Hanaya and R. K. Harris, “Two-dimensional  $^{23}\text{Na}$  MQ MAS NMR study of layered silicates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8(4), pp. 1073–1079, 1998.
- [12] S. Hayashi, “Solid-state NMR study of locations and dynamics of interlayer cations and water in kanemite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 7(6), pp. 1043–1048, 1997.
- [13] N. Takahashi and K. Kuroda, “Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 14336–14353, 2011.

- [14] J. P. Roucan, “Minéraux naturels,” 1992.
- [15] A. Steudel, L. F. Batenburg, H. R. Fischer, P. G. Weidler, and K. Emmerich, “Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 44, no. 1–2, pp. 95–104, 2009.
- [16] D. L. Guerra, W. L. L. Silva, H. C. P. Oliveira, R. R. Viana, and C. Airoidi, “Organofunctionalized Amazon smectite for dye removal from aqueous medium— Kinetic and thermodynamic adsorption investigations,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 675–682, 2011.
- [17] D. J. Jones, *NOVEL INORGANIC MATERIALS: ION EXCHANGE*. 2000.
- [18] C. A. T.R. Macedo, “Host lamellar silicic acid magadiite for some heterocyclic amine inclusions and quantitative calorimetric data,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 94, pp. 81–88, 2006.
- [19] Y.-P. Wei and H.-W. Gao, “SN@silicate: an anionic dye sorbent and its reuse,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 12, pp. 5715–5722, 2012.
- [20] Y. Guo *et al.*, “Preparation and characterization of magadiite grafted with an azobenzene derivative,” *Solid State Sci.*, vol. 6, pp. 1001–1006, 2004.
- [21] A. O. Moura and A. G. S. Prado, “Effect of thermal dehydration and rehydration on Na-magadiite structure,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 330, pp. 392–398, 2009.
- [22] F. Villiéras *et al.*, “Surface heterogeneity of minerals,” *C. R. Geosci.*, vol. 334, pp. 597–609, 2002.
- [23] L. G. da Silva *et al.*, “Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 620–628, 2011.
- [24] G. G. Almond, R. K. Harris, and P. Grahamb, “A Study of the Layered Alkali Metal Silicate, Magadiite, by One- and Two-Dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy,” *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, pp. 851–852, 1994.
- [25] S. Todorova, G. Kadinov, K. Tenchev, Y. Kalvachev, and V. Kostov-Kytin, “Particle size and support effects on the complete benzene oxidation by Co and Co–Pt catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 42, pp. 3315–3320, 2007.
- [26] O.-Y. Kwon, H.-J. Ryu, and S.-Y. Jeong, “porous layered carbon as catalyst support material for PEMFC,” *J. Ind. Eng. Chem*, vol. 12 (2), pp. 306–310, 2006.
- [27] J. S. Beck *et al.*, “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10834–10843, 1992.
- [28] F. Kooli, L. Mianhui, S. F. Alshahateet, F. Chen, and Z. Yinghuai, “Characterization

- and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium ( C16TMA ) surfactants,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, pp. 926–931, 2006.
- [29] N. Alam and R. Mokaya, “Super-micropore/small mesopore composite pillared silicate and aluminosilicate materials from crystalline layered silicate Na-RUB-18,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 143, no. 1, pp. 104–114, 2011.
- [30] F. Khattou, G. Aptel, D. J. Jones, B. Deroide, J. Rozière, and J.-V. Zanchetta, “Characterisation of calcined silica-pillared zirconium phosphate: a Cu<sup>2+</sup> e.p.r. study,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 231–241, 2001.
- [31] T. Nakao and M. Nogami, “Preparation of silica-pillared clays with micro- and mesopores using aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 26, pp. 3221–3225, 2005.
- [32] B. Li, H. Mao, X. Li, W. Ma, and Z. Liu, “Synthesis of mesoporous silica-pillared clay by intragallery ammonia-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane using quaternary ammonium surfactants as gallery templates,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 1, pp. 244–249, 2009.
- [33] W. Wang, Y. Tang, M. Kapplen, N. He, W. Hua, and Z. Gao, “Preparation and characterization of metal oxide supported silica pillared zirconium phosphates with high surface area,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 42, no. 2–3, pp. 219–227, 2001.
- [34] Peter Heinrich Thiesen, a, K. Beneke, b, and G. Lagaly, and F. and Balkus, “Silylation of a crystalline silicic acid: an MAS NMR and porosity study,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3010–3015, 2002.
- [35] K.-W. P. et al., “Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 121, pp. 219–225, 2009.
- [36] T. R. Macedo, G. C. Petrucelli, A. A. Pinto, and C. Airoidi, “Layered inorganic/organic mercaptopropyl pendant chain hybrid for chelating heavy cations,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2346–2352, 2011.
- [37] B. Zebib, J.-F. Lambert, J. Blanchard, and M. BREYSSE, “LRS-1, a new mesoporous material with high acidity,” in *MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France*, 2006.
- [38] H. Mao, B. Li, L. Yue, L. Wang, J. Yang, and X. Gao, “Aluminated mesoporous silica-pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking,” *Appl. Clay Sci.*, vol.

- 53, no. 4, pp. 676–683, 2011.
- [39] X. Wang, W. Hou, X. Wang, and Q. Yan, “Preparation, characterization and activity of novel silica-pillared layered titanoniobate supported copper catalysts for the direct decomposition of NO,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, no. 3, pp. 185–193, 2002.
- [40] J. L. Mcatee, R. House, and H. P. Eugester, “MAGADIITE FROM TRINITY COUNTY, CALIFORNIA,” *Am. Mineral.*, vol. VOL. 53, 1968.
- [41] G. R. L. Kodikara *et al.*, “Hyperspectral remote sensing of evaporate minerals and associated sediments in Lake Magadi area, Kenya,” *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, vol. 14, no. 1, pp. 22–32, 2012.
- [42] R. L. Hay, “Chert and its sodium-silicate precursors in sodium-carbonate lakes of East Africa,” *Contrib. to Mineral. Petrol.*, vol. 17, no. 4, pp. 255–274, 1968.
- [43] M. Ogawa, Y. Ide, and M. Mizushima, “Controlled spatial separation of Eu ions in layered silicates with different layer thickness,” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 46. pp. 2241–2243, 2010.
- [44] C. Eypert-Blaison, L. J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Villiéras, and J.-B. d’Espinose De La Caillerie, “Hydration Water and Swelling Behavior of Magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> Exchanged Forms,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 730–742, 2002.
- [45] T. Sirinakorn, K. Imwiset, S. Bureekaew, and M. Ogawa, “Inorganic modification of layered silicates toward functional inorganic-inorganic hybrids,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. December 2017, pp. 187–197, 2018.
- [46] G. G. Almond, R. K. Harris, K. R. Franklin, and P. Graham, “A <sup>23</sup>Na NMR study of hydrous layered silicates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6(5), pp. 843–847, 1996.
- [47] K. Beneke and G. Lagaly, “Kanemite innercrystalline reactivity and relations to other sodium silicates,” *Am. Mineral.*, vol. 62, pp. 763–771, 1977.
- [48] R. K. H. and K. R. F. Graham G. Almond, “A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 7(4), pp. 681–687, 1997.
- [49] T. J. Pinnavaia and I. D. Johnson, “A Si MAS NMR Study of Tetrahedral Site Distributions in the Layered Silicic Acid H<sup>+</sup>-Magadiite (H<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub> · n H<sub>2</sub>O) and in Na<sup>+</sup>-Magadiite (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub> · n H<sub>2</sub>O),” *J. Solid State Chem.*, vol. 63, pp. 118–121, 1986.
- [50] D. Schmidmair, V. Kahlenberg, D. M. Töbrens, H. Schottenberger, J. De Wit, and U. J. Griesser, “Temperature- and moisture-dependent powder X-ray diffraction studies of kanemite (NaSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (OH) · 3H<sub>2</sub>O),” *Mineral. Mag.*, vol. 79, no. 1, pp. 103–120, 2015.

- [51] M. Ogawa, K. Saito, and M. Sohmiya, "A controlled spatial distribution of functional units in the two dimensional nanospace of layered silicates and titanates," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 27, pp. 10340–10354, 2014.
- [52] Y. Huang, Z. Jiang, and W. Schwieger, "Vibrational spectroscopic studies of layered silicates," *Chem. Mater.*, no. 17, pp. 1210–1217, 1999.
- [53] Y. Chen, Y. Bao, L. Chen, Y. Yan, and Z. Yu, "Structure and optical property of composites based on ternary  $Zn_{1-x}Cd_xO$  nanoparticles dispersed in octosilicate," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 195, pp. 30–37, 2015.
- [54] S. Li, Y. Mao, and H. J. Ploehn, "Interlayer functionalization of magadiite with sulfur-containing organosilanes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 506, pp. 320–330, 2016.
- [55] M. M. De Oliveira *et al.*, "Direct grafting of ethylene sulfide onto silicic acid magadiite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 196, pp. 292–299, 2014.
- [56] S. Gao, J. Zhu, Y. Zhang, X. Jing, and C. Meng, "Intercalation of calcein into layered silicate magadiite and their optical properties Subject Category : Subject Areas :," *R. Soc. open sci.*, 2017.
- [57] A. Mokhtar, Z. A. K. Medjhoude, A. Djelad, A. Boudia, A. Bengueddach, and M. Sassi, "Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material," *Chem. Pap.*, 2017.
- [58] Z. Johan and G. F. Maglione, "La kanemite, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation," *bull. Soc. fr. Minéral. Cristal.*, vol. 95, pp. 371–382, 1972.
- [59] T. Yanagisawa, K. Kuroda, and C. Kato, "Organic Derivatives of Layered Polysilicates," *React. Solids*, vol. 5, pp. 167–175, 1988.
- [60] O.-Y. Kwon, S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, B.-H. Ryu, and J.-M. Lee, "Effects of Organic Solvents in the Intercalation of Octylamine into H-magadiite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 177, pp. 677–680, 1996.
- [61] S. J. Kim, G. Lee, Y. K. Ryu, and B. Y. Yu, "Preparation and photoluminescent properties of Eu(III) containing M-layered silicates (M = Li, Na, K, Rb, Cs)," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, no. 6, pp. 1191–1202, 2012.
- [62] B. Aicha, S. Mohamed, B. Jocelyne, L. Benedicte, and B. Abdelkader, "Preparation of new microporous titanium pillared kenyaite materials active for the photodegradation of methyl orange," *J. Porous Mater.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2017.
- [63] Z. Jiang, "Structural investigations of layered silicates by vibrational spectroscopy," 1997.

- [64] A. Brandt, W. Schwieger, and K. Bergk, "Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite, and kenyaite," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 23, no. 9, pp. 1201–1203, 1988.
- [65] T. Iwasaki, A. Matsuyama, H. Nakamura, and S. Watano, "Rapid synthesis of octosilicate, a layered alkali silicate, by heterogeneous nucleation at the solid–liquid interface," *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, pp. 39–43, 2012.
- [66] M. Binette and C. Detellier, "Contamination of magadiite by fluorine in commonly used synthetic procedures," *Clay Miner.*, vol. 46, no. 4, pp. 478–480, 1998.
- [67] Y. Oumi, K. Takagi, T. Ikeda, H. Sasaki, T. Yokoyama, and T. Sano, "Structural conversion of crystalline layered silicate magadiite to microporous material by acetic acid intercalation," *J. Porous Mater.*, vol. 16, pp. 641–649, 2009.
- [68] I. A. Crone, K. R. Franklin, and P. Graham, "A new route for the preparation of hydrated alkali-metal silicates," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 11, pp. 2007–2011, 1995.
- [69] F. Feng and K. J. Balkus, "Synthesis of Kenyaite, Magadiite and Octosilicate Using Poly(ethylene glycol) as a Template," *J. Porous Mater.*, vol. 10, pp. 5–15, 2003.
- [70] F. Kooli, "Counteranion effect on the intercalation-sorption of cationic cetyltrimethylammonium surfactant into protonated magadiite," *JTUSCI*, vol. 1:, pp. 61–71, 2008.
- [71] B. Yunfei *et al.*, "Delamination of lamellar phyllosilicate Magadiite," *Chinese Sci Bull*, vol. Vol.55, no. No.23, 2010.
- [72] A. D. POMOGAILO, "Synthesis and Intercalation Chemistry of Hybrid Organo–Inorganic Nanocomposites," *Polym. Sci. Ser. C*, vol. 48, no. 1, pp. 85–111, 2006.
- [73] A. Fudala and I. Kiricsi, "Mesoporous catalyst prepared by pillaring of magadiite with MCM-41 type silicate," *Reaet. Kinet. Calal. Lett.*, vol. 65, no. 1, pp. 47–51, 1998.
- [74] A Bechikh, "Preparation de nouveaux materiaux micoporeux a pilliers de titane à partir de la kenyaite-Na," 2012.
- [75] Y. W. *et al.*, "The Influence of short-chain tetraalkylammonium cations on the recrystallization of magadiite into zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 135, pp. 143–148, 2010.
- [76] O.-Y. Kwon, H.-S. Shin, and S.-W. Choi, "Preparation of Porous Silica-Pillared Layered Phase: Simultaneous Intercalation of Amine-Tetraethylorthosilicate into the H + -Magadiite and Intragallery Amine-Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate," *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 1273–1278, 2000.
- [77] G. Lagaly and K. Beneke, "Magadiite and H-Magadiite : I . Sodium Magadiite and

- Some of Its Derivatives,” *Am. Mineral.*, vol. 60, pp. 642–649, 1975.
- [78] K. Beneke, H. Kruse, and G. Lagaly, “Eine kristalline Kieselsäure mit hoher Einlagerungsfähigkeit,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 518, no. 11, pp. 65–76, 1984.
- [79] R. A. Fletcher and D. M. Bibby, “SYNTHESIS OF KENYAITE AND MAGADIITE IN THE PRESENCE OF VARIOUS ANIONS,” *Clays Clay Miner.*, vol. Vol. 35, N, p. 318–320, 1987.
- [80] L. K. Beneke et G, “A hydrated potassium layer silicate and its crystalline silicic acid,” *Am. Mineral.*, vol. 74, p. 224–229., 1989.
- [81] L. K. Beneke et G, “Kenyaite--synthesis and properties,” *Am. Mineral.*, vol. 68, pp. 818–826, 1983.
- [82] F. J. Van der Gaag, J. C. Jansen, and H. Van Bekkum, “Template variation in the synthesis of zeolite ZSM-5,” *Appl. Catal.*, vol. 17, no. 2, pp. 261–271, 1985.
- [83] A. Araya and B. M. Lowe, “A partial determination of the stability fields of ferrierite and zeolites ZSM-5, ZSM-48, and Nu-10 in the K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> [CH<sub>2</sub>] 6NH<sub>2</sub> system,” *J. Chem. Res. Synopses*, no. 6, pp. 192–193, 1985.
- [84] V. H. W. A. Supronowicz, “Influence of presence of a heteroatom source on the synthesis of layered silicates - ilerite , magadiite and kenyaite.,” 1983.
- [85] W. Schwieger, G. Lagaly, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, “Alkali silicates and crystalline silicic acids,” *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker: New York, pp. 541–630, 2004.
- [86] S. I. Zones, “Preparation of magadiite.” Google Patents, Dec-1986.
- [87] S. I. Zones, “Preparation of crystalline zeolites using magadiite.” Google Patents, Jun-1987.
- [88] S. I. Zones, “Process for the preparation of crystalline microporous organosilicates using magadiite as a silica source.” Google Patents, Aug-1987.
- [89] W. Schwieger, D. Freude, P. Werner, and D. Heidemann, “Van Nostrand Reinhold,” *Synthesis of Microporous Materials*, vol. 2, p. 229, 1992.
- [90] R. B. B. and A. Clearfield, “Hydrothermal synthesis of an iron silicate with layered structure,” *Chem. Commun*, 1997.
- [91] M. Cheng, D. Tan, X. Liu, X. Han, X. Bao, and L. Lin, “Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 42, p. 307±316, 2001.
- [92] I. Güray, J. Warzywoda, N. Bac, and A. Sacco Jr, “Synthesis of zeolite MCM-22 under

- rotating and static conditions,” *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 31, no. 3, pp. 241–251, 1999.
- [93] G. C. P. and C. A. Vanusa S. O. Ruiz, “Inorganic–organic hybrids derived from lamellar acidic kenyaite immobilizations for cation removal at the solid/liquid interface,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 2338–2346, 2006.
- [94] D. L. G. Al., C. Airoidi, and R. R. Viana, “Adsorption of arsenic(V) into modified lamellar Kenyaite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 1391–1396, 2009.
- [95] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, and C. Airoidi, “Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, pp. 398–405, 2009.
- [96] A. L. Villa De P, E. Alarcón, and C. Montes De C, “Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts,” *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 942–948, 2005.
- [97] O. Kwon, S. Jeong, J. Suh, and J. Lee, “Hydrothermal Syntheses of Na-Magadiite and Na-Kenyaite in the Presence of Carbonate,” *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 16, no. 8. pp. 737–741, 1995.
- [98] K.-W. Park, S.-Y. Jeong, and O.-Y. Kwon, “Interlamellar silylation of H-kenyaite with 3-aminopropyltriethoxysilane,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, pp. 21–27, 2004.
- [99] Y. Kalvachev, V. Kostov-Kytin, S. Todorova, K. Tenchev, and G. Kadinov, “Synthetic kenyaite as catalyst support for hydrocarbon combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 192–197, 2006.
- [100] G. Graham, “a nuclear magnetic resonance study of hydrous layer Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrous Layer Silicates,” 1995.
- [101] T. O. O. Al, “The effect of the molecular structure of a cationic azo dye on the photoinduced intercalation of phenol in a montmorillonite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 40, pp. 187–192, 2008.
- [102] S.-F. Wang, M.-L. Lin, Y.-N. Shieh, Y.-R. Wang, and S.-J. Wang, “Organic modification of synthesized clay-magadiite,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 681–685, 2007.
- [103] K. Ozawa *et al.*, “Fabrication of novel composites of ZnO-nanoparticles and magadiite,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 366–369, 2009.
- [104] S. Tan, L. C. Ding, Y. L. Liu, Y. S. Ouyang, and Y. Ben Chen, “Synthesis and antibacterial activity of new layered perovskite,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 18, pp. 85–88, 2007.
- [105] Z. Klapyta, A. Gawel, T. Fujita, and N. Iyi, “Intercalation of protonated

- polyoxyalkylene monoamines into a synthetic Li-fluorotaeniolite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 52, pp. 133–139, 2011.
- [106] T. Selvam, C. Aresipathi, G. T. P. Mabande, H. Toufar, and W. Schwieger, “Solid state transformation of TEOH-intercalated kanemite into zeolite beta (BEA),” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 20, pp. 2013–2019, 2005.
- [107] M. Ogawa and K. Kuroda, “Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates,” *Chem. Soc. Japan*, vol. 70, pp. 2595–2618, 1997.
- [108] Z. W. and T. J. Pinnavaia\*, “Intercalation of poly(propyleneoxide) amines (Jeffamines) in synthetic layered silicas derived from ilerite, magadiite, and kenyaite,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 2127–2131, 2003.
- [109] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, and A. Bengueddach, “Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> for antibacterial behavior,” *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 1627–1636, 2017.
- [110] K. oh Yun Kwon, “Intercalation behavior of dodecylamine into layered silicates in organic solvent,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 1, pp. 44–49, 2001.
- [111] F. Feng and K. J. Balkus, “Recrystallization of layered silicates to silicalite-1,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 85–96, 2004.
- [112] O.-Y. Kwon and S.-W. Choi, “Silica-Pillared H-kenyaite: Interlamellar Base Catalyzed-Reaction of Tetraethylorthosilicate in Water Suspension,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. Vol. 20, N, 1999.
- [113] G. Kahr and F. T. Madsen, “Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 327–336, 1995.
- [114] N. Celini, “Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère,” 2004.
- [115] C. T. Johnston, G. Sposito, and C. Erickson, “Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 40, no. 6, pp. 722–730, 1992.
- [116] N. Belaidi, “Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d’oxydation du cyclohexane,” 2010.
- [117] S. Serir, “Préparation et caractérisation des VOx et NiOx supportés sur la Bentonite intercalée au fer. Application à l’époxydation du cyclohexène,” 2015.
- [118] K. Kosuge and A. Tsunashima, “New silica-pillared material prepared from the layered

- silicic acid of ilerite,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 1, no. 23, p. 2427, 1995.
- [119] S. J. Kim, M. H. Kim, G. Seo, and Y. S. Uh, “Preparation of tantalum-pillared magadiite and its catalytic performance in Beckmann rearrangement,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, no. 6, pp. 1181–1190, 2012.
- [120] H. J. Seo, U. Il Kang, and O. Y. Kwon, “Characterization of Pd impregnated on metal/silica-pillared H-keyaites (M-SPK, M = Ti, Zr) catalysts for partial oxidation of methane to hydrogen,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1332–1337, 2013.
- [121] J. Lafond, “La fixation irréversible des métaux par la fraction silto organique des sédiments de dragage de la rivière Richelieu, Sorel-Tracy, Québec,” 2010.
- [122] T. Pascal, “Étude De L’Influence Des Métaux Lourds Sur La Conductivité Hydraulique De Couches Sable/Bentonite,” 2000.
- [123] A. Mokhtar, A. Djelad, M. Adjdir, M. Zahraoui, A. Bengueddach, and M. Sassi, “Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1171, pp. 190–195, 2018.
- [124] R. Algerienne, D. Et, E. T. D. E. La, and R. Scientifique, “Mémoire Thème Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture Réalisé par :,” 2009.
- [125] K. Tizaoui, “Elimination Des Metaux Lourds En Solution Aqueuse Par Des Argiles Algeriennes,” 2013.
- [126] C. Eypert-Blaison, E. Sauzéat, M. Pelletier, L. J. Michot, F. Villiéras, and B. Humbert, “Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 1480–1486, 2001.
- [127] S. Khemakhem and R. Ben Amar, “Grafting of fluoroalkylsilanes on microfiltration Tunisian clay membrane,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3323–3328, 2011.
- [128] A. A. Silva, K. Dahmouche, and B. G. Soares, “Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 151–158, 2011.
- [129] H. He, D. Yang, P. Yuan, W. Shen, and R. L. Frost, “A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, no. 1, pp. 235–243, 2006.
- [130] D. Mochizuki and K. Kuroda, “Design of silicate nanostructures by interlayer alkoxylation of layered silicates (magadiite and kenyaite) and subsequent hydrolysis of alkoxy groups,” *New J. Chem.*, vol. 30, pp. 277–284, 2006.
- [131] R. B. Vieira, P. A. S. Moura, E. Vilarrasa-García, D. C. S. Azevedo, and H. O. Pastore, “Polyamine-Grafted Magadiite: High CO<sub>2</sub> Selectivity at Capture from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and

- CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>Mixtures,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 23, no. June 2017, pp. 29–41, 2018.
- [132] D. Bouazza, A. Tayeb, M. Sassi, A. Bengueddach, and A. Boos, “Cu (II) extraction from sulfate media by functionalized algerian bentonites,” *Orient. J. Chem.*, vol. 29, no. 3, pp. 991–1000, 2013.
- [133] T. de Mattos Amadio, D. Hotza, J. Batista Rodrigues Neto, M. Blosi, A. L. Costa, and M. Dondi, “Bentonites functionalized by impregnation with TiO<sub>2</sub>, Ag, Pd and Au nanoparticles,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, no. May, pp. 1–6, 2017.
- [134] J. C. Cortés, M. Muñoz, L. Macías, R. Molina, and S. Moreno, “Incorporation of Ni and Mo on delaminated clay by auto-combustion and impregnation for obtaining decane hydroconversion catalysts,” *Catal. Today*, vol. 296, pp. 205–213, 2017.
- [135] J. Zhang, R. K. Gupta, and C. A. Wilkie, “Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 13, pp. 4537–4543, 2006.
- [136] D. L. Guerra, A. A. Pinto, J. A. de Souza, C. Airoidi, and R. R. Viana, “Kinetic and thermodynamic uranyl (II) adsorption process into modified Na-Magadiite and Na-Kanemite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 1550–1555, 2009.
- [137] F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, R. M. Lago, J. D. Fabris, and L. C. A. Oliveira, “Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 385–389, 2011.
- [138] L.-F. Gutiérrez, S. Hamoudi, and K. Belkacemi, “Synthesis of gold catalysts supported on mesoporous silica materials: Recent developments,” *Catalysts*, vol. 1, no. 1, pp. 97–154, 2011.
- [139] F. Marme, G. Coudurier, and J. C. Védrine, “Acid-type catalytic properties of heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on various porous silica-based materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 22, pp. 151–163, 1998.
- [140] O. Y. Kwon and S. W. Choi, “Silica-pillared H-kenyaites: Interlamellar base catalyzed-reaction of tetraethylorthosilicate in water suspension,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 20, no. 1, pp. 69–75, 1999.
- [141] C. Trolliet, G. Coudurier, and J. C. Védrine, “Influence of the nature and porosity of different supports on the acidic and catalytic properties of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,” *Top. Catal.*, vol. Vol. 15, N, 2001.
- [142] K. Ozawa *et al.*, “Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 2665–2669, 2007.
- [143] U. Díaz and A. Corma, “Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile

- functional solids,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 27, p. 10292, 2014.
- [144] M. E. R. Oliveira, E. C. da Silva Filho, J. M. Filho, S. S. Ferreira, A. C. Oliveira, and A. F. Campos, “Catalytic performance of kenyaite and magadiite lamellar silicates for the production of Alpha,beta-unsaturated esters,” *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 257–267, 2015.
- [145] G. L. Paz, E. C. O. Munsignatti, and H. O. Pastore, “Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 43–50, 2016.
- [146] M. ADEL, “Etude de l’échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre et du zinc. Application comme agents antibactériens,” 2009.
- [147] Z. Xue-yong, H. Qiao-yun, C. A. I. Peng, and Y. U. Zi-niu, “Adsorption and Insecticidal Activity of Toxin from *Bacillus thuringiensis* on Rectorite,” *Pedosphere*, vol. 17, no. 05, pp. 513–521, 2007.
- [148] D. L. Guerra, A. A. Pinto, C. Airoidi, and R. R. Viana, “Adsorption of arsenic(III) into modified lamellar Na-magadiite in aqueous medium—Thermodynamic of adsorption process,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 12, pp. 3374–3379, 2008.
- [149] Y. Chen, G. Yu, F. Li, and J. Wei, “Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 88–89, pp. 163–169, 2014.
- [150] S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Bouchekara, and A. Bengueddach, “Lead(II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 20, pp. 9383–9395, 2016.
- [151] A. R. Nunes, K. R. O. Araújo, A. O. Moura, and A. G. S. Prado, “Magadiite as a support for the controlled release of herbicides,” *Chem. Pap.*, vol. 72, no. 2, pp. 479–486, 2018.
- [152] C. H. Hu, Z. R. Xu, and M. S. Xia, “Antibacterial effect of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism,” *Vet. Microbiol.*, vol. 109, no. 1–2, pp. 83–88, 2005.
- [153] T. Guo, S. Cao, R. Su, Z. Li, P. Hu, and Z. Xu, “Adsorptive property of Cu<sup>2+</sup>-loaded montmorillonite clays for *Escherichia coli* K88in vitro,” *J. Environ. Sci.*, vol. 23, no. 11, pp. 1808–1815, 2011.
- [154] J. F. Martucci and R. A. Ruseckaite, “Antibacterial activity of gelatin/copper (II)-exchanged montmorillonite films,” *Food Hydrocoll.*, vol. 64, no. Ii, pp. 70–77, 2017.
- [155] S. Z. Tan, K. H. Zhang, L. L. Zhang, Y. S. Xie, and Y. L. Liu, “Preparation and

- characterization of the antibacterial Zn<sup>2+</sup> or/and Ce<sup>3+</sup> loaded montmorillonites,” *Chinese J. Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 865–869, 2008.
- [156] K. Malachova, P. Praus, Z. Rybkova, and O. Kozak, “Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 642–645, 2011.
- [157] T. Li, O. Lin, Z. Lu, L. He, and X. Wang, “Preparation and characterization of silver loaded montmorillonite modified with sulfur amino acid,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 386–395, 2014.
- [158] J. Liu, X. Li, S. Zuo, and Y. Yu, “Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO<sub>2</sub> nanoparticles/montmorillonite composites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no. 3–4, pp. 275–280, 2007.
- [159] J. J. Hwang and T. W. Ma, “Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 2–3, pp. 613–623, 2012.
- [160] H. Miyoshi, H. Ohno, K. Sakai, N. Okamura, and H. Kourai, “Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 345, no. 2, pp. 433–441, 2010.
- [161] G. F. Cao *et al.*, “Sutures modified by silver-loaded montmorillonite with antibacterial properties,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 93–94, pp. 102–106, 2014.
- [162] P. Shabanzadeh, N. Senu, K. Shameli, F. Ismail, A. Zamanian, and M. Mohaghehtabar, “Prediction of silver nanoparticles’ diameter in montmorillonite/chitosan bionanocomposites by using artificial neural networks,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 5, pp. 3275–3287, 2015.
- [163] L. F. Giraldo, P. Camilo, and T. Kyu, “Incorporation of silver in montmorillonite-type phyllosilicates as potential antibacterial material,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 11, pp. 7–13, 2016.
- [164] B. Dizman, J. C. Badger, M. O. Elasri, and L. J. Mathias, “Antibacterial fluoromicas: A novel delivery medium,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 57–63, 2007.
- [165] D. Zhao, J. Zhou, and N. Liu, “Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 33, no. 3–4, pp. 161–170, 2006.
- [166] V. Maurin *et al.*, “UV powder coatings containing synthetic Ag-beidellite for antibacterial properties,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 96, pp. 73–80, 2014.

- [167] G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, "Antibacterial effects of the Cu(II)-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis*," *Vet. Microbiol.*, vol. 105, no. 2, pp. 113–122, 2005.
- [168] C.-H. Hu and M.-S. Xia, "Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88," *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 180–184, 2006.
- [169] N.-L. Zhou *et al.*, "A new nanocomposite biomedical material of polymer/Clay–Cts–Ag nanocomposites," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7S1, pp. e58–e62, 2007.
- [170] S. M. Magaña *et al.*, "Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 192–199, 2008.
- [171] N. Meng, N.-L. Zhou, S.-Q. Zhang, and J. Shen, "Synthesis and antifungal activities of polymer/montmorillonite–terbinafine hydrochloride nanocomposite films," *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 2, pp. 136–140, 2009.
- [172] M. Valaskova *et al.*, "Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 22, pp. 6287–6300, 2010.
- [173] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M. J. Mehdipour Moghaddam, and A. Sadeghi, "Study of antibacterial activity of Ag and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticles stabilized over montmorillonite," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, no. PC, pp. 1728–1733, 2015.
- [174] K. Shameli, M. Bin Ahmad, E. A. J. Al-Mulla, P. Shabanzadeh, and S. Bagheri, "Antibacterial effect of silver nanoparticles on talc composites," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 1, pp. 251–263, 2015.
- [175] S. Yapar, M. Ate , and G. Özdemir, "Preparation and characterization of sodium lauroyl sarcosinate adsorbed on cetylpyridinium-montmorillonite as a possible antibacterial agent," *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, no. April, pp. 16–22, 2017.
- [176] P. M. Costanzo, J. Madejova, and P. Komadel, "Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Introduction," *Clays Clay Miner.*, vol. 49, no. 5, pp. 372–373, 2001.
- [177] B. Zebib, "LRS-2: Eco-Friendly Material for Catalysis," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 275–282, 2014.
- [178] Y. Chen and G. Yu, "Synthesis and optical properties of composites based on ZnS nanoparticles embedded in layered magadiite," *Clay Miner.*, pp. 739–748, 2013.
- [179] E. L. Garfunkel, X. Ding, G. Dong, S. Yang, X. Hou, and X. Wang, "The coadsorption

- of sodium and oxygen on Ag(100): an XPS, UPS and HREELS study,” *Surf. Sci.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 511–525, 1985.
- [180] D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, and P. Gülich, “Discrete bond model (DBM) of sodium silicate glasses derived from XPS, Raman and NMR measurements,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 159, no. 3, pp. 187–203, 1993.
- [181] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro, and P. R. De La Piscina, “Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol,” *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 470–480, 2004.
- [182] F. Zhang *et al.*, “A novel preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced stability of photocatalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 41, pp. 32088–32091, 2015.
- [183] A. Sengottaiyan *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Solanum indicum* L. and their antibacterial, splenocyte cytotoxic potentials,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, no. 4, pp. 3095–3103, 2016.
- [184] V. Choque, N. Homs, R. Cicha-Szot, and P. R. de la Piscina, “Study of ruthenium supported on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> as catalysts for the partial oxidation of methane,” *Catal. Today*, vol. 142, no. 3–4, pp. 308–313, 2009.
- [185] Z. Wang *et al.*, “Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 378–385, 2017.
- [186] M. Borowski, O. Kovalev, and H. Gies, “Structural characterization of the hydrous layer silicate Na-RUB-18, Na<sub>8</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>64</sub>(OH)<sub>32</sub>H<sub>2</sub>O and derivatives with XPD-, NPD-, and SS NMR experiments,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 71–80, 2008.
- [187] M. Sassi, J. Miché-Brendlé, J. Patarin, and A. Bengueddach, “Na-magadiite prepared in a water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillared derivatives,” *Clay Miner.*, vol. 40, no. 3, pp. 369–378, 2005.
- [188] X. Chen, J.-K. Yan, and J.-Y. Wu, “Characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles prepared with a fungal exopolysaccharide in water,” *Food Hydrocoll.*, vol. 53, pp. 69–74, 2016.
- [189] T. Bujdosó, V. Hornok, and I. Dékány, “Thin films of layered double hydroxide and silver-doped polystyrene particles,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 241–249, 2011.
- [190] H. Huang and Y. Yang, “Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 14, pp. 2948–2953, 2008.

- [191] T. Harifi and M. Montazer, “Fe<sup>3+</sup>:Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV and visible light irradiation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 473, pp. 104–115, 2014.
- [192] L. Huang, S. Zhao, Z. Wang, J. Wu, J. Wang, and S. Wang, “In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 499, pp. 269–281, 2016.
- [193] N. M. Bahadur, T. Furusawa, M. Sato, F. Kurayama, I. A. Siddiquey, and N. Suzuki, “Fast and facile synthesis of silica coated silver nanoparticles by microwave irradiation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 355, no. 2, pp. 312–320, 2011.
- [194] G. Carja, Y. Kameshima, A. Nakajima, C. Dranca, and K. Okada, “Nanosized silver–anionic clay matrix as nanostructured ensembles with antimicrobial activity,” *Int. J. Antimicrob. Agents*, vol. 34, pp. 534–539, 2009.
- [195] B. Nairouz, “Etude de l’Activité Antibactérienne des Huiles Infusées de Quatre Plantes Médicinales Connues Comme Aliments Présentée,” 2005.
- [196] K.-R. FOULLA, “EVALUATION CHIMIQUE ET ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE QUELQUES PLANTES MEDICINALES D’ALGERIE,” 2014.
- [197] B. Soumia, “Evaluation des activités antioxydante et antibactérienne des extraits de *Santolina chamaecyparissus*.”
- [198] L. Jinyan *et al.*, “Preparation of copper-containing bioactive glass/eggshell membrane nanocomposites for improving angiogenesis, antibacterial activity and wound healing,” *Acta Biomater.*, vol. 36, pp. 254–266, 2016.
- [199] M. Ferraris, S. Perero, M. Miola, S. Ferraris, E. Verné, and J. Morgiel, “Silver nanocluster–silica composite coatings with antibacterial properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 1, pp. 123–126, 2010.
- [200] K. Selvam *et al.*, “Eco-friendly biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Tinospora cordifolia* (Thunb.) Miers and evaluate its antibacterial, antioxidant potential,” *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 6–12, 2017.
- [201] Y. Deng, J. Li, J. Yu, J. Zhao, and J. Tang, “Silver nanoparticles well-dispersed in amine-functionalized, one-pot made vesicles as an effective antibacterial agent,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 92–99, 2016.
- [202] D. V. Quang *et al.*, “Preparation of amino functionalized silica micro beads by dry method for supporting silver nanoparticles with antibacterial properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 389, no. 1–3, pp. 118–126, 2011.
- [203] R. Dastjerdi and M. Montazer, “A review on the application of inorganic nano-

- structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 79, no. 1, pp. 5–18, 2010.
- [204] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, “Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 1, pp. 76–83, 2009.
- [205] D. J. Leaper, “Silver dressings: Their role in wound management,” *Int. Wound J.*, vol. 3, no. 4, pp. 282–294, 2006.
- [206] L. Lavery, A. Boulton, J. Niezgod, and P. Sheehan, “A comparison of diabetic foot ulcer outcomes using negative pressure wound therapy versus historical standard of care,” *Int Wound J*, vol. 4, no. 2, pp. 103–113, 2007.
- [207] H. J. Klassen, “A historical review of the use of silver in the treatment of burns,” *Burns*, vol. 26, pp. 117–130, 2000.
- [208] A. Lansdown, “Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action,” *J. Wound Care*, vol. 11, no. 4, pp. 125–30, 2002.
- [209] R. H. Demling, “Effects of silver on wound management,” *Wounds*, vol. 13, pp. 1–5, 2001.
- [210] I. Chopra, “The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: A useful development or a cause for concern?,” *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 59, no. 4, pp. 587–590, 2007.
- [211] C. Moyer, L. Brentano, and D. Gravens, “Treatment Burns Nitrate,” *Arch Surg*, no. December 1964, 2013.
- [212] P. M. Butterfield, R. N. Ende, and B. B. Platt, “Effects of silver nitrate on initial visual behavior,” *Am. J. Dis. Child.*, vol. 132, no. 4, p. 426, 1978.
- [213] S. M. Fox, C. L., and Modak, “Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections,” *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 5 (6), no. 6, pp. 582–588, 1974.
- [214] C. G. Gemmell, D. I. Edwards, A. P. Fraise, F. K. Gould, G. L. Ridgway, and R. E. Warren, “Guidelines for the prophylaxis and treatment of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) infections in the UK,” *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 57, no. 4, pp. 589–608, 2006.
- [215] L. et A. Centre d’Information du Cuivre, “Propriétés antibactériennes du cuivre Questions/Réponses 2010,” 2010.
- [216] G. E. Boulou, B. Attioua, A. N’Guessan, A. Coulibay, J. N’Guessan, and A. Djaman, “Évaluation in vitro de l’activité antibactérienne des extraits de *Terminalia glaucescens* planch. sur *Salmonella typhi* et *Salmonella typhimurium*,” *Bulltin la Soc.*

- R. des Sci. Liège*, vol. 80, pp. 772–790, 2011.
- [217] A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, and S. Minaian, “Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 2, pp. 168–171, 2007.
- [218] O. Akhavan and E. Ghaderi, “Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 1, pp. 219–223, 2010.
- [219] S. M. Magana *et al.*, “Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 192–199, 2008.
- [220] S. Saengmee-anupharb *et al.*, “Antimicrobial effects of silver zeolite, silver zirconium phosphate silicate and silver zirconium phosphate against oral microorganisms,” *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–52, 2013.
- [221] J. S. Kim *et al.*, “Antimicrobial effects of silver nanoparticles,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 1, pp. 95–101, 2007.
- [222] C. Hu and M. Xia, “Antibacterial effect of copper-bearing montmorillonite on aquacultural pathogenic bacteria and its mechanism,” *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 11, 2005.
- [223] A. Azam, A. S. Ahmed, M. Oves, M. S. Khan, S. S. Habib, and A. Memic, “Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: A comparative study,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 7, pp. 6003–6009, 2012.
- [224] A. K. Chatterjee, R. Chakraborty, and T. Basu, “Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 13, 2014.
- [225] T. Kavitha, A. I. Gopalan, K. P. Lee, and S. Y. Park, “Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 8, pp. 2994–3000, 2012.
- [226] S. Pal, Y. K. Tak, and J. M. Song, “Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*,” *J. Biol. Chem.*, vol. 290, no. 42, pp. 1712–1720, 2015.

يتم تطبيق مادة الكينياييت كعامل مضاد للجراثيم النشط للغاية الذي تم تبلوره بشكل جيد وتبادلته مع أيون الفضة بتركيزات 4:1 ، 6.5:1 ، 9:1 ، 26:1 . عملية التبادل الأيوني للمواد الصلبة المضادة للبكتيريا عن طريق الأشعة السينية ، طيف الأشعة تحت الحمراء ، المجهر الإلكتروني، الأشعة السينية الطيفية لتشتت الطاقة، منتشر تحليل انعكاس الأشعة فوق البنفسجية والأشعة السينية الضوئية الطيفية. أثبتت نتائج الأشعة السينية أنه يتم الحفاظ على هيكل الكينياييت بنسب مختلفة من الفضة بعد التبادل الأيوني. يؤكد تحليل الأشعة السينية الضوئية الطيفية وتحليل انعكاس الأشعة فوق البنفسجية أنه يتم تحميل الفضة في كل من الحالة  $Ag^+$   $Ag^0$ . يشير تحليل رنين البلازمون السطحي خصائص شريط الامتصاص للجسيمات النانوية الفضية بين 390 و 500 . هذا الشريط كلما زاد محتوى الفضة الكينياييتي. كشف أن نتيجة استخدامه كعامل مضاد للجراثيم ضد البكتيريا القولونية ايشيريشيا كولي أن لديه نشاط مضاد للجراثيم عالي نسبيا الذي يرجع أساسا إلى وجود أنواع الفضة النانوية على سطح كينياييت. تم إجراء اختبار الهالة ضد البكتيريا بمحتويات الفضة المختلفة وأنواع  $Ag^+$   $Ag^0$  ذلك ، تمت دراسة خاصية الإفراج عن الفضة في الكينياييت المتبادلة بالفضة.

## Résumé

L'application en tant qu'agent antibactérien hautement actif de la Kenyaite bien cristallisée et bien pure échangée avec l'ion argent avec différentes teneurs de 4: 1, 6,5: 1, 9: 1 et 26: 1 a été rapportée. Les solides antibactériens ont été préparés par un procédé d'échange d'ions et caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), thermogravimétrie (ATG), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), réflectance diffuse analyse ultraviolette (DRUV) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Sur la base des résultats de DRX, les structures de la kenyaite avec différents rapports d'argent sont conservées après échange d'ions. L'analyse XPS et DRUV confirme que l'argent est chargé dans les deux états  $Ag^+$  et  $Ag^0$ . L'analyse SPR indique la présence de caractéristiques de bande d'absorption des nanoparticules d'argent entre 390 nm et 500 nm. De plus, l'intensité de cette bande augmente à mesure que la teneur en argent de la kenyaite augmente. Utilisée comme agent antibactérien contre les bactéries E. coli, la Kenyaite-Ag présente une activité antibactérienne relativement élevée qui est principalement due à la présence d'espèces Ag-NPs situées à la surface de la matrice de la kenyaite solide. Le test d'halo contre la bactérie Escherichia Coli a été fait avec les différentes teneurs d'argent et les espèces  $Ag^+$  et  $Ag^0$ . En outre, la propriété de libération d'argent dans la Kenyaite-Ag a également été étudiée.

## Abstract

The application of pure well-crystallized silver ion-exchanged Kenyaite with different ratios of 4:1, 6.5:1, 9:1 and 26:1 as a highly active antibacterial agent is reported. The antibacterial solids were prepared by an ion exchange method and characterized by X-ray diffraction (DRX), Infrared FTIR spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric (TGA), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), diffuse reflectance ultraviolet (DRUV) analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Based on XRD results the structures of Kenyaite with different silver ratios are preserved after ion exchange. The XPS and DRUV analysis confirm that silver is loaded in both  $Ag^+$  and  $Ag^0$  states. The SPR analysis indicates the presence of absorption band characteristics of silver nanoparticles between 390 nm and 500 nm. Furthermore, the intensity of this band increases as the silver content in Kenyaite increases. Used as an antibacterial agent against E. coli bacteria, the silver silver-exchanged Kenyaite displays a relatively high antibacterial activity which is mainly due to the presence of Ag-NPs species located on the surface of the solid kenyaite matrix. The halo test against Escherichia Coli bacteria was correlated with the silver amount and species  $Ag^+$  and  $Ag^0$ . In addition, the release property of silver in Ag-Kenyaite was also investigated.

ACCEPTED MANUSCRIPT

## Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles intercalated kenyaite materials

To cite this article before publication: Zohra Aouali Medjhoua Kebir *et al* 2018 *Mater. Res. Express* in press <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc7f>

### Manuscript version: Accepted Manuscript

Accepted Manuscript is “the version of the article accepted for publication including all changes made as a result of the peer review process, and which may also include the addition to the article by IOP Publishing of a header, an article ID, a cover sheet and/or an ‘Accepted Manuscript’ watermark, but excluding any other editing, typesetting or other changes made by IOP Publishing and/or its licensors”

This Accepted Manuscript is © 2018 IOP Publishing Ltd.

During the embargo period (the 12 month period from the publication of the Version of Record of this article), the Accepted Manuscript is fully protected by copyright and cannot be reused or reposted elsewhere.

As the Version of Record of this article is going to be / has been published on a subscription basis, this Accepted Manuscript is available for reuse under a CC BY-NC-ND 3.0 licence after the 12 month embargo period.

After the embargo period, everyone is permitted to use copy and redistribute this article for non-commercial purposes only, provided that they adhere to all the terms of the licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>

Although reasonable endeavours have been taken to obtain all necessary permissions from third parties to include their copyrighted content within this article, their full citation and copyright line may not be present in this Accepted Manuscript version. Before using any content from this article, please refer to the Version of Record on IOPscience once published for full citation and copyright details, as permissions will likely be required. All third party content is fully copyright protected, unless specifically stated otherwise in the figure caption in the Version of Record.

View the [article online](#) for updates and enhancements.

## Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles intercalated kenyaite materials

Zohra Aouali Kebir Medjhoua<sup>1</sup>, Mokhtar Adel<sup>1</sup>, Mehdi Adjdir\*<sup>2</sup>, Abdelkader Bengueddach<sup>1</sup>,

Mohamed Sassi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées. Université d'Oran1 "Ahmed Ben Bella". B.P. 1524, El-Menaouer, Oran - 31000. Algeria.

<sup>2</sup>Institute of Functional Interfaces Section, Karlsruhe Institute of Technology (KIT). 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Karlsruhe, Germany.

Corresponding author: [mehdi.adjdir@partner.kit.edu](mailto:mehdi.adjdir@partner.kit.edu)

Corresponding author: [mokhtar.adel80@yahoo.com](mailto:mokhtar.adel80@yahoo.com)

### Abstract

In this work a pure and well-crystallized kenyaite material was synthesized by hydrothermal method. It is then used to prepare silver-exchanged kenyaite materials active against pathogen bacteria strain by an ion exchange method. All the solids obtained were characterized by X-ray diffraction (DRX), Infrared FTIR spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric (TGA), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), diffuse reflectance ultraviolet (DRUV) analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Based on XRD results the structures of Kenyaite with different silver ratios are preserved after ion exchange. The XPS and DRUV analysis confirm that silver is loaded in both  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}^0$  states. The SPR analysis indicate the presence of absorption band characteristics of silver nanoparticles (Ag-NPs) between 390 nm and 500 nm. Furthermore, the intensity of this band increases as the silver content in Kenyaite increases. Used as antibacterial agent against E. coli bacteria, the silver silver-exchanged Kenyaite materials display a relatively high antibacterial activity which is mainly due to the presence of Ag-NPs species located on the surface of the solid kenyaite matrix.

**Keywords** Na-kenyaite; ion-exchange; silver nanoparticles; antibacterial activity; Escherichia coli bacteria.

## 1. Introduction

Recently, metal nanoparticles have aroused worldwide research interest due to their unique physical and chemical properties [1] that lead to many potential applications [2] such as catalytic activity [3], coating [4] and photocatalysis [5]. Some of these ions such as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  develop intrinsic bacterial activity [6][7]. However, their use as antibacterial agents alone is very expensive and/or toxic. Thus, the development of new nanomaterials by the insertion of small amounts of these metals in inorganic solid matrices [8] has been of great interest in recent years. These inorganic antibacterial agents have several advantages over traditionally used organic agents such as chemical stability, thermal resistance, safety to the user, long lasting action period [9] and can potentially be used in everyday products such as paints, kitchenware, school and hospital utensils [10]. As they belong to the lamellar silicate family, clays are generally used in the preparation of antibacterial composite materials [11][12]. However, despite their abundance in nature and low cost, the use of clay minerals as inorganic matrices requires long and expensive processing [13]. Therefore, the easy development of new inorganic minerals or synthetics matrices is necessary to use. Like clays, layered silicates, called also crystalline silicic acids with a higher basal spacing have also properties of cations exchange [14] and remarkable intercalation [15]. Indeed, these minerals can be easily synthesized and constitute therefore a good alternative to clay minerals as antibacterial inorganic matrices. Kenyaite is a member of the mineral family of silicic acids, which also includes makatite, kanemite, magadiite and ilerite or RUB-18[16]. Its chemical composition is  $\text{Na}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{45} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [17] and presents a basal spacing about 2.00 nm [18]. The structure of the kenyaite was first elucidated using sodium and silicon nuclear magnetic resonance determinations; however, its refined structure is still unknown today [19]. Kenyaite

1  
2  
3 can also be obtained by hydrothermal synthesis in its sodium form [20]. The presence of  
4 easily exchangeable hydrated sodium cations in the interlayer space of this material made it a  
5 good candidate for use as antibacterial inorganic matrices. The present study describes the  
6 preparation and the antibacterial activity of Kenyaite materials loaded with silver  
7 nanoparticles against pathogen Escherichia Coli strains in solid YEM medium. All the  
8 materials obtained were characterized by X-ray diffraction (DRX), Infrared FTIR  
9 spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric (TGA), Energy-  
10 dispersive X-ray spectroscopy (EDX), diffuse reflectance ultraviolet (DRUV) analysis and X-  
11 ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effects of silver amount in the Kenyaite solid  
12 matrix on the antibacterial activity were also studied.

## 26 **2. Experimental section**

### 28 **2.1. Chemicals**

30 The reactants used sodium hydroxide (NaOH, Biochem), silica gel 60 (Fluka), sodium  
31 carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydrous, Fluka, min 99.5%), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Biochem), silver nitrate  
32 (AgNO<sub>3</sub>, Fluka).

### 37 **2.2. Preparation of Na-kenyaite**

39 The sodium silicate Na-kenyaite was obtained by hydrothermal synthesis in the presence of  
40 ethyl alcohol as co-solvent at a temperature of 180 °C of a mixture having the following  
41 molar composition: 1NaOH: 9SiO<sub>2</sub>: 2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 600 H<sub>2</sub>O.

46 The reaction mixture was prepared by dissolving 0.571 g of sodium hydroxide and 3.028 g of  
47 sodium carbonate in 154.28 g of water. After complete dissolution, 7.714 g of the silica  
48 source were added. The gel formed was stirred thoroughly for 3 hours at room temperature,  
49 and then 0.189 g of ethyl alcohol was added. After a rapid homogenization, the mixture  
50 obtained was placed into a 250 ml Teflon-lined stainless-steel autoclave and treated at 180 °C  
51 for a period of 24 hours under autogenously pressure. After synthesis, the solid obtained,  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

named (sample **a**), was filtered, washed carefully with distilled water and dried at 60 °C for 16 hours.

### 2.3. Preparation of Silver Exchanged Kenyaite Materials

As described in figure 1, silver cations ( $\text{Ag}^+$  cations) were exchanged as follows: Na-kenyaite was stirred in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> aqueous silver nitrate solution for 2 hours at room temperature. Mixtures with silver nitrate solution: Na-kenyaite volume to weight ratios of 4:1, 6.5:1, 9:1 and 26:1 (in cm<sup>3</sup> per g) were used to prepare Ag-kenyaite samples with different silver exchange ratios. After that, the solids obtained, named samples **b**, **c**, **d** and **e**, respectively, are filtered, washed carefully with distilled water then dried at 60 °C for 16 hours.

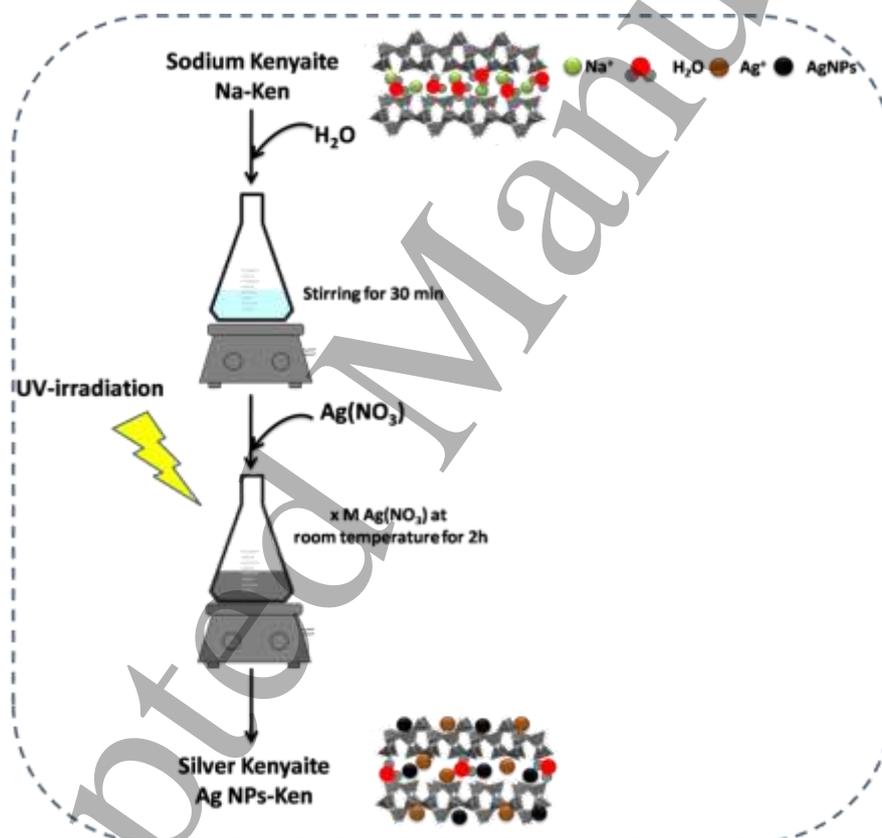


Figure 1. Schematic diagram giving the preparation procedure of silver kenyaite nanoparticles loaded kenyaite materials

## 2.4. Antibacterial Activity Assay

In order to verify the antibacterial effect of silver exchanged with kenyaite, i.e. the inhibition zone evaluation, a qualitative microbiological test was performed in accordance to the National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). A volume of 0.5 ml of culture ( $10^5$  cell / ml) obtained after incubation at 37 °C for 24 hours was mixed with 20 ml of YEM medium liquid at 40 °C. Then, the solid was melted by heating and then cooled before contacting with the bacterial suspension. The mixture was placed in Petri dishes of 90 mm. The discs of the materials to test were then deposited in the bacterial environment. The Petri dishes containing the mixtures were then incubated at 37 °C until the appearance of zones of inhibition or stimulation due to bacterial growth. The inhibition appeared as a clear halo around the discs. After twenty-four hours of contact at 37 °C with the solid bacterial medium, the Petri dishes were removed from the incubator and immediately photographed.

## 2.5. Characterization

The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were registered on a D8 Bruker diffractometer using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). The Fourier Transform infrared (FTIR) spectra were recorded between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  on a JASCO 4100 spectrometer. The morphology and the size of the crystals were determined by scanning electron microscopy (SEM) using a Jeol JSM-6610LA microscope. The Si, Na, Ag and O contents were determined by electron microprobe analysis (EDS) on a Jeol JSM-6610 LA scanning electron microscope. The diffuse reflectance ultra-violet (DRUV) spectra were obtained using a Bruker Specord 210 plus spectrometer. Thermogravimetric (TGA) analysis was performed under air on a SDT 2960 TA instrument device with a heating rate of 5 °C/min. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out in a VG-Microtech Multilab electron spectrometer. The source employed was  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ) radiation (generated from twin anodes in the

constant analyzer energy mode) and the pressure of the analysis chamber was maintained below  $5 \times 10^{-9}$  mbar. The binding energy was adjusted by setting the C1s transition at 284.6 eV with  $\pm 0.2$  eV accuracy. The intensities of the peaks were estimated by determining the integral of each peak, after subtraction of an S-shaped background and fitting of the experimental peak to Lorentzian/Gaussian lines (70%L/30%G).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Chemical Analysis

The determined chemical compositions of samples a, b, c, d and e are displayed in table 1. Their corresponding empirical chemical formulae, shown also in this table, are determined by combining SEM-EDX analysis, thermogravimetric analysis and charge-balance principle. The chemical formula proposed for the as-synthesized Na-kenyaite material (sample a),  $\text{Na}_{2.1}\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , compels well with the idealized formula of  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  described in the literature [17].

As shown in table 1, the chemical analysis confirmed the presence of silver in all exchanged samples b, c, d and e and shows that the silver content increased with increasing exchange rate. The calculated chemical formulae show that the amount of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed in these solids decreases as the silver exchange rate increases. This behavior can be explained by the replacement of  $\text{Na}^+$ , small cations with high electrical charge, by  $\text{Ag}^+$ , big cations with small electrical charge.

**Table 1.** Chemical composition and chemical formulae of samples (a-e).

Sample	Chemical composition (wt.%)				Chemical formula***	Silver exchange rate**** (%)	Ag/Ag-kenyaite wt/wt (%)
	Na <sub>2</sub> O*	Ag <sub>2</sub> O*	SiO <sub>2</sub> *	H <sub>2</sub> O**			
a	4.26	-----	86.29	9.45	Na <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> 8H <sub>2</sub> O	0.0	0.0
b	1.96	2.12	87.62	8.30	Na <sub>0.95</sub> H <sub>0.78</sub> Ag <sub>0.27</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> 6.95H <sub>2</sub> O	13.5	1.9
c	1.18	4.49	86.38	7.55	Na <sub>0.58</sub> H <sub>0.78</sub> Ag <sub>0.65</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> 6.41H <sub>2</sub> O	32.5	4.5
d	0.51	7.37	84.77	7.35	Na <sub>0.26</sub> H <sub>0.75</sub> Ag <sub>0.99</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> 6.36H <sub>2</sub> O	49.5	6.8
e	0.46	10.65	83.00	5.89	Na <sub>0.24</sub> H <sub>0.30</sub> Ag <sub>1.46</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>45</sub> 5.20H <sub>2</sub> O	73.0	9.9

\*<sup>a</sup>From SEM analysis, \*\*From TG analysis, \*\*\* By combination of SEM and TG analyses and charge balance principle, \*\*\*\* =  $(N_{Ag}/N_{Na}^{initial}) * 100$  (where  $N_{Ag}$  the number of silver atoms and  $N_{Na}^{initial}$  the number of sodium atoms of the starting Na-kenyaite material)

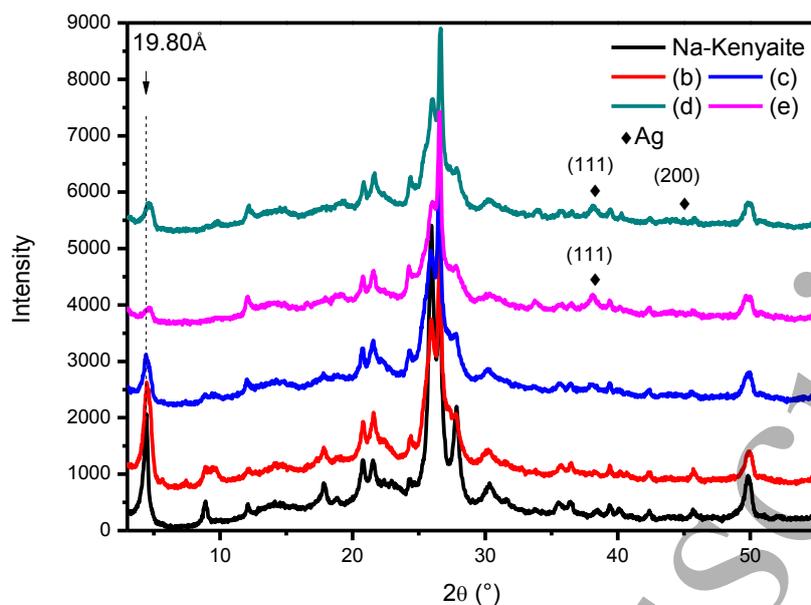
As shown in table 2, the initial pH of the reaction mixture decreased after the addition of the AgNO<sub>3</sub> solution and then increase during the reaction this is probably due to the replacement of Na<sup>+</sup> cations by both Ag<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> ions. It appears that a phenomenon of competition is established between the Ag<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> ions, the latter occurs probably at the beginning of the exchange reaction just when the Na-kenyaite is brought into contact with the acid solution of silver nitrate.

**Table 2.** Variation of pH before and after silver ion exchange reactions

Sample	Initial pH	Final pH
a	12.0	----
b	10.0	10.0
c	9.0	10.0
d	8.5	10.5
f	8.0	11.5

After the silver exchange, it is observed that the color of the Ag-kenyaite nanomaterials is closely linked to the degree of exchange with silver. Indeed, the corresponding color turned from light brown, for the weak exchange rate to dark brown and then to black for the high exchange rate. The formation of metallic silver species is probably due to the photosensitivity of  $\text{Ag}^+$  during the silver exchanged with Na-kenyaite nanomaterials. Considering the silver exchange reaction was done without protection from light. Similar results were given in the literature [21] where is also observed that silver formed  $\text{Ag}^0$  species is in form of nanoparticles (Ag-NPs). In order to confirm the formation of Ag-NPs species, DRX, DRUV and XPS analyses were carried out.

### 3.2. X-Ray Diffraction Analysis



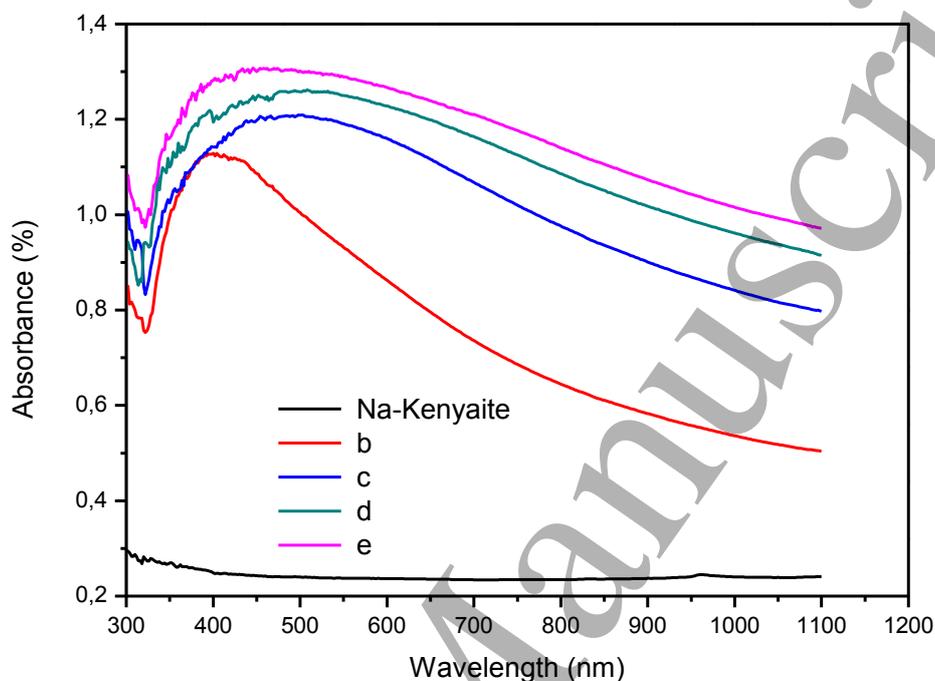
**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of Na-Kenyaite sample (a) and Ag-Kenyaite samples (b-e). \* Diffraction peaks of Ag-NPs (JCPDS Number 04–783)

The X-ray powder diffraction pattern of Na-Kenyaite (sample a) displayed in figure 2 indicates several (001) reflections characteristic of Na-kenyaite which corresponds to a basal spacing of 19.80 Å. This pattern is characteristic of Na-kenyaite and is consistent with several results previously published [22]. It also shows that a material with high crystallinity is obtained and no impurity is detected.

The X-ray powder diffraction patterns of samples (b), (c), (d) and (e) are displayed in figure 2. It appears that the narrow and intense  $d_{001}$  peak in the case of sample (a) becomes broader and less intense as the silver exchange rate increases. This behavior is probably due to a gradual exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{Ag}^+$  and  $\text{H}^+$  leading to non-homogenous exchange, in agreement with previous works [23][7]. Moreover, the samples (d) and (e) exhibit characteristic peaks of Ag-NPs crystallized in fcc structure at  $2\theta = 38.9^\circ$ ,  $44.3^\circ$  corresponding to (111), (200) reflections (JCPDS Number 04–783). The low intensity of both peaks that characterized Ag-NPs can be explained by the small amount of silver and its large dispersion into the layered silicate

kenyaite. The Ag-NPs size calculated using the Scherrer equation [24] are 63 nm and 42 nm for sample e and sample (d), respectively.

### 3.3. Diffuse Reflectance UV Analysis

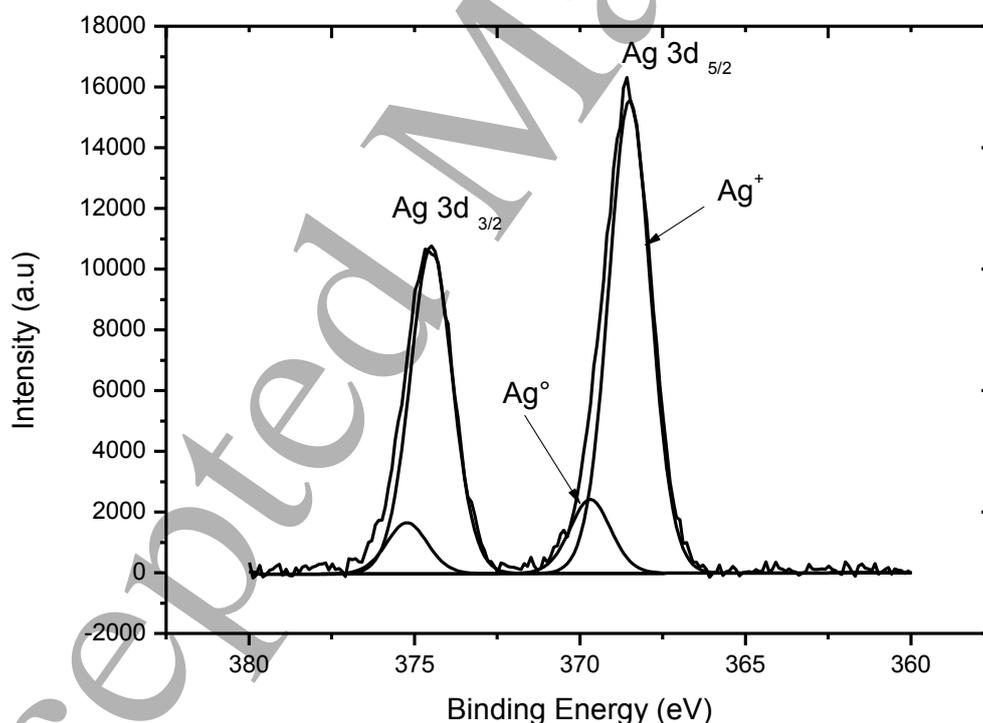


**Figure 3.** Diffuse reflectance Ultra-Violet spectra of Na-Kenyaite sample (a), and the Ag-Kenyaite samples (b-e).

UV-visible spectroscopy is one of the most widely used techniques for structural characterization of silver nanoparticles. The powder diffuse reflectance Ultra-Violet (DRUV) spectra of samples (a), (b), (c), (d) and e are shown in figure 3. The DRUV spectrum of sample (a) (figure 3(a)) shows no absorption bands while samples (b-e) exhibited a new absorption band centered around 392, 454, 494 and 446 nm, respectively. As reported in previous works [25], this absorption band is characteristic of surface plasmon resonance absorption (SPR) of metallic silver ( $\text{Ag}^0$  species) in form of nanoparticles. For sample (b), the SPR well-resolved peak absorption observed at about 392 nm is attributed to spherical silver nanoparticles whose average diameter is less than 10 to 15 nm [23]. Furthermore, the increase

1  
2  
3 in the silver content of the Ag-exchanged kenyaite materials increased the corresponding  
4 peaks intensities in the range of wavelength from 392 nm for sample (b) to 494 nm for sample  
5  
6  
7 (d). This red shift to higher wavelength can be related to the aggregation of silver  
8 nanoparticles. Indeed, according to the data in the literature, the blue shift of the absorption  
9 spectrum indicated a decrease in particle size, whereas a red shift referred to larger particles  
10  
11  
12  
13  
14 or aggregates. When the silver content becomes higher (sample (e)) a blue-shift is observed.  
15  
16  
17 The explanation of this phenomenon that the high amount of  $\text{Ag}^+$  exchanged accelerate the  
18 nucleation of the surface silver nanoparticles, which in turn led to the formation of smaller  
19  
20  
21  $\text{Ag}^\circ$  nanoparticles [26]. This result is in good agreement with the XRD analysis were it is  
22 shown that an increase in silver content of the Ag-kenyaite samples leads to a decrease in the  
23  
24  
25  
26 Ag-NPS size.  
27

### 3.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



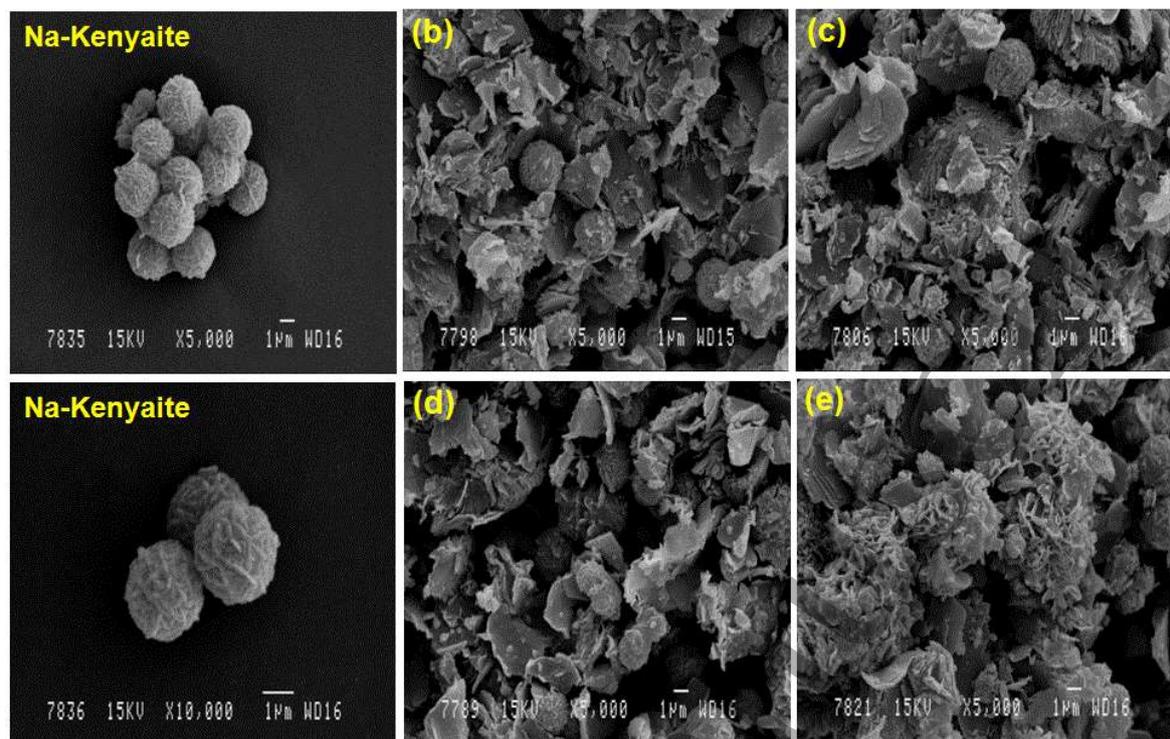
55  
56  
57  
58  
59  
60

In order to confirm the presence of both  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}^\circ$  species in the Ag-exchanged materials samples (b, c, d and e), XPS measurements were carried out. All spectra (not shown here) display two peaks in the Ag 3d region corresponding to  $\text{Ag}3d_{5/2}$  and  $\text{Ag}3d_{3/2}$ , similar situation was also reported by several studies [27]. For illustration, the XPS spectrum of sample d is given in figure 4. The  $\text{Ag}3d_{5/2}$  peaks were fitted by using two doublets with the binding energy (BE) and FWHM values reported in table 3; BE values were assigned to two Ag oxidation states according to literature data [13]. The silver  $3d_{5/2}$  signal at about 368.4 eV, corresponds to monovalent silver species ( $\text{Ag}^+$  ions), whereas that occurring at about 369.6 eV is related to metallic silver ( $\text{Ag}^\circ$  species). As shown in table 3, both  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}^\circ$  content increase as the silver content increases in the sample.

**Table 3.** XPS parameters of the Ag ( $3d_{5/2}$ ) region in samples containing Ag

Samples	B.E. Ag $3d_{5/2}$ (FWHM) (eV)	Assignment	Surface concentration (at. %)
A	---	---	---
B	368.31 (1.6)	$\text{Ag}^+$	0.32
	369.60 (1.5)	Ag	0.04
C	368.40 (1.5)	$\text{Ag}^+$	0.72
	369.49 (1.4)	$\text{Ag}^\circ$	0.16
D	368.5 (1.5)	$\text{Ag}^+$	1.16
	369.68 (1.4)	$\text{Ag}^\circ$	0.17
E	368.44 (1.7)	$\text{Ag}^+$	1.71
	369.81 (1.6)	$\text{Ag}^\circ$	0.27

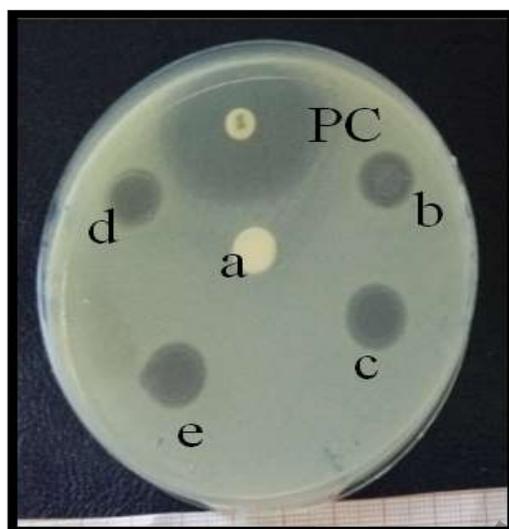
### 3.5. Scanning Electron Microscopy



**Figure 5.** SEM micrographs of Na-Kenyaite (a), and the Ag-Kenyaite samples (b-e)

The SEM micrographs are given in figure 5. The Na-Kenyaite nanocomposite displays a cabbage-like morphology, which consists of silicate sheets thin platelet. These individual spherical nodules were uniform and had practically the same dimension of about 7-8  $\mu\text{m}$  in diameter, indicating that their arrangements are ordered. No impurities were detected. In comparison to the SEM micrographs of the samples (b), (c), (d) and (e), it is observed that all silver-Kenyaite material lose their spherical morphology appearances that is probably due to the prolonged magnetic stirring period during the ion exchange reactions. Nevertheless, the silver exchanged samples (b), (c), (d) and (e) are retaining the layered structure of the starting Na-kenyaite material (sample (a)), in good agreement with chemical and XRD analyses.

### 3.6. Antibacterial Effects Study



**Figure 6.** Antibacterial effect assay against *E. coli* bacteria of Na-Kenyaite (sample a) and Ag-Kenyaite materials (samples b-e). PC is the amoxicillin positive control

The halo test results of samples a-e are shown in figure 6. The diameter of the halo before and after antibacterial tests is given in table 4. Sample (a) shows no halo circle for *E. coli*, reflecting no antibacterial activity for this sample. However, samples b, c, d and e display a very clear halo around the corresponding discs, indicating that the antibacterial activity of these samples is certainly due to the presence of silver. Otherwise, the halo diameter remains practically constant as the silver content of the corresponding Ag-exchanged sample increase, which suggests a priori that the antibacterial activity is not due to a silver release in the solution. In order to quantify the antibacterial activity of the Ag-exchanged against *E. coli* strain a positive control was carried out using a concentrated Amoxicillin disc (25  $\mu\text{g}$ ) named (PC). The result showed that these materials exhibit an appreciable antibacterial activity which, according to the literature, the halo test is better than that observed for amoxicillin 10  $\mu\text{g}$  and compares well with Cephalexin 30  $\mu\text{g}$  [28].

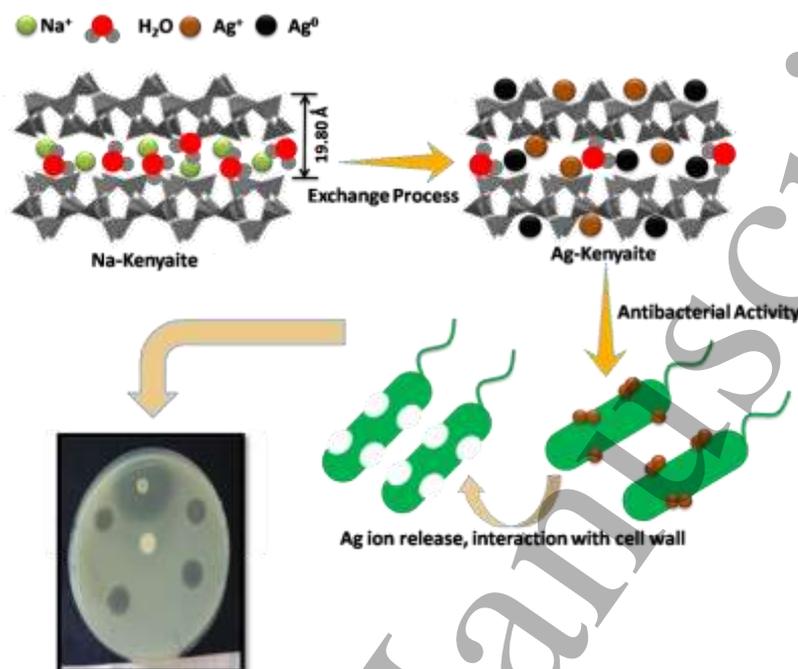
**Table 4.** Zone of inhibition test results

Sample	Initial diameter (mm)	Final inhibition zone diameter (mm)	Diffusion (mm)	Ag <sup>0</sup> /(Ag <sup>0</sup> +Ag <sup>+</sup> ) atomic ratio
a	8	8	NA	--
b	8	14	6	0.125
c	8	17	9	0.182
d	8	17	9	0.128
e	8	17	9	0.136
Control positive	6	35	29	--

NA: not appearing activity

It has been reported that antibacterial metallic species such as Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ZnO [27] and Cu<sup>2+</sup> [1] [13][29][30] dispersed in solid matrix (polymers, clays, ...) is attributed to electrostatic interaction forces between the bacteria strain and the loaded cations which are released in presence of an aqueous phase. The strong electric fields generated by these positive charged ions works by killing the bacteria or unable them to replicate. Indeed, under physiological conditions, bacterial cell walls are negatively charged due to functional groups such as carboxyls, phosphate and hydroxyl present in lipoproteins on the surface [31][32]. Thus, the mechanism of the antimicrobial action of metallic ions involves the binding of these ions to functional groups of proteins and enzymes, which causes inactivation and inhibition in cellular processes. In our case, the fact that the diameter of the halo did not change when the silver content of Ag-kenyaite samples increased probably suggests that there is no release of silver ions in the medium. Therefore, the antibacterial activity observed for Ag-kenyaite samples is probably due to silver nanoparticles, Ag-NPs, immobilized on the surface of these materials. Indeed, several works reported in the literature show that Cu-NPs [33,34], Zn-NPs [35,36] and Ag-NPs [37] located on the surface of inorganic solid matrix interact directly on

the bacteria cell wall and killed E. coli through damage to the cell membrane. A schematic diagram of the mechanism of antibacterial activity of the Ag-NPs loaded kenyaite material is given in figure 7.



**Figure 7.** A schematic representation of antibacterial mechanism of Ag-Kenyaite nanocomposite materials.

#### 4. Conclusion

In this work, a pure and well-crystallized layered sodium kenyaite is synthesized by hydrothermal method in the presence of ethanol as organic co-solvent. The material obtained is exchanged with silver cations at different ratios. The silver exchanged kenyaite nanomaterials obtained are then characterized. The results show that silver is present in these materials as Ag<sup>+</sup> species and also as Ag<sup>0</sup> species in form of nanoparticles with a heterogeneous size distribution. They are also showing that the layered structure of the starting Na-kenyaite nanomaterial is preserved after exchange reactions. Compared with the positive control (concentrated amoxicillin (25 μg)), the silver exchanged-kenyaite nanomaterials display a relatively high antibacterial activity against E. coli bacteria strain.

This antibacterial activity is mainly due to the presence Ag-NPs species immobilize on the

1  
2  
3 surface of the kenyaite solid matrix. This work may open great perspectives on the use of  
4 these Ag-NPs materials in the field of medicine and coating.  
5  
6

## 7 **References**

- 8  
9  
10 [1] Akhavan O and Ghaderi E 2010 102 Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica  
11 thin films as antibacterial materials and photocatalysts *Surf. Coatings Technol.* **205**  
12 219–23  
13  
14  
15  
16 [2] Pradeep T and Anshup 2009 135 Noble metal nanoparticles for water purification: A  
17 critical review *Thin Solid Films* **517** 6441–78  
18  
19  
20  
21 [3] Gutiérrez L-F, Hamoudi S and Belkacemi K 2011 Synthesis of gold catalysts  
22 supported on mesoporous silica materials: Recent developments *Catalysts* **1** 97–154  
23  
24  
25  
26 [4] Lu Z, Meng M, Jiang Y and Xie J 2014 UV-assisted in situ synthesis of silver  
27 nanoparticles on silk fibers for antibacterial applications *Colloids Surfaces A*  
28 *Physicochem. Eng. Asp.* **447** 1–7  
29  
30  
31  
32 [5] Olad A, Nosrati R, Najjari H and Nofouzi K 2016 Preparation and investigation of  
33 hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing  
34 nanostructured TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>-exchanged-montmorillonite composite material *Appl. Clay*  
35 *Sci.* **123** 156–65  
36  
37  
38  
39  
40  
41 [6] Zhang X, Niu H, Yan J and Cai Y 2011 Immobilizing silver nanoparticles onto the  
42 surface of magnetic silica composite to prepare magnetic disinfectant with enhanced  
43 stability and antibacterial activity *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **375**  
44 186–92  
45  
46  
47  
48  
49  
50 [7] Mokhtar A, Djelad A, Boudia A, Sassi M and Bengueddach A 2017 Preparation and  
51 characterization of layered silicate magadiite intercalated by Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> for  
52 antibacterial behavior *J. Porous Mater.* **24** 1627–36  
53  
54  
55  
56  
57 [8] Park S H, Ko Y S, Park S J, Lee J S, Cho J, Baek K Y, Kim I T, Woo K and Lee J H  
58 2016 Immobilization of silver nanoparticle-decorated silica particles on polyamide thin  
59  
60

- 1  
2  
3 film composite membranes for antibacterial properties *J. Memb. Sci.* **499** 80–91  
4  
5 [9] Rai M, Yadav A and Gade A 2009 Silver nanoparticles as a new generation of  
6  
7 antimicrobials *Biotechnol. Adv.* **27** 76–83  
8  
9  
10 [10] Li B, Yu S, Hwang J Y and Shi S 2002 No Title *J. Miner. Mater. Charact. Eng* **1** 61–8  
11  
12 [11] Mokhtar A, Medjhouda Z A K, Djelad A, Boudia A, Bengueddach A and Sassi M  
13  
14 2017 Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate  
15  
16 magadiite material *Chem. Pap.*  
17  
18  
19 [12] Cao G F, Sun Y, Chen J G, Song L P, Jiang J Q, Liu Z T and Liu Z W 2014 Sutures  
20  
21 modified by silver-loaded montmorillonite with antibacterial properties *Appl. Clay Sci.*  
22  
23 **93–94** 102–6  
24  
25  
26 [13] Magana S M, Quintana P, Aguilar D H, Toledo J A, Angeles-Chavez C, Cortes M A,  
27  
28 Leon L, Freile-Pelegrin Y, Lopez T and Sanchez R M T 2008 Antibacterial activity of  
29  
30 montmorillonites modified with silver *J. Mol. Catal. A Chem.* **281** 192–9  
31  
32  
33 [14] Moura A O and Prado A G S 2009 Effect of thermal dehydration and rehydration on  
34  
35 Na-magadiite structure *J. Colloid Interface Sci.* **330** 392–8  
36  
37  
38 [15] Zhang X, Liu H, Xing H, Li H, Hu H, Li A and Yao H 2017 Improved sodium  
39  
40 adsorption by modified kaolinite at high temperature using intercalation-exfoliation  
41  
42 method *Fuel* **191** 198–203  
43  
44  
45 [16] Borowski M, Kovalev O and Gies H 2008 Structural characterization of the hydrous  
46  
47 layer silicate Na-RUB-18,  $\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_{32}\text{H}_2\text{O}$  and derivatives with XPD-, NPD-  
48  
49 , and SS NMR experiments *Microporous Mesoporous Mater.* **107** 71–80  
50  
51  
52 [17] Marme F, Coudurier G and Vedrine J C 1998 Acid-type catalytic properties of  
53  
54 heteropolyacid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  supported on various porous silica-based materials  
55  
56 *Microporous Mesoporous Mater.* **22** 151–63  
57  
58 [18] Oliveira M E R, da Silva Filho E C, Filho J M, Ferreira S S, Oliveira A C and Campos  
59  
60

- 1  
2  
3 A F 2015 Catalytic performance of kenyaite and magadiite lamellar silicates for the  
4 production of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters *Chem. Eng. J.* **263** 257–67
- 5  
6  
7  
8 [19] Heinrich Thiesen P, Beneke K and Lagaly G 2002 Silylation of a crystalline silicic  
9 acid: an MAS NMR and porosity study *J. Mater. Chem.* **12** 3010–5
- 10  
11  
12 [20] Ruiz V S O, Petrucelli G C and Airoidi C 2006 Inorganic–organic hybrids derived  
13 from lamellar acidic kenyaite immobilizations for cation removal at the solid/liquid  
14 interface *J. Mater. Chem.* **16**, 2338–2346
- 15  
16  
17  
18 [21] Zhang F, Cheng Z, Kang L, Cui L, Liu W, Xu X, Hou G and Yang H 2015 A novel  
19 preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced stability of photocatalytic  
20 activity *RSC Adv.* **5** 32088–91
- 21  
22  
23  
24 [22] Royer B, Cardoso N F, Cardoso N F, Lima E C, Lima E C, Ruiz V S O, Ruiz V S O,  
25 Macedo T R, Macedo T R and Airoidi C 2009 Organofunctionalized kenyaite for dye  
26 removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **336** 398–405
- 27  
28  
29  
30 [23] Shameli K, Ahmad M Bin, Al-Mulla E A J, Shabanzadeh P and Bagheri S 2015  
31 Antibacterial effect of silver nanoparticles on talc composites *Res. Chem. Intermed.* **41**  
32 251–63
- 33  
34  
35  
36 [24] Choque V, Homs N, Cicha-Szot R and de la Piscina P R 2009 Study of ruthenium  
37 supported on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> as catalysts for the partial oxidation of  
38 methane *Catal. Today* **142** 308–13
- 39  
40  
41  
42 [25] Huang H and Yang Y 2008 Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay  
43 suspensions *Compos. Sci. Technol.* **68** 2948–53
- 44  
45  
46  
47 [26] Bujdosó T, Hornok V and Dekány I 2011 Thin films of layered double hydroxide and  
48 silver-doped polystyrene particles *Appl. Clay Sci.* **51** 241–9
- 49  
50  
51  
52 [27] Huang L, Zhao S, Wang Z, Wu J, Wang J and Wang S 2016 In situ immobilization of  
53 silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- properties of ultrafiltration membrane *J. Memb. Sci.* **499** 269–81
- [28] Shahverdi A R, Fakhimi A, Shahverdi H R and Minaian S 2007 Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **3** 168–71
- [29] Saengmee-anupharb S, Sriksirin T, Thaweboon B, Thaweboon S, Amornsakchai T, Dechkunakorn S and Suddhasthira T 2013 Antimicrobial effects of silver zeolite, silver zirconium phosphate silicate and silver zirconium phosphate against oral microorganisms *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **3** 47–52
- [30] Kim J S, Kuk E, Yu K N, Kim J H, Park S J, Lee H J, Kim S H, Park Y K, Park Y H, Hwang C Y, Kim Y K, Lee Y S, Jeong D H and Cho M H 2007 Antimicrobial effects of silver nanoparticles *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **3** 95–101
- [31] Hu C and Xia M 2005 Antibacterial effect of copper-bearing montmorillonite on aquacultural pathogenic bacteria and its mechanism *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ J. Chinese Ceram. Soc.* **33**
- [32] Azam A, Ahmed A S, Oves M, Khan M S, Habib S S and Memic A 2012 Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: A comparative study *Int. J. Nanomedicine* **7** 6003–9
- [33] Chatterjee A K, Chakraborty R and Basu T 2014 Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles *Nanotechnology* **25**
- [34] Akhavan O and Ghaderi E 2010 Surface & Coatings Technology Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts *Surf. Coat. Technol.* **205** 219–23
- [35] Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus N H M, Ann L C, Bakhori S K M, Hasan H and Mohamad D 2015 Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and

1  
2  
3 toxicity mechanism *Nano-Micro Lett.* **7** 219–42  
4

5 [36] Kavitha T, Gopalan A I, Lee K P and Park S Y 2012 Glucose sensing, photocatalytic  
6 and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids *Carbon N. Y.* **50**  
7  
8 2994–3000  
9  
10

11  
12 [37] Pal S, Tak Y K and Song J M 2015 Does the antibacterial activity of silver  
13 nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative  
14 bacterium *Escherichia coli* *J. Biol. Chem.* **290** 1712–20  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Accepted Manuscript

*Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material*

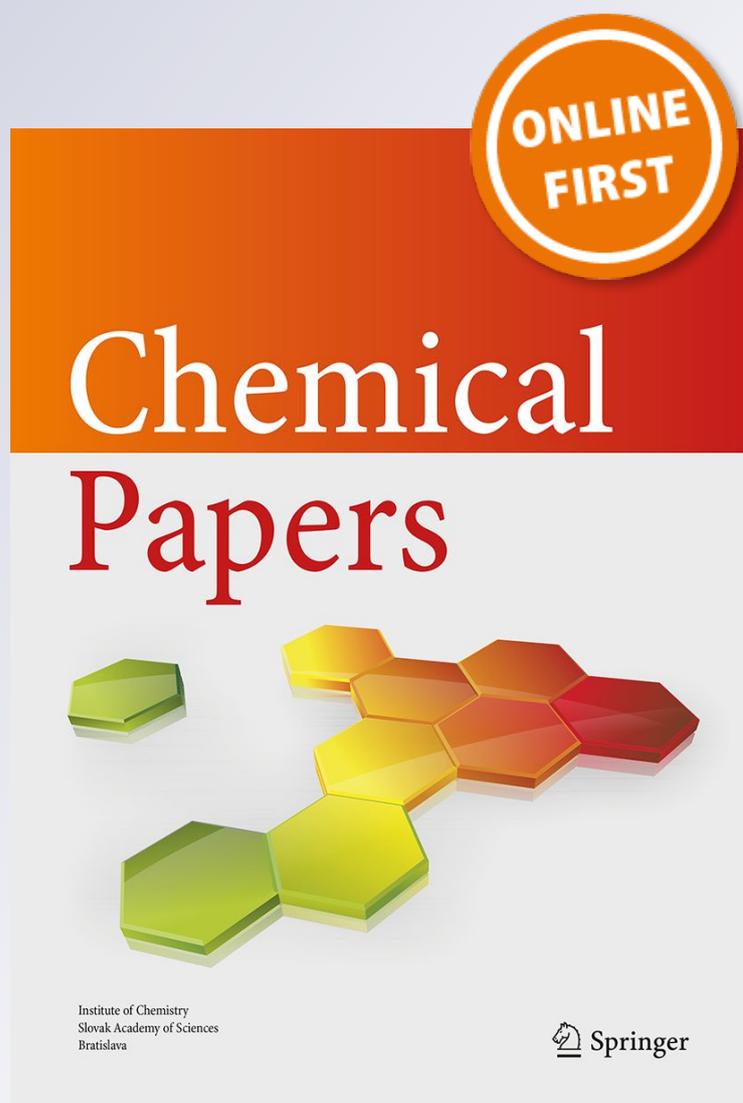
**Adel Mokhtar, Zohra Aouali Kebir Medjhouda, Amal Djelad, Abdelkader Boudia, Abdelkader Bengueddach & Mohamed Sassi**

**Chemical Papers**

ISSN 2585-7290

Chem. Pap.

DOI 10.1007/s11696-017-0255-z



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material

Adel Mokhtar<sup>1</sup> · Zohra Aouali Kebir Medjhoua<sup>1</sup> · Amal Djelad<sup>1</sup> ·  
Abdelkader Boudia<sup>1</sup> · Abdelkader Bengueddach<sup>1</sup> · Mohamed Sassi<sup>1</sup>

Received: 30 March 2017 / Accepted: 20 July 2017  
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2017

**Abstract** In this work, the ion-exchange reaction of the sodium silicate Na-magadiite with cupric ions was studied and the mode of interaction of the intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  ions with silicate sheet was investigated. To do this, Na-magadiite was first synthesized using a hydrothermal method and characterized. It is then used to prepare Cu-exchanged magadiite materials with different copper contents by an ion-exchange reaction. The solids obtained were characterized by chemical and thermogravimetric analyses, powder X-ray diffraction, UV–Visible diffuse reflectance and Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that magadiite has a high affinity to copper ions and that the experimental exchange rate can be easily predicted. They show also that the intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  ions are non-hydrated and are in direct interactions with the terminal interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups, to which they are also probably strongly linked. Furthermore, the interlayer copper oxide species phase formed are in form of small particles homogeneously dispersed. Finally, the introduction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions into the interlayer space does not substantially affect the structure of the Cu-exchanged materials but rather tends to stabilize it by increasing the decomposition temperature of the silanol groups.

**Keywords** Ion exchange · Copper · Magadiite · Layered silicate · Structure

✉ Adel Mokhtar  
mokhtar.adel@edu.univ-oran1.dz;  
mokhtar.adel80@yahoo.com

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran1 "Ahmed Ben Bella", El-Menaouer, B.P 1524, 31000 Oran, Algeria

## Introduction

Intercalation reaction has been attracted attention for various reasons. They provide paths for the synthesis hybrid materials with a wide range of chemical compositions and low dimensional nanostructures (Geist et al. 2015; Li et al. 2016; Macedo et al. 2007). The reactions of intercalation can also be applied to the trapping of toxic and/or noble materials from different environments (Benkhatou et al. 2016; Ghazi et al. 2015; Zhang et al. 2003) and has been useful in the synthesis of various porous materials (Sun et al. 2014).

Magadiite, (ideal formula  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Eugster 1967; Huang et al. 1999; Schwieger et al. 1985), is a natural crystalline hydrated sodium silicate discovered by Eugster in lake Magadii (Kenya) (Eugster 1967). The exact structure of magadiite is unknown because of the small dimensions of single crystals of natural and synthetic magadiite (Brenn et al. 1999; Eypert-Blaison et al. 2002b). Still, it is clear that Na-magadiite is a charged layered structure in which solid layers are formed by the arrangement of silicon tetrahedra ( $\text{SiO}_4$ ) that contain terminal oxygen atoms,  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ , neutralized by interlayer  $\text{Na}^+$  ions, and silanol groups ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) (Brandt et al. 1988). Consequently, most of the structural information was using techniques such as solid-state NMR and powder X-ray diffraction. Several models has been proposed for the structure of these material, most of which are based on the results of  $^{29}\text{Si}$  NMR studies (Almond et al. 1997; Komori et al. 2000; Schwieger et al. 1985). The magadiite can be easily synthesized by hydrothermal treatment of a dispersion of silica and sodium hydroxide in water (Fletcher and Bibby 1987; Sassi et al. 2005; Wang et al. 2006). The interlamellar distance of Na-magadiite (1.56 nm) evolves with water

content, thus revealing a swelling character (Eypert-Blaison et al. 2002a), the negative charge also the layer charge density is relatively high ( $\sim 220$  meq/100 g magadiite) have been fruitfully exploited in developing organic–inorganic materials (Auerbach et al. 2004). It is well known that the layers of Na-magadiite can be expanded by appropriate treatment by intercalation of guest species in the interlayer spacing by ions exchange or interlamellar grafting. Despite this, much attention has been paid to magadiite due to the presence of sodium ions, water molecules and silanol groups in its interlayer space. Several derivative compounds of magadiite have been prepared through intercalation, interlayer grafting, silylation and pillaring reactions (Isoda et al. 2000; Kwon et al. 2000; Miyamoto et al. 2001; Ogawa et al. 1998; Wang et al. 2016, 2017). These materials are of industrial interest and are used as adsorbents (Benkhatou et al. 2016; Lim et al. 2017; Nunes et al. 2011), catalysts and luminescent materials (Chen and Yu 2013; Chen et al. 2013, 2014; Kim et al. 2012a, b; Paz et al. 2016). Magadiite has also been used as a precursor in the synthesis of microporous and mesoporous materials (Ágnes et al. 1999; Selvam and Schwieger 2002; Zones 1989). These properties make the magadiite materials useful for possible development in various kinds of studies.

Many papers reported the ion-exchange reaction of the layered sodium silicate magadiite with several cations such as  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  (Chen et al. 2014; Mizukami et al. 2002; Murakami et al. 2006; Ogawa and Takahashi 2007; Ozawa et al. 2007, 2009; Schwieger et al. 2004b; Selvam et al. 2014; Wang et al. 2016). However, none of these previous studies described the state of the exchanged cations in the interlayer space of magadiite and their interactions with the silicate sheet. Thus, detailed studies concerning the exchange reaction behavior of layered silicate materials with metal ions are necessary to understand more about their properties and their behavior when used as an initial source for preparing other materials. In this context, the present work reports the detailed ion-exchange reaction of Na-magadiite with copper(II) ions. To do, the layered sodium silicate Na-magadiite was first synthesized and the characterized. It is then used as a starting material to prepare copper-exchanged magadiite materials,  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$ , by using a simple ion-exchange reaction. All the prepared materials were characterized by chemical and thermal analyses, X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning and transmission electron microscopy (SEM and MET) analyses, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Diffuse Reflectance UV–Visible (DRUV) analyses.

## Materials and methods

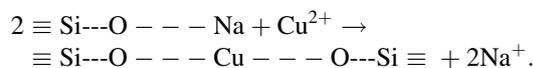
### Materials

Silica Ludox AS-40 from Aldrich, sodium hydroxide from Fluka, copper nitrate hexahydrate from Aldrich and deionized water were used.

### Preparation of Na-magadiite and Cu-exchanged magadiite materials ( $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$ )

Na-magadiite was synthesized following the procedure described in the literature (Feng and Balkus 2003; Fletcher and Bibby 1987; Wang et al. 2006). A mixture of silica Ludox AS-40, and hydrous sodium hydroxide, with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 9:3:162$ , was stirred for 3 h at room temperature. The gel obtained was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave and maintained at  $150^\circ\text{C}$  during 48 h under autogenous pressure. The solid obtained was washed several time with deionized water to remove excess of NaOH until  $\text{pH} = 9.0\text{--}11$  and then dried in air at  $70^\circ\text{C}$  during 48 h.

The preparation of  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$  materials was carried out by ion-exchange method as follows: 1.5 g of the as-synthesized Na-magadiite was suspended in deionized water and stirred for 30 min. Then, a copper solution prepared by dissolving the required amount of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in deionized water was added. The reaction mixture obtained was vigorously stirred for 48 h at a temperature of  $30^\circ\text{C}$ . To avoid undesirable proton exchange, solutions were stabilized at  $\text{pH} = 5.6$ . All exchange reaction were repeated two times. The resulting  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$  samples were recovered by filtration, and then dried a temperature of  $70^\circ\text{C}$  for 24 h. Five Cu-exchanged magadiite samples with different copper contents were obtained using solutions with different copper nitrate concentrations. Indeed, We used the mass ratios of  $\text{Cu}^{2+}$  to the  $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  unit of magadiite  $\text{Cu}^{2+}/\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  equal 1:10, 1:1.25, 1:2, 1:3.30, and 1:1, to obtain theoretical copper exchange rates of 10, 30, 50, 80, and 100%, respectively. After ion-exchange reaction, the x value in  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$  materials should be between 0 and 1. Indeed, during the exchange reaction, each two outgoing sodium ions are replaced by one copper ion as described by the following equation:



The theoretical cation exchange capacity, CEC, of Na-magadiite was calculated from Eq. (1) (Meunier 2005),

$$\text{CEC} = (1000 \times e_s) \times \left( \frac{100}{W \text{ molecule}} \right), \quad (1)$$

where  $e_s$  is the negative charge on the surface,  $W$  the molar weight of magadiite unit cell.

The determined cation exchange capacity (CEC) of 221.51/100 g is in good agreement with those reported in literature (Auerbach et al. 2004).

## Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded in the  $2\theta$  range of  $2\text{--}70^\circ$  at a scan rate  $2^\circ/\text{min}$ , on a Philips diffractometer model PW 1830, with Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation operated at a tube voltage of 40 kV and a tube current of 30 mA. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded between 400 and  $4000 \text{ cm}^{-1}$  on a JASCO 4100 spectrometer. The energy dispersive X-ray analysis (EDX) jointed to a Philips XL 30 scanning electron microscope was used to calculate the copper content of Cu-exchanged magadiite materials. Thermal analysis (TG–DTA) was performed in air using a Start Pyris DTA-TGA analyzer. All the samples were heated to  $1000^\circ\text{C}$  at heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Ultraviolet visible diffuse reflectance (UV–Vis DR) spectroscopy were recorded on a Specord 210 Analytik Jena spectrometer with a holmium oxide filter. The morphological features of samples were investigated using a PHILIPS XL30 scanning electron microscope. Transmission electron microscopy was performed with a Topcon EM200B, equipped with a lanthanum hexaboride transmitting cathode (LaB6), allowing a resolution of 0.17 nm and operating with an acceleration tension of 200 kV.

## Results and discussion

### Chemical analysis

The chemical composition and the corresponding chemical formulas of Na-magadiite and  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  materials are displayed in Table 1. The latter are

determined by combining EDX-TG analysis, thermogravimetric analysis and charge-balance principle.

The calculated chemical formula of Na-magadiite,  $\text{Na}_{2.06}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 8.83\text{H}_2\text{O}$ , is in good agreement with the idealized formula of  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  proposed by several authors (Eugster 1967; Huang et al. 1999; Schwieger et al. 1985).

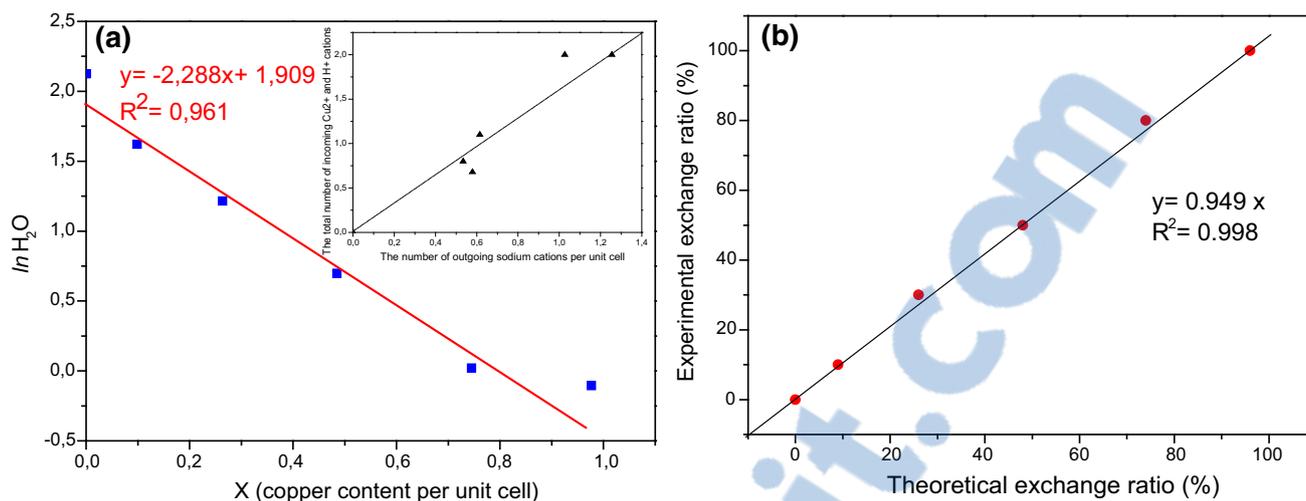
As shown in Table 1, determining the chemical formulae confirms the presence of copper in  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  samples ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) and shows that all these materials retain the structure of the starting Na-magadiite silicate layer,  $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ , after ion-exchange reactions, suggesting that the layered structure is preserved. The calculated chemical formulas also show that the amount of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed in these layered silicate materials decreases as the copper exchange rate increases. This behavior can be explained by the replacement of large tetrahydrate sodium cations with small unhydrated cupric cations. To understand more, the graph giving the variation of  $\ln(\text{H}_2\text{O})$  vs.  $x$  (where  $\text{nH}_2\text{O}$  and  $x$  are the water and copper per unit cell contents, respectively) is plotted (Fig. 1a). It shows a linear regression with a very good correlation (determination coefficient  $R^2 = 0.961$ ). It follows that exchange with copper leads to an exponential reduction in the number of the interlayer water molecules, which means that the intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  cations are non-hydrated, and consequently they are in direct interactions with the terminal interlayer  $\equiv\text{Si-O}^-$  groups, to which they are also probably strongly linked.

The study of the variation of the number of outgoing sodium cations as a function of the total number of incoming  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{H}^+$  cations can also give valuable information concerning the affinity of magadiite towards each of these cations. Indeed, if the curve giving this variation is linear, magadiite has a comparable affinity to these three cations. If the curve has a concavity with respect to the median line, magadiite has a great affinity for the incoming cations. However, if the curve is convex, magadiite has an affinity for the outgoing cations. As shown in the figure inside, the curve showing this variation

**Table 1** Chemical composition and chemical formulas of Na-magadiite and Cu-magadiite exchanged materials

Theoretical exchange rate (%)	Chemical analyses (wt%)				TG weight loss (%) <sup>a</sup>	Chemical formulas
	O (%)	Si (%)	Cu (%)	Na (%)		
10	51.43	42.54	0.68	3.30	9.52	$\text{H}_{0.48}\text{Cu}_{0.099}\text{Na}_{1.32}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5.06\text{H}_2\text{O}$
30	50.50	41.25	1.76	2.90	6.31	$\text{H}_{0.27}\text{Cu}_{0.264}\text{Na}_{1.20}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.37\text{H}_2\text{O}$
50	52.30	39.55	3.10	2.10	3.83	$\text{H}_{0.13}\text{Cu}_{0.485}\text{Na}_{0.90}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$
80	50.80	41.30	4.97	–	1.86	$\text{H}_{0.51}\text{Cu}_{0.745}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 1.02\text{H}_2\text{O}$
100	50.89	37.74	5.94	–	1.09	$\text{H}_{0.05}\text{Cu}_{0.977}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$
Na-mag	50.58	42.30	–	5.10	15.1	$\text{Na}_{2.06}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 8.83\text{H}_2\text{O}$

<sup>a</sup> According to TG results



**Fig. 1** **a** Filled square the variation of  $\ln(\text{H}_2\text{O})$  vs.  $x$  (where  $n\text{H}_2\text{O}$  and  $x$  are the water and copper per unit cell contents). *Insert* filled triangle the variation of the number of outgoing sodium cations as a

function of the total number of incoming  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{H}^+$  cations. **b** Filled circle correlation between experimental exchange ratio and theoretical exchange ratio

is concave and consequently the magadiite has a great affinity towards the  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{H}^+$  cations. From the determined chemical formulas of Table 1, it appears that the number of  $\text{H}^+$  ions decreases as the number of copper ions increases, which means that magadiite has a much higher affinity for copper ions. The latter are probably strongly bound to the silicate layer.

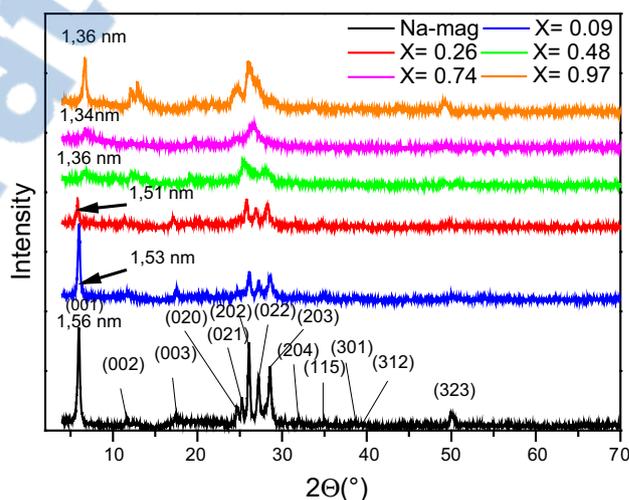
Otherwise, the plot of the experimental copper unit cell content vs. the predicted theoretical one displayed in Fig. 1b shows a linear variation, with a very good correlation (determination coefficient  $R^2 = 0.998$ ). This result means that  $\text{Cu}^{2+}$  ions can be easily intercalated in the interlayer space of magadiite and the experimental exchange rate easily predicted.

### X-ray diffraction (XRD) analysis

The powder XRD patterns of  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  samples ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) are shown in Fig. 2, together with that of original Na-magadiite.

The powder XRD pattern of Na-magadiite showed all the reflections (001) corresponding to the basal spacing,  $d_{001}$ , of 1.56 nm, in good agreement with the literature (Brindley 1969; Schwieger et al. 2004a). The material is highly crystalline and no impurities were detected.

The basal spacing for the Cu-exchange magadiite  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ), corresponding to the (001) reflection, decreased gradually from 1.56 nm for Na-magadiite to 1.36 nm for  $\text{Cu}_{0.97}\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  material. Referring to the water contents of each exchanged magadiite material (Table 1), this decrease is in good agreement with the literature (Eypert-Blaison et al. 2002a??), in which the interlayer



**Fig. 2** Powder XRD patterns of Na-magadiite and  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ )

distance in magadiite is shown to be dependent on the number of water molecules (the  $n$  value). This behavior is probably due to the gradual exchange of large hydrated sodium ions by unhydrated small copper ions as the exchange rate increases. Elsewhere, for  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials with low and intermediate copper contents ( $x = 0.09, 0.26, 0.48$ ), the  $d_{001}$  line becomes wider and less intense as exchange rate increases, indicating the presence in the interlayer space of both sodium and copper ions. Similar results are observed in the literature (Mizukami et al. 2002). For samples with high copper contents ( $x = 0.74$  and  $0.97$ ), the  $d_{001}$  line becomes narrow and intense indicating that copper is more homogeneously distributed in the magadiite solid matrix. This results were confirmed by the behavior of the full width at half

**Table 2** XRD analysis results of Na-magadiite, and  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ )

Theoretical exchange rate (%)	Copper(II) unit cell content (X)	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (nm)	$d_{001}$ intensity (counts)	FWHM (°)
10	0.09	5.738	1.538	990	0.394
30	0.26	5.821	1.517	560	0.394
50	0.48	6.449	1.369	273	0.157
80	0.74	6.587	1.340	330	0.172
100	0.97	6.478	1.340	885	0.197
Na-mag	–	5.644	1.565	1651	0.213

maximum (FWHM) as mentioned in (Table 2) which decreases for samples having lower or intermediate copper content and then increases for samples with high copper content, indicating that copper is more homogeneously distributed in the magadiite solid matrix as the copper exchange rate increases.

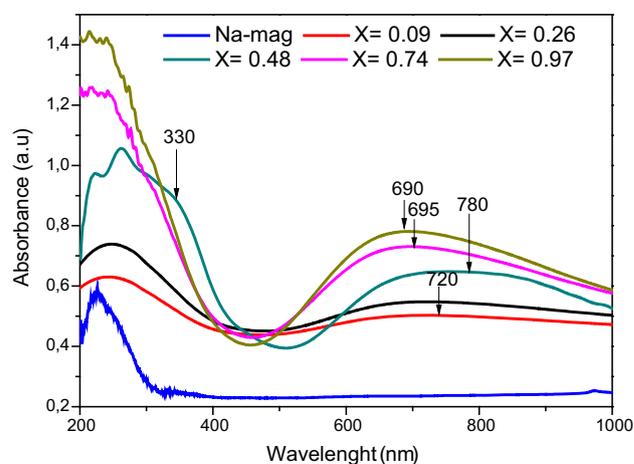
All samples show the presence of the characteristic peaks of layer silicate magadiite at  $(2\theta) = 5.66^\circ$  (001),  $11.35^\circ$  (002),  $17.01^\circ$  (003),  $24.51^\circ$  (020),  $25.16^\circ$  (021),  $25.92^\circ$  (202),  $27.06^\circ$  (022) and  $28.43^\circ$  (203) confirming that their structures are preserved after ion-exchange reaction with copper (II) nitrate. In addition, the FWHM of the  $d_{001}$  has decreased by a slight way from a theoretical exchange ratio at  $x = 0.48$  of samples Cu-magadiite material Table 1. This could be interpreted by a slight decrease in the ordered nature of magadiite through the exchange of copper in the layered silicate, which confirmed by the decreasing in the intensity of the reflections (00 l) corresponding to the basal spacing,  $d_{001}$ . However, despite the exchange by this transition element of the structure of magadiite was preserved.

### UV–Visible diffuse reflectance (UV–Vis DR) spectroscopy analysis

The UV–Vis DR spectra of the starting Na-magadiite and the Cu-exchanged magadiite  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) are shown in the Fig. 3 and were recorded in order to understand the nature of coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  ions present in the inter-layer space and their interaction with the silicate layer.

The starting Na-magadiite material displays a large absorption at 200 nm with a shoulder at about 225 nm which are attributed to silica wavelength region (Chen and Yu 2013; Chen et al. 2014). All the Cu-exchanged magadiite materials show two absorption bands in UV–Vis DR spectral region between 200 and 1000 nm. The intensity of both these two bands increases with increasing the copper content in the studied samples confirming the presence of copper ions.

The first band observed between 220 and 260 nm can be attributed to a charge transfer (CT)  $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  transitions of

**Fig. 3** UV–Vis DR spectra of Na-magadiite and  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ )

isolated  $\text{Cu}^{2+}$  ions in coordination with lattice oxygen, due to interaction of the copper cations with oxygen ions ( $\text{Si-O}^-$ ) of the silicate layer and probably also with oxygen atoms of water molecules of magadiite structure. The location of this band is function of copper content of the sample. Indeed, when  $x$  value present in  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  increases from 0.09 to 0.26 the absorption band shifted towards high wavelengths due probably to the formation of copper aggregates species (Ismagilov et al. 2004; Iznaga et al. 2007; Velu et al. 2002). This behavior is confirmed by the apparition of an additional absorption band centered around 330 nm in the UV–Vis DR spectrum of  $\text{H}_{0.13}\text{Cu}_{0.48}\text{Na}_{0.90}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$  sample ( $x = 0.48$ ) which is attributed to the formation of Cu cluster in form of single-O-bridged copper pairs or to double-O-bridged copper pairs (Groothaert et al. 2003; Ismagilov et al. 2004; Jalil et al. 2013; Pralraud et al. 1998; Velu et al. 2002). This result indicates that exchange with  $\text{Cu}^{2+}$  ions is not homogenous in the samples with intermediate copper contents. When  $x$  value present in  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  increased from 0.48 to 0.97, a blue-shift is observed. The explanation of this phenomenon that the high amount of  $\text{Cu}^{2+}$  exchanged leads to disaggregation of Cu cluster, which in turn led to the formation of highly dispersed  $\text{Cu}^{2+}$

species. Similar behaviors were observed in the literature (Ding and Frost 2004; Jalil et al. 2013; Velu et al. 2002). This result indicates that for samples with high exchange rates, copper ions are homogeneously distributed in the magadiite structure in very good agreement with XRD analysis.

The second band broader and less intense observed in the UV–Vis DR spectral region between 680 and 800 nm is attributed to  $d-d$  transition of  $\text{Cu}^{2+}$ . According to the literature, a  $d-d$  transition band at 750–800 nm is assigned to the  $\text{Cu}^{2+}$  in a perfect octahedral coordination, a blue shift of this band to 600–750 nm is due to the  $\text{Cu}^{2+}$  in distorted octahedral (nearly square planar) configuration (Ismagilov et al. 2004; Iznaga et al. 2007; Velu et al. 2001). From Fig. 3, it appears clearly that for samples with low copper content ( $x = 0.09$  and  $0.26$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  is in strong distorted octahedral configuration probably a nearly square planar configuration. When  $x$  increases to  $0.48$ , a large absorption band between 600 and 900 nm is observed suggesting the presence of two  $\text{Cu}^{2+}$  species: (i)  $\text{Cu}^{2+}$  in strong distorted configuration and (ii)  $\text{Cu}^{2+}$  in perfect octahedral configuration (Ding and Frost 2004; Praliaud et al. 1998). For samples with high copper content ( $x = 0.74$  and  $0.97$ ) a blue shift is observed. This decrease towards the lower wavelength indicates the formation of Cu species in very strong octahedral configuration probably square planar.

### Thermogravimetric (TG) analysis

The thermogravimetric analysis was used to study the thermal decomposition behavior of Na-magadiite and the corresponding  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ). It was also used in the determination of the molecular unit cell formula for all studied materials (Table 1). The TG curve of Na-Magadiite showed two distinct stages of thermal degradation. The first stage between 25 and 191 °C is assigned to interlayer water loss (Balek et al. 1999; Dailey and Pinnavaia 1992a, b; Moura and Prado 2009; Schwieger et al. 2004b; Wang and Pinnavaia 2003). The second stage, observed above 200 °C is attributed to silanol condensation to siloxanes (Balek et al. 1999; Bray and Redfern 1999; Dailey and Pinnavaia 1992b; Thiesen et al. 2002).

From Fig. 4, all the Cu-exchanged samples display a first mass loss below 200 °C assigned to the departure of physisorbed and interlayer water molecules. The TG weight mass loss decreases with increasing the copper content in the sample which suggests a gradual dehydration of the material. With the exception of the sample having the lowest copper content ( $x = 0.09$ ), which has a thermal profile similar to that of the starting Na-magadiite material and for which the condensation of the silanol groups takes

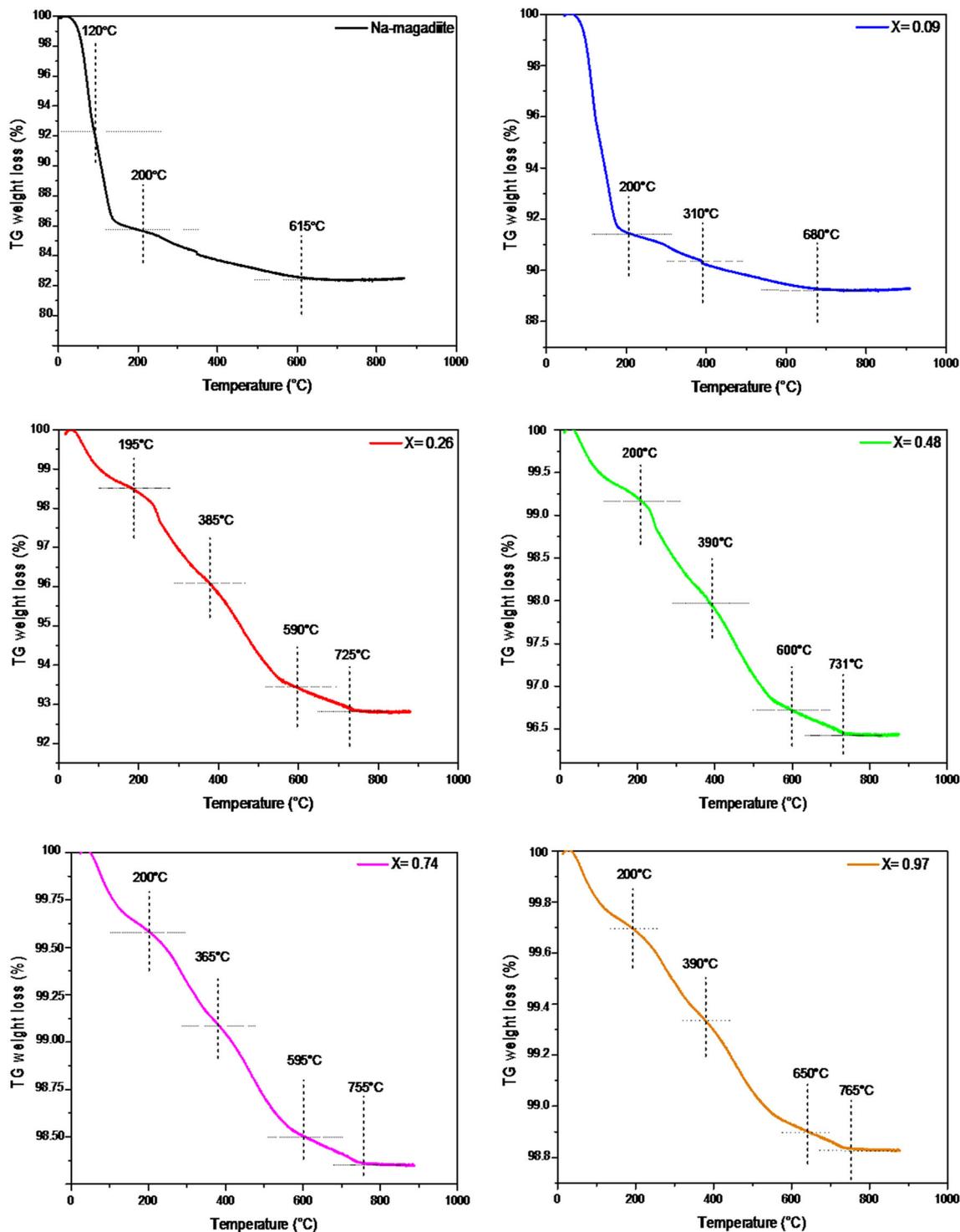
place in a single step between 250 and 600 °C, for all other samples (intermediates and high copper content), the departure of the structural water occurs in at least three distinct stages. This can be explained by the presence in the interlayer space of these materials of at least two cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions) in different environments. The TG weight loss corresponding to the silanols condensation shifts gradually to the high decomposition temperatures with increasing copper content of the sample. This result proves that the copper ions are strongly linked to the interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups of the silicate layer. It results from this strong interaction of  $\text{Cu}^{2+}$  cations with the silicate sheet, the prevention and the retardation of the condensation of the silanol groups and consequently the stabilization of the magadiite structure.

### Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis

The FTIR spectra of  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) are presented in Fig. 5, together with that of the original magadiite for comparison.

The FTIR spectrum of Na-magadiite shows the presence of all the vibration bands characteristic of such a material in accordance with the literature (Chen et al. 2014; Huang et al. 1999; Nunes et al. 2011). The vibration bands of Na-magadiite can be divided into two regions. The first one between  $4000 \text{ cm}^{-1}$  and  $1600 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibration of interlayer water molecules and the second one below  $1600 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibration of the silicate layer. The medium band at  $1230 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the vibration of the five membered ring groups characteristic of this material. The very strong band at  $1100 \text{ cm}^{-1}$  with a shoulder at  $1130 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the vibration of interlayer  $\text{Si}-\text{O}^-$  groups. The bands observed between  $700 \text{ cm}^{-1}$  and  $470 \text{ cm}^{-1}$  are attributed to the symmetric stretching vibration of the  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  groups. The narrow absorption band at  $3662 \text{ cm}^{-1}$  is due to the presence of isolated silanol groups,  $\text{Si}-\text{OH}$ . The very broad absorption band centered at  $3435 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the vibrations of OH groups involved in strong interlayer hydrogen bonds,  $\text{Si}-\text{OH}-\text{O}$ , as well as to the interlayer water molecules. Finally, the absorption band observed at  $1620 \text{ cm}^{-1}$  is due to the binding vibration of physisorbed water molecules.

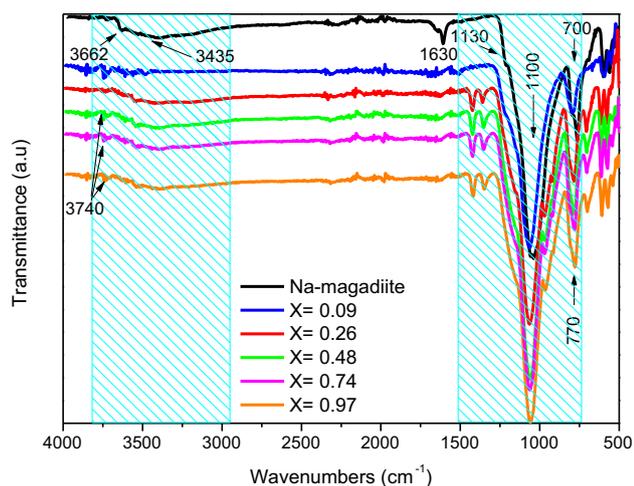
The FTIR spectra of Cu-exchange magadiite  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \text{ nH}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) presented in Fig. 5 show the presence of all the vibration bands of the starting Na-magadiite. This result indicates that intercalation of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the interlayer space of the magadiite did not markedly affect the structure of the silicate layer, suggesting that the layered framework



**Fig. 4** TG curves of Na-magadiite and the resultants Cu-exchanged magadiite samples  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ )

structure was preserved. However, as the copper exchange rate increases, the band at  $1110\text{ cm}^{-1}$  attributed to the interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups shifts gradually to the higher wavelength. These results can be explained by the gradual replacement of sodium ions by copper ions suggesting the

presence, at intermediates exchange rates, of both  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  species in the interlayer space of the corresponding samples, in very good agreement with X-ray diffraction and chemical analyses. Furthermore, this shift to higher wavelength indicated that the exchanged copper ions

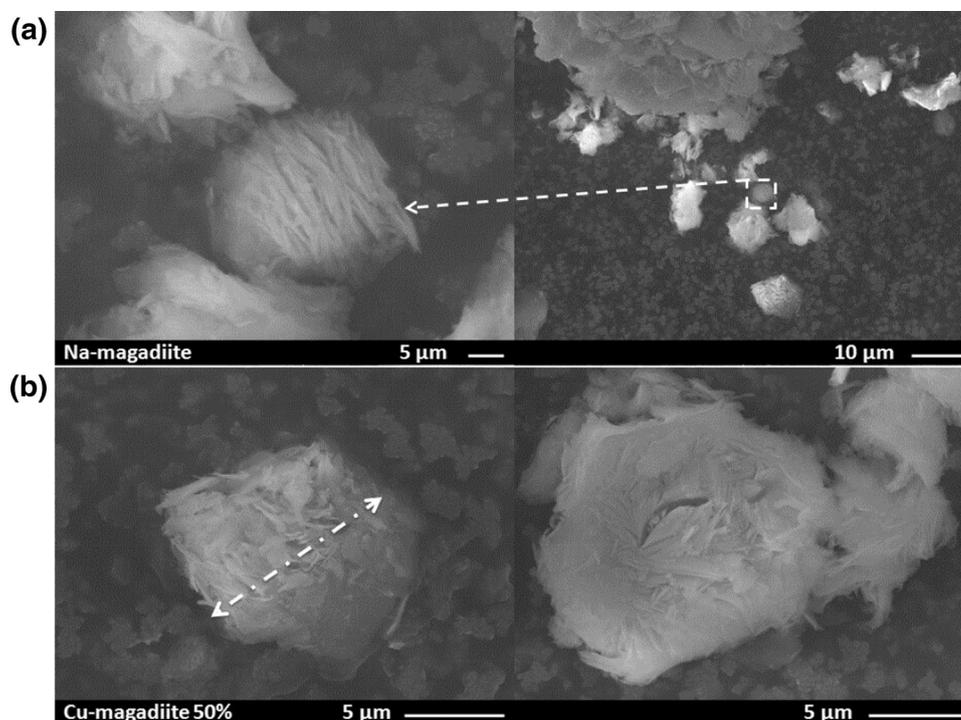


**Fig. 5** IR spectra of Na-magadiite and  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ )

interact more strongly with interlayer  $\text{Si-O}^-$  in good agreement with previous analyses. Similar features are observed in the literature works (Chen et al. 2014). (Chen and Yu 2013; Chen et al. 2014).

The intensity of the very broad band at  $3435 \text{ cm}^{-1}$  assigned to the O-H groups of interlayer water molecules decreases gradually and then disappears when the copper exchange rate increases. This result confirms that the introduction of copper ions into the interlayer space leads to a gradual dehydration of the Cu-exchanged materials meaning also that these cations are non-hydrated.

**Fig. 6** SEM micrographs of **a** Na-magadiite and **b**  $\text{H}_{0.13}\text{Cu}_{0.48}\text{Na}_{0.90}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$  material



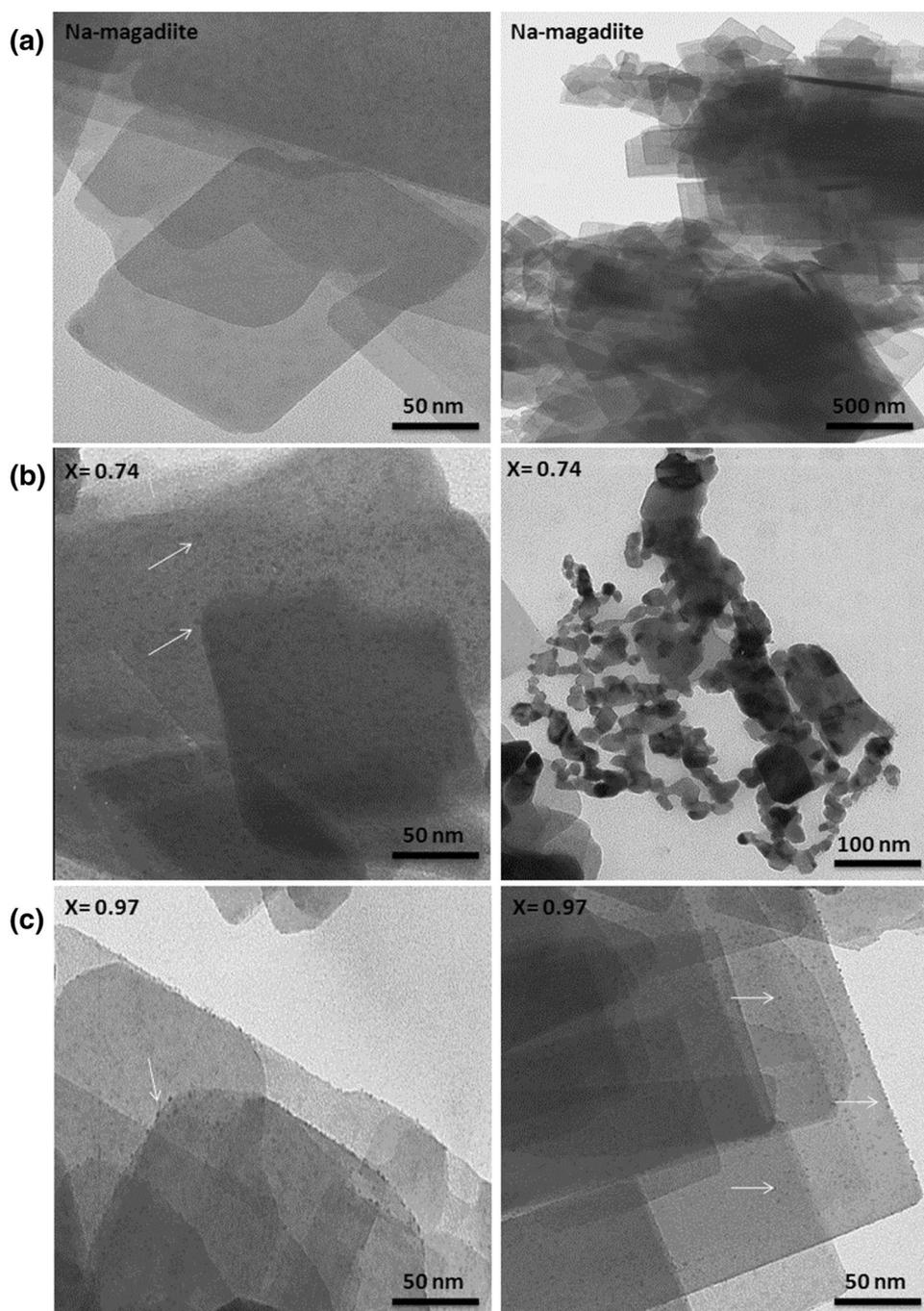
### Scanning electron microscopy (SEM) analysis

Figure 6 displays the crystal morphology of the as-synthesized Na-magadiite sample and the Cu-magadiite sample with intermediate exchange rate ( $x = 0.48$ ). The as-synthesized Na-magadiite sample has the typical rosette morphology with open aggregation of plates of around  $\sim 11 \mu\text{m}$  (Fig. 6a) (Feng and Balkus 2003; Wang et al. 2006, 2017). The product is crystalline and no impurities are detected. As shown in Fig. 6b, the SEM micrographs of the Cu-exchanged sample,  $\text{H}_{0.13}\text{Cu}_{0.48}\text{Na}_{0.90}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$ , show that the layered structure is preserved after ion-exchange reactions, confirming the results obtained by the previous characterization methods.

### Transmission electron microscopy (TEM)

The TEM images of the as-synthesized Na-magadiite and the Cu-exchanged magadiite materials,  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.74$  and  $0.97$ ), materials are displayed in Fig. 7. The micrographs of Fig. 7a show the presence of platelet shaped particles which are characteristic of magadiite (Bi et al. 2012; Ozawa et al. 2009; Schwieger et al. 2004b). The Cu-exchanged magadiite materials Fig. 7b, c show the presence of very small nanoparticles with diameter about  $\sim 5 \text{ nm}$ , highly dispersed and homogeneously distributed in the layered solid matrix. These nanoparticles can be easily attributed to the copper oxide species phase formed by interaction of copper ions with the terminal interlayer  $\equiv\text{Si-O}^-$  groups of the

**Fig. 7** TEM images of **a** Na-magadiite and the  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.74$  (**b**) and  $0.97$  (**c**))



silicate sheet as described by UV–Vis DR analysis. Similar observations are observed in the literature (Lim et al. 2017). Both the morphology and the population of these nanoparticles are systematically dependent on the copper content of the Cu-exchanged solid. Finally, as shown in Fig. 7b, c, the Cu-exchanged material does not depict any structural damage, suggesting that the layered structure is preserved after ion-exchange reaction.

## Conclusion

In summary, a pure and well crystallized sodium silicate Na-magadiite was prepared by hydrothermal synthesis reaction. It is then used successfully to prepare Cu-exchange magadiite materials with different copper contents by ion-exchange method. The solids obtained were evaluated by several analysis techniques, allowing their

full characterization. The combination of chemical and thermogravimetric analyses helps determine the chemical formulae and consequently, the copper exchange rates of the studied samples. The results show that magadiite has a high affinity to copper ions and that the experimental exchange rate are in good agreement with the theoretical one and can be easily predicted. They show also that the exchange of copper in the interlayer space leads to a gradual decrease in the number of water molecules of hydration. This dehydration increases with the copper content of the exchanged material, suggesting that the intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  ions are non-hydrated and are in direct interactions with the terminal interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups, to which they are also probably strongly linked. This latter result is also confirmed by the TG analyzes. Indeed, the condensation of the silanol groups moves gradually towards the high decomposition temperatures when the copper content of the exchanged material increases. Thus, by their strong interaction with the silicate sheet, the intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  ions prevent the condensation of the silanol groups which stabilize more and more the structure of the copper-exchanged materials. From powder X-ray diffraction, the decrease observed in the basal spacing and the variation of its intensity with increasing copper loadings, confirmed the intercalation of copper ions into the interlayer space of magadiite and that the interlayer  $\text{Cu}^{2+}$  ions are probably non-hydrated. The XRD analysis shows also that the  $\text{Cu}^{2+}$  ions are homogeneously intercalated in the Cu-exchanged samples with high copper contents. The diffuse reflectance UV–Visible spectra show that all the Cu-exchanged samples display an absorption band between 600 nm and 750 nm assigned to the  $\text{Cu}^{2+}$  in distorted octahedral (nearly square planar) configuration, indicating also that intercalated  $\text{Cu}^{2+}$  ions are probably non-hydrated and are directly and strongly linked to the terminal interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups. This result is also confirmed by FTIR analysis where the absorption band corresponding to the vibration of the interlayer  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  groups shifts gradually towards the higher wavelength when the copper content in the Cu-exchanged solids increases. The TEM analysis confirms the presence of the very small copper oxide nanoparticles of about 5 nm in diameter homogeneously dispersed onto the layered silicate magadiite, as expected by XRD analysis and described by UV–Visible DR spectroscopy. Finally, all the characterization methods show that the crystalline structure of  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  materials ( $x = 0.09, 0.26, 0.48, 0.74$  and  $0.97$ ) was not obviously affected by introducing copper ions  $\text{Cu}^{2+}$  into the layered silicate confirming that the structure of the starting Na-magadiite material is preserved after ion-exchange reactions.

## References

- Ágnes F, Imre K, Niwa S-I, Toba M, Kiyozumi Y, Mizukami F (1999) Mesoporous materials synthesized by intercalation of silicate tubes between magadiite layers. *Appl Catal A* 176:L153–L158. doi:10.1016/s0926-860x(98)00238-5
- Almond GG, Harris RK, Franklin KR (1997) A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. *J Mater Chem* 7:681–687. doi:10.1039/a606856a
- Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK (2004) *Handbook of Layered Materials*. CRC Press, Boca Raton
- Balek V, Malek Z, Yariv S, Matuschek G (1999) Characterization of montmorillonite saturated with various cations. *J Therm Anal Calorim* 56:67–76. doi:10.1007/s10973-007-8761-9
- Benkhatou S, Djelad A, Sassi M, Boucekara M, Bengueddach A (2016) Lead (II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite. *Desalination Water Treat* 57:9383–9395. doi:10.1080/19443994.2015.1030701
- Bi Y et al (2012) Role of the Al source in the synthesis of aluminum magadiite. *Appl Clay Sci* 57:71–78. doi:10.1016/j.clay.2012.01.005
- Brandt A, Schwieger W, Bergk KH (1988) Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite, and kenyaite. *Cryst Res Technol* 23:1201–1203. doi:10.1002/crat.2170230927
- Bray H, Redfern S (1999) Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Phys Chem Miner* 26:591–600. doi:10.1007/s002690050223
- Brenn U, Schwieger W, Wuttig K (1999) Rearrangement of cationic surfactants in magadiite. *Colloid Polym Sci* 277:394–399. doi:10.1007/s003960050398
- Brindley G (1969) Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. *Am Miner* 54:1583
- Chen Y, Yu G (2013) Synthesis and optical properties of composites based on ZnS nanoparticles embedded in layered magadiite. *Clay Miner* 48:739–748. doi:10.1180/claymin.2013.048.5.06
- Chen Y, Yu G, Li F, Wei J (2013) Structure and photoluminescence of composites based on CdS enclosed in magadiite. *Clays Clay Miner* 61:26–33. doi:10.1346/ccmn.2013.0610103
- Chen Y, Yu G, Li F, Wei J (2014) Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. *Appl Clay Sci* 88:163–169. doi:10.1016/j.clay.2013.12.014
- Dailey JS, Pinnavaia TJ (1992a) Intercalative reaction of a cobalt (III) cage complex,  $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ , with magadiite, a layered sodium silicate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 13:47–61. doi:10.1007/bf01076670
- Dailey JS, Pinnavaia TJ (1992b) Silica-pillared derivatives of  $\text{H}^+$ -magadiite, a crystalline hydrated silica. *Chem Mater* 4:855–863. doi:10.1021/cm00022a022
- Ding Z, Frost RL (2004) Study of copper adsorption on montmorillonites using thermal analysis methods. *J Colloid Interface Sci* 269:296–302. doi:10.1016/j.jcis.2003.08.043
- Eugster HP (1967) Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert. *Science* 157:1177–1180. doi:10.1126/science.157.3793.1177
- Eypert-Blaison C, Michot LJ, Humbert B, Pelletier M, Villiéras Fand Jean-Baptiste d'Espinose de la caillerie (2002a) Hydration water and swelling behavior of magadiite The  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  exchanged forms. *J Phys Chem B* 106:730–742. doi:10.1021/jp012981n
- Eypert-Blaison C, Villiéras F, Michot L, Pelletier M, Humbert B, Ghanbaja J, Yvon J (2002b) Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high-resolution gas adsorption study. *Clay Miner* 37:531–542. doi:10.1180/0009855023730056

- Feng F, Balkus KJ (2003) Synthesis of kenyaite, magadiite and octosilicate using poly (ethylene glycol) as a template. *J Porous Mater* 10:5–15. doi:10.1023/A:1024078332686
- Fletcher RA, Bibby DM (1987) Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions. *Clays Clay Miner* 35:318–320. doi:10.1346/CCMN.1987.0350410
- Geist MF, Peyratout CS, Kurth DG (2015) Intercalation of nickel (II) and iron (II) metallosupramolecular polyelectrolytes in montmorillonite: nanocomposites and their electrorheological properties. *Chem Nano Mat* 1:489–496. doi:10.1002/cnma.201500065
- Ghazi A, Ghasemi E, Mahdavian M, Ramezanzadeh B, Rostami M (2015) The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating. *Corros Sci* 94:207–217. doi:10.1016/j.corsci.2015.02.007
- Groothaert MH, van Bokhoven JA, Battiston AA, Weckhuysen BM, Schoonheydt RA (2003) Bis ( $\mu$ -oxo) dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: a combined in situ XAFS, UV-Vis-Near-IR, and kinetic study. *J Am Chem Soc* 125:7629–7640. doi:10.1021/ja029684w
- Huang Y, Jiang Z, Schwieger W (1999) Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chem Mater* 11:1210–1217. doi:10.1021/cm980403m
- Ismagilov Z et al (2004) Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts. *Appl Surf Sci* 226:88–93. doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.035
- Isoda K, Kuroda K, Ogawa M (2000) Interlamellar grafting of  $\gamma$ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. *Chem Mater* 12:1702–1707. doi:10.1021/cm0000494
- Iznaga IR, Petranovskii V, Fuentes GR, Mendoza C, Aguilar AB (2007) Exchange and reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in clinoptilolite. *J Colloid Interface Sci* 316:877–886. doi:10.1016/j.jcis.2007.06.021
- Jalil A et al (2013) Tailoring the current density to enhance photocatalytic activity of CuO/HY for decolorization of malachite green. *J Electroanal Chem* 701:50–58. doi:10.1016/j.jelechem.2013.05.003
- Kim SJ, Kim MH, Seo G, Uh YS (2012a) Preparation of tantalum-pillared magadiite and its catalytic performance in Beckmann rearrangement. *Res Chem Intermed* 38:1181–1190. doi:10.1007/s11164-011-0457-x
- Kim SJ, Lee G, Ryu YK, Yu B-Y (2012b) Preparation and photoluminescent properties of Eu(III) containing M-layered silicates (M=Li, Na, K, Rb, Cs). *Res Chem Intermed* 38:1191–1202. doi:10.1007/s11164-011-0458-9
- Komori Y, Miyoshi M, Hayashi S, Sugahara Y, Kuroda K (2000) Characterization of silanol groups in protonated magadiite by  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays Clay Miner* 48:632–637. doi:10.1346/ccmn.2000.0480604
- Kwon O-Y, Shin H-S, Choi S-W (2000) Preparation of porous silica-pillared layered phase: simultaneous intercalation of amine-tetraethylorthosilicate into the  $\text{H}^+$ -magadiite and intragallery amine-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. *Chem Mater* 12:1273–1278. doi:10.1021/cm990531q
- Li S, Mao Y, Ploehn HJ (2016) Interlayer functionalization of magadiite with sulfur-containing organosilanes. *Colloids Surf A* 506:320–330. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.06.043
- Lim W, Jang J-H, Park N-Y, Paek S-M, Kim W-C, Park M (2017) Spontaneous nanoparticle formation coupled with selective adsorption in magadiite. *J Mater Chem A* 5:4144–4149. doi:10.1039/c7ta00038c
- Macedo TR, Petrucelli GC, Airoldi C (2007) Silicic acid magadiite as a host for n-alkyldiamine guest molecules and features related to the thermodynamics of intercalation. *Clays Clay Miner* 55:151–159. doi:10.1346/ccmn.2007.0550204
- Meunier A (2005b) *Clays*. Springer, Berlin, p 472
- Miyamoto N, Kawai R, Kuroda K, Ogawa M (2001) Intercalation of a cationic cyanine dye into the layer silicate magadiite. *Appl Clay Sci* 19:39–46. doi:10.1016/s0169-1317(01)00054-0
- Mizukami N, Tsujimura M, Kuroda K, Ogawa M (2002) Preparation and characterization of Eu-magadiite intercalation compounds. *Clays Clay Miner* 50:799–806. doi:10.1346/000986002762090335
- Moura AO, Prado AG (2009) Effect of thermal dehydration and rehydration on Na-magadiite structure. *J Colloid Interface Sci* 330:392–398. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.032
- Murakami Y, Nanba M, Tagashira S, Sasaki Y (2006) Ion-exchange and structural properties of magadiite clay. *Science* 12:37–41. doi:10.11362/jcssjclayscience1960.12.Supplement2\_37
- Nunes AR, Moura AO, Prado AG (2011) Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2, 4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. *J Therm Anal Calorim* 106:445–452. doi:10.1007/s10973-011-1333-z
- Ogawa M, Takahashi Y (2007) Preparation and thermal decomposition of Co (ii)-magadiite intercalation compounds. *Clay Sci* 13:133–138. doi:10.11362/jcssjclayscience1960.13.133
- Ogawa M, Miyoshi M, Kuroda K (1998) Perfluoroalkylsilylation of the interlayer silanol groups of a layered silicate, magadiite. *Chem Mater* 10:3787–3789. doi:10.1021/cm980660r
- Ozawa K, Iso F, Nakao Y, Cheng Z, Fujii H, Hase M, Yamaguchi H (2007) Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites. *J Eur Ceram Soc* 27:2665–2669. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.12.002
- Ozawa K et al (2009) Fabrication of novel composites of ZnO-nanoparticles and magadiite. *Mater Lett* 63:366–369. doi:10.1016/j.matlet.2008.10.038
- Paz GL, Munsignatti EC, Pastore HO (2016) Novel catalyst with layered structure: metal substituted magadiite. *J Mol Catal A*. doi:10.1016/j.molcata.2016.02.014
- Praliaud H, Mikhailenko S, Chajar Z, Primet M (1998) Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl Catal B* 16:359–374. doi:10.1016/s0926-3373(97)00093-3
- Sassi M, Miehé-Brendlé J, Patarin J, Bengueddach A (2005) Na-magadiite prepared in a water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillared derivatives. *Clay Miner* 40:369–378. doi:10.1180/0009855054030179
- Schwieger W, Heidemann D, Bergk K-H (1985) High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicate hydrates. *Revue de chimie minérale* 22:639–650. doi:10.1002/chin.198621007
- Schwieger W, Lagaly G, Auerbach S, Carrado K, Dutta P (2004a) *Handbook of layered materials*. Marcel Dekker Inc, New York
- Schwieger W, Selvam T, Gravenhorst O, Pfänder N, Schlögl R, Mabande G (2004b) Intercalation of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ions into layered sodium silicate magadiite: a useful method to enhance their stabilisation in a highly dispersed state. *J Phys Chem Solids* 65:413–420. doi:10.1016/j.jpcs.2003.08.032
- Selvam T, Schwieger W (2002) Synthesis and characterization of mordenite (MOR) zeolite derived from a layered silicate, Na-magadiite. *Studies Surf Sci Catal* 142:407–414. doi:10.1016/s0167-2991(02)80055-6
- Selvam T, Inayat A, Schwieger W (2014) Reactivity and applications of layered silicates and layered double hydroxides. *Dalton Trans* 43:10365–10387. doi:10.1002/chin.201437283
- Sun Q, Zhang C, Sun H, Zhang H (2014) Aluminated derivatives of porous magadiite heterostructures for acid-catalyzed tert-

- butylation of catechol. *Ind Eng Chem Res* 53:12224–12237. doi:[10.1021/ie502266r](https://doi.org/10.1021/ie502266r)
- Thiesen PH, Beneke K, Lagaly G (2002) Silylation of a crystalline silicic acid: an MAS NMR and porosity study. *J Mater Chem* 12:3010–3015. doi:[10.1039/b204314a](https://doi.org/10.1039/b204314a)
- Velu S, Suzuki K, Hashimoto S, Satoh N, Ohashi F, Tomura S (2001) The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. *J Mater Chem* 11:2049–2060. doi:[10.1039/b101599k](https://doi.org/10.1039/b101599k)
- Velu S, Wang L, Okazaki M, Suzuki K, Tomura S (2002) Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes. *Microporous Mesoporous Mater* 54:113–126. doi:[10.1016/s1387-1811\(02\)00358-x](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00358-x)
- Wang Z, Pinnavaia TJ (2003) Intercalation of poly (propyleneoxide) amines (Jeffamines) in synthetic layered silicas derived from illerite, magadiite, and kenyaite. *J Mater Chem* 13:2127–2131. doi:[10.1039/b306167a](https://doi.org/10.1039/b306167a)
- Wang Y-R, Wang S-F, Chang L-C (2006) Hydrothermal synthesis of magadiite. *Appl Clay Sci* 33:73–77. doi:[10.1016/j.clay.2006.02.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.001)
- Wang Q, Zhang Y, Zheng J, Hu T, Meng C (2016) Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species. *Microporous Mesoporous Mater.* doi:[10.1016/j.micromeso.2016.10.046](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.046)
- Wang Q, Zhang Y, Zheng J, Wang Y, Hu T, Meng C (2017) Metal oxide decorated layered silicate magadiite for enhanced properties: insight from ZnO and CuO decoration. *Dalton Transactions.* doi:[10.1039/c7dt00228a](https://doi.org/10.1039/c7dt00228a)
- Zhang Z, Saengkerdsup S, Dai S (2003) Intersurface ion-imprinting synthesis on layered magadiite hosts. *Chem Mater* 15:2921–2925. doi:[10.1021/cm034162g](https://doi.org/10.1021/cm034162g)
- Zones SI (1989) Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds ZEO. *Zeolites* 9:458–467. doi:[10.1016/0144-2449\(89\)90039-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(89)90039-0)

## Résumé

L'application en tant qu'agent antibactérien hautement actif de la Kenyaite bien cristallisée et bien pure échangée avec l'ion argent avec différentes teneurs de 4: 1, 6,5: 1, 9: 1 et 26: 1 a été rapportée. Les solides antibactériens ont été préparés par un procédé d'échange d'ions et caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), thermogravimétrie (ATG), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), réflectance diffuse analyse ultraviolette (DRUV) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Sur la base des résultats de DRX, les structures de la kenyaite avec différents rapports d'argent sont conservées après échange d'ions. L'analyse XPS et DRUV confirme que l'argent est chargé dans les deux états  $Ag^+$  et  $Ag^0$ . L'analyse SPR indique la présence de caractéristiques de bande d'absorption des nanoparticules d'argent entre 390 nm et 500 nm. De plus, l'intensité de cette bande augmente à mesure que la teneur en argent de la kenyaite augmente. Utilisée comme agent antibactérien contre les bactéries *E. coli*, la Kenyaite-Ag présente une activité antibactérienne relativement élevée qui est principalement due à la présence d'espèces Ag-NPs situées à la surface de la matrice de la kenyaite solide. Le test d'halo contre la bactérie *Escherichia Coli* a été fait avec les différentes teneurs d'argent et les espèces  $Ag^+$  et  $Ag^0$ . En outre, la propriété de libération d'argent dans la Kenyaite-Ag a également été étudiée.

### Mots clés:

Silicates; Phyllosilicates; Polysilicates en feuillets; Kenyaite; Echange ionique; Argent; Nanoparticules; Activité antibactérienne; *E.coli*; Nanocomposite.