

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>1 SILICATES .....</b>  | <b>16</b> |
| 1.1 Structures et classification des silicates .....                              | 16        |
| 1.1.1 Orthosilicates.....   | 16        |
| 1.1.2 Pyrosilicates.....  | 17        |
| 1.1.3 Cyclosilicates.....   | 17        |
| 1.1.4 Inosilicates.....   | 18        |
| 1.1.5 Silicates lamellaires.....  | 19        |
| 1.1.6 Silicates tridimensionnels.....   | 19        |
| <b>2 LES POLYSILICATES LAMELLAIRES .....</b>                                      | <b>20</b> |
| 2.1 Les polysilicates lamellaires naturel.....                                    | 20        |
| 2.2 Les polysilicates lamellaires synthétiques.....                               | 22        |
| <b>3 DESCRIPTION DE POLYSILICATE LAMELLAIRE UTILISE.....</b>                      | <b>23</b> |
| 3.1 La magadiite.....   | 23        |
| 3.2 Transformation de la magadiite.....   | 27        |
| 3.3 Classification des polysilicates lamellaires.....                             | 28        |
| 3.3.1 Classification des polysilicates lamellaires selon Schwieger et Lagaly..... | 28        |
| 3.3.2 Classification des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau..... | 29        |
| 3.4 Propriétés et applications possibles des polysilicates lamellaires.....       | 31        |
| 3.4.1 Propriétés et structure générale des polysilicates lamellaires.....         | 31        |
| 3.5 Capacité d'échange cationique (CEC).....                                      | 33        |
| 3.6 Propriétés d'échange de la Na-magadiite.....                                  | 34        |
| 3.7 Echange par des cations inorganiques.....                                     | 34        |
| 3.7.1 Echange avec des protons (magadiite-H).....                                 | 34        |
| 3.7.2 Echange avec d'autre cations inorganiques.....                              | 35        |
| 3.7.3 Echange par des cations organiques.....                                     | 36        |
| 3.8 Propriétés de greffage.....   | 38        |
| 3.9 Application des polysilicates lamellaire.....                                 | 38        |
| 3.9.1 Matériaux adsorbants.....   | 39        |
| 3.9.2 Domaine de la catalyse.....   | 40        |
| 3.10 Modification des polysilicates lamellaires.....                              | 41        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.10.1   | Préparation des matériaux microporeuses et mésoporeuses.....         | 41        |
| 3.10.2   | Préparation des matériaux luminescents.....                          | 43        |
| 3.10.3   | Préparation des matériaux nanocomposites.....                        | 43        |
| 3.11     | Les matériaux composites antibactériens.....                         | 44        |
| 3.11.1   | Les catégories des matériaux antibactériens composites.....          | 44        |
| 3.11.2   | Test biologique.....   | 45        |
| 3.11.3   | Halo test.....   | 45        |
| 3.12     | Les mécanismes proposés des matériaux antibactériens.....            | 46        |
| 3.13     | Le processus de conception de ce projet.....                         | 48        |
| <b>4</b> | <b>REACTIFS ET PROTOCOLES DE SYNTHESSES.....</b>                     | <b>50</b> |
| 4.1      | Réactifs.....  | 50        |
| 4.2      | Protocoles de synthèse.....  | 52        |
| 4.2.1    | protocole de synthèse de la magadiite-Na.....                        | 52        |
| 4.3      | Protocole de l'échange ionique.....                                  | 53        |
| 4.4      | Protocole de l'acidification de la magadiite-Na.....                 | 55        |
| 4.5      | Protocole de la préparation de matériau ampicilline/H-magadiite..... | 55        |
| <b>5</b> | <b>TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>                            | <b>56</b> |
| 5.1      | Diffraction de rayons X (DRX).....                                   | 56        |
| 5.2      | Etude morphologique.....   | 58        |
| 5.2.1    | Microscopie électronique à balayage (MEB).....                       | 59        |
| 5.2.2    | Microscopie Electronique à Transmission.....                         | 60        |
| 5.3      | Analyses thermiques.....   | 62        |
| 5.3.1    | Analyse thermogravimétrique (ATG).....                               | 62        |
| 5.3.2    | Analyse thermique différentielle (ATD).....                          | 62        |
| 5.4      | Analyses élémentaires.....   | 63        |
| 5.4.1    | Analyses par microsonde électronique (EDAX).....                     | 63        |
| 5.5      | Spectrophotométrie infrarouge (FTIR).....                            | 63        |
| <b>6</b> | <b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA MAGADIITE-NA.....</b>           | <b>66</b> |
| 6.1      | Analyse par diffraction de rayons X.....                             | 66        |
| 6.2      | Analyse chimique par microsonde électronique (EDAX).....             | 68        |
| 6.3      | Analyse thermogravimétrique.....                                     | 68        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 6.4       | Microscopie électronique à balayage (MEB) .....  | 69         |
| 6.5       | Spectroscopie infrarouge (FTIR).....   | 70         |
| 6.6       | Microscopie électronique à transmission (MET) .....  | 72         |
| <b>7</b>  | <b>PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MAGADIITE-CU</b>                                   |            |
|           | <b>73</b>  |            |
| 7.1       | Analyse par Diffraction de rayons X (DRX) .....  | 73         |
| 7.2       | Analyses thermogravimétrique (TG) et chimique.....   | 75         |
| 7.3       | Microscopie électronique à balayage (MEB) .....  | 78         |
| 7.4       | Spectroscopie infrarouge (IR) pour les échantillons magadiite-Cu .....                             | 79         |
| 7.5       | Spectres de transmission UV-visibles des matériaux échanges magadiite-Cu .....                     | 82         |
| 7.6       | Microscope électronique a transmission (MET) .....   | 84         |
| <b>8</b>  | <b>CARACTERISATION DES MATERIAUX DE MAGADIITE ECHANGES AU</b>                                      |            |
|           | <b>ZINC .....</b>  | <b>86</b>  |
| 8.1       | Diffraction de rayons X (DRX) .....  | 86         |
| 8.2       | Variation du décroissement $\Delta d/d$ en fonction du taux d'échange en cuivre et en zinc .....   | 87         |
| 8.3       | Analyses thermogravimétrique (TG) et chimique (EDX) pour les composites magadiite-Zn .....         | 88         |
| 8.4       | Microscopie électronique à balayage (MEB) .....  | 93         |
| 8.5       | Spectres de transmission UV-visibles des matériaux échanges magadiite-Zn .....                     | 94         |
| 8.6       | Spectroscopie infrarouge (IR) pour les échantillons magadiite-Zn .....                             | 96         |
| 8.7       | Illustration schématique proposée pour les matériaux échangés (magadiite-Cu et magadiite-Zn) ..... | 98         |
| <b>9</b>  | <b>PREPARATION DU MATERIAUX COMPOSITES MAGADIITE-AMPICILLINE</b>                                   |            |
|           | <b>99</b>  |            |
| 9.1       | Analyse par diffraction de rayon X.....  | 99         |
| 9.2       | Analyse par spectroscopie infrarouge.....  | 100        |
| 9.3       | Analyse thermique gravimétrique TG-DSC.....  | 102        |
| <b>10</b> | <b>APPLICATION BIOLOGIQUE .....</b>  | <b>105</b> |
| 10.1      | Matériel et méthodes.....  | 105        |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 10.1.1  | IV.3 Technique de travail.....                          | 105        |
| 10.1.2  | Conduite des expériences .....                          | 106        |
| 10.1.3  | Lecture des résultats.....                              | 106        |
| 10.2  | Matériaux échangés .....                                | 107        |
| 10.2.1  | Cas du milieu YEM.....                                  | 107        |
| 10.2.2  | Cas du milieu milieu PDA.....                           | 109        |
| 10.2.3  | Matériaux échangés avec du zinc .....                   | 112        |
| 10.2.4  | Matériau intercalé par l’Ampicilline (milieu YEM) ..... | 114        |
| 10.3  | Conclusion .....  | 115        |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE .....</b> |   | <b>117</b> |
|   | Perspectives .....                                      | 119        |
| <b>CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE .....</b>          |   | <b>121</b> |
|   | Publications.....                                       | 121        |
|   | Communications .....                                    | 123        |
| <b>RÉFÉRENCES .....</b>                         |   | <b>125</b> |

## Tables des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1-1: Schéma d'ion tétraèdre $\text{SiO}_4$ de la structure orthosilicate.....  | 17 |
| Figure 1-2: Schéma de l'ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ .....  | 17 |
| Figure 1-3: Schéma des ions $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ et $\text{Si}_8\text{O}_{18}^{12-}$ .....  | 18 |
| Figure 1-4: Modèles de chaînes de Type pyroxènes (A) et amphiboles (B) .....  | 18 |
| Figure 1-5: Schéma d'un feuillet $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ .....  | 19 |
| Figure 1-6: Structure de la Faujasite (FAU) .....   | 20 |
| Figure 2-1: Procédé général utilisée dans la synthèse des silicates stratifiés .....  | 23 |
| Figure 3-1: cristaux de la magadiite-Na [19]......  | 24 |
| Figure 3-2: Modèle proposé de transition de la structure massive palissadique à la microstructure sphérulitique [18] .....  | 25 |
| Figure 3-3: Représentation schématique du principe de construction de polysilicate lamellaire magadiite -Na selon le modèle structural de Schwieger [22]. .....   | 26 |
| Figure 3-4: Arrangement des tétraèdres $[\text{SiO}_4]_4^-$ en tant qu'éléments structuraux de construction des Silicates en feuillets.....   | 29 |
| Figure 3-5: Représentation schématique de l'unité structurale de la magadiite-Na et le type d'interaction avec les ions sodium.....   | 33 |
| Figure 3-6: Représentation de l'unité structurale de la magadiite-H et type d'interaction du feuillet silicate avec les protons .....   | 35 |
| Figure 3-7: Modèles de l'intercalation de dérivés organiques intercalés dans la magadiite [32, 33]......  | 36 |
| Figure 3-8: Représentation schématique de l'intercalation des groupements amine dans la magadiite et les différents domaines d'application.....   | 37 |
| Figure 3-9: Représentation schématique des application du silicate en feuillet de type magadiite-Na.....  | 39 |
| Figure 3-10: Représentation schématique de la magadiite modifiée par le (PEI) et le diagramme adsorption du $\text{CO}_2$ [68]......  | 40 |
| Figure 3-11: Représentation schématique des-magadiites modifiées avec Al ou/V et leur application à la conversion du méthanol [88]. .....   | 41 |
| Figure 3-12: Représentation schématique d'une nouvel magadiite poreuse [48].....  | 43 |
| Figure 3-13: représentation des résultats du test biologique pour les matériaux montmorillonite-Ag, Mica-Ag, et Mica-norfloxacin contre les bactéries Escherichia coli et staphylocoque [118]......       | 46 |
| Figure 3-14: Images MEB de E. coli, (b) réaction de montmorillonite (Mt) avec E. coli, et (c) mécanisme schématique sur les propriétés antibactériennes d'une Montmorillonite modifiée organiquement..... | 47 |
| Figure 3-15: Images (MEB de la bactérie avant l'inhibition (a) et après l'inhibition (b)......  | 47 |
| Figure 3-16: Organigramme des expériences de synthèse et de caractérisation des matériaux synthétisés et leurs tests biologiques .....  | 48 |
| Figure 4-1: Protocole de synthèse de la magadiite-Na.....   | 52 |
| Figure 4-2: Protocole de préparation des matériaux composites Magadiite-Cu et Magadiite-Zn .....  | 53 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 4-3: Diagramme de solubilité des espèces cuivre .....   | 54 |
| Figure 4-4: Diagramme de solubilité des espèces zinc.....  | 54 |
| Figure 4-5: Protocole de l'intercalation de l'ampicilline.....   | 56 |
| Figure 5-1: Illustration de la relation de Bragg.....  | 57 |
| Figure 5-2: Diffractogramme de poudre de rayon X de la magadiite-Na.....   | 58 |
| Figure 5-3: Photo MEB théorique de la magadiite montrant la forme de rosette [20].....   | 59 |
| Figure 5-4: Schéma de Microscopie Electronique à Transmission.....   | 61 |
| Figure 5-5: Photos MET d'une magadiite-Na [3].....   | 61 |
| Figure 6-1: Diffractogramme de rayons X de poudre de la magadiite-Na synthétique. ....   | 67 |
| Figure 6-2: Thermogramme TG de la magadiite-Na synthétique. ....   | 69 |
| Figure 6-3: Images de microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na pour deux grossissements : planche A (4800X-6 $\mu$ m) et planche B (4800X-2 $\mu$ m). .... | 70 |
| Figure 6-4: Spectre infrarouge (FTIR) de la magadiite-Na synthétique.....  | 71 |
| Figure 6-5: Images de microscopie électronique à transmission de la magadiite-Na. ....   | 72 |
| Figure 7-1: Diffractogrammes de rayons X des magadiite-Cu (X) avec X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80(D) et 100% (E). ....  | 75 |
| Figure 7-2: Thermogramme TG des magadiite-Cu(X) avec X= 10, 30,50,80 et 100%.....  | 77 |
| Figure 7-3: Images de microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na (a) et de la magadiite-Cu(50) (b). ....   | 79 |
| Figure 7-4: Spectres infrarouges (FTIR) de la magadiite-Na et des magadiite-Cu(X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80 (D) et 100% (E). ....                                       | 81 |
| Figure 7-5: Spectre UV-Visible à reflectance diffuse de la magadiite-Na et des magadiite-Cu(X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80 (D) et 100% (E).....                           | 83 |
| Figure 7-6: Images de microscopie électronique à transmission (MET) de magadiite-Na (a) et des magadiite-Cu (50) (b) et magadiite-Cu(100) (c).....                       | 85 |
| Figure 8-1: Diffractogramme de rayons X des magadiite-Zn(X= 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et 100% (J)).....   | 87 |
| Figure 8-2: Variation du décroissement $\Delta d/d$ en fonction du taux d'échange en cuivre ( $\blacktriangle$ ) et en zinc ( $\blacklozenge$ ). ....                    | 88 |
| Figure 8-3: Thermogrammes TG des matériaux magadiite-Zn(X) avec (X= 10,30,50,80 et 100%).....  | 90 |
| Figure 8-4: Courbe donnant la variation du nombre de proton et ions $Zn^{2+}$ en fonction du nombre d'ions sodium sortants.....  | 92 |
| Figure 8-5: Courbes donnant la variation due nombre de proton $H^+$ et des ions $Zn^{2+}$ dans la maille en fonction du nombre d'ions sodium sortants. ....              | 93 |
| Figure 8-6: Analyse par microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na (a), (d) magadiite-Zn a échange ionique égal a 50%. ....                                  | 94 |
| Figure 8-7: Spectre UV-Visible à reflectance diffuse de la magadiite-Na et des magadiites-Zn(X) (X = 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et100% (J)).....                     | 96 |
| Figure 8-8: Spectres infrarouges (FTIR) de la magadiite-Na et des magadiite-Zn(X) (X= 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et100% (J)). ....                                   | 97 |
| Figure 8-9: Représentation schématique de la magadiite avant et après l'échange ionique avec le cuivre. ....   | 98 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 8-10: Représentation schématique de la magadiïte avant et après l'échange ionique avec le zinc.....  | 99  |
| Figure 9-1: Diffractogramme des rayons X de la magadiïte-H (A) et la magadiïte-Amp (B).....   | 100 |
| Figure 9-2: Spectre infrarouge de la magadiïte-H (A) et la magadiïte-Amp (B).....   | 101 |
| Figure 9-3: La courbe TG-DSC de la magadiïte-Ampicilline. ....  | 102 |
| Figure 10-1: Photographie des boîtes de pétri contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas de l'échantillon magadiïte-Na.....  | 106 |
| Figure 10-2: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas des échantillons magadiïte-Na et magadiïte-Cu(X) X= 10, 30, 50, 80 et 100%).....              | 108 |
| Figure 10-3: diagramme des zones d'inhibition en fonction de la teneur en cuivre contre les bactéries Escherichia Coli et rhizobium Sp milieu YEM.....  | 109 |
| Figure 10-4: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu PDA après test antibactérien ca-s des échantillons magadiïte-Cu(X) (X= 30, 50, 80 et 100%).....                                 | 110 |
| Figure 10-5: Diagrammes des zones d'inhibition en fonction de la teneur en cuivre contre les bactéries Escherichia coli et Staphylocoque dans le milieu PDA.....                                    | 111 |
| Figure 10-6: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu YEM (a) (b) et milieu PDA (c) après tests antibactériens- cas des échantillons magadiïte-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100%)..... | 113 |
| Figure 10-7: Photographie de boîte de pétrie contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas de l'échantillon magadiïte-Amp. ....   | 114 |

## Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 2.1- Présentation des silicates lamellaires naturels et leurs sites de découverte.....  | 21  |
| Tableau 3.1- Modèles de structure proposés pour la magadiite par différents auteurs .....   | 27  |
| Tableau 3.2 Classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau  | 30  |
| Tableau 3.3-formules chimiques périodicités des polysilicates .....   | 31  |
| Tableau 3.4- Caractéristiques des polysilicates lamellaires les plus utilisés dans la littérature   | 32  |
| Tableau 3.5- Capacités d'échange cationique de quelques matériaux .....   | 34  |
| Tableau 3.6-Synthèse des matériaux mésoporeux et microporeux à partir de silicates lamellaires. ....  | 42  |
| Tableau 4.1-réactifs utilisés et leur description.....  | 51  |
| Tableau 5.1-Vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) et attributions des bandes de vibrations pour la magadiite-Na hydraté et déshydraté et de la magadiite-H..... | 64  |
| Tableau 6.1-Comparaison des distances interréticulaires, $d_{001}$ , obtenues expérimentalement avec celles de la littérature [6]. ....                   | 67  |
| Tableau 6.2- Composition chimique centésimale pondérale de la magadiite- Na.....  | 68  |
| Tableau 6.3- Bondes de vibrations caractéristiques de la magadiite-Na.....  | 72  |
| Tableau 7.1-Les résultats d'analyse de diffractogramme de rayons X de la magadiite-Na et les ..... matériaux échangés avec du cuivre.                     | 73  |
| Tableau 7.2- Résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques pour les matériaux magadiite-Cu(X).....   | 78  |
| Tableau 7.3- Positions des bandes de vibration des matériaux magadiite-Cu(X).....   | 81  |
| Tableau 8.1-Résultats de diffraction de rayons X des matériaux magadiite-Zn(X).....   | 86  |
| Tableau 8.2-Les résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques pour les matériaux magadiite-Zn(X).....  | 91  |
| Tableau 8.3-Les bandes d'absorption des matériaux magadiite-Zn(X).....  | 95  |
| Tableau 10.1: Diamètres de la zone inhibition pour les matériaux échangés avec du cuivre.   | 111 |
| Tableau 10.2: Diamètres des zones d'inhibition pour les matériaux échangés avec du zinc..   | 113 |



## Introduction générale

Les bactéries sont des organismes vivants microscopiques, qui être trouvés partout et peuvent causer des maladies dangereuses. Au cours de la dernière décennie, de nouvelles classes de matériaux composites inorganiques ayant des propriétés antibactériennes ont été développées. L'idée était de charger des argiles, des zeolites ou aussi des mésoporeux par différentes méthodes par un ou plusieurs cations métallique ayant des propriétés antibactériennes telles que  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  [1, 2]. Ces matériaux ont été utilisés comme support à cause de leurs capacité d'échange d'ions, leur grande surface spécifique, leur capacité d'absorption, et leur charge de surface négative, et aussi à leur toxicité faible ou nulle [3]. Ainsi, divers matériaux antibactériens tels que la montmorillonite ont été utilisés comme supports de cuivre et de zinc. Les effets antibactériens de la palygorskite, des fluomicas et de la beidellite échangés avec de l'argent ont été utilisés et leur efficacité antibactérienne étudiée contre plusieurs souches bactériennes. Des zéolithes ont été aussi chargées par des ions de zinc. De nombreux travaux ont utilisé des minéraux argileux comme matrice solide. Cependant, leur utilisation nécessite plusieurs traitements coûteux et longs qui constitue ont un réel inconvénient. Par conséquent, le développement de nouveaux matériaux devient une nécessité. Dans ce contexte, la magadiite-Na, un polysilicate en feuillets, qui possède des cations sodium facilement échangeables, peut constituer une bonne alternative à l'argile comme matrice solide antibactérienne.

La magadiite est la plus connue parmi la famille des polysilicates lamellaires (magadiite, kenyaite, makatite, kanemite, silidrite ou l'ilirite). Ce matériau purement silicique est rarement trouvé dans la nature à cause de la nécessité de certaines conditions alcalines exceptionnelles. Depuis sa première découverte par Eugster en 1967 dans le lac Magadi au Kenya, d'où les noms de magadiite et de kenyaite [4], les chercheurs se sont intéressés à ces matériaux essentiellement à cause de leurs propriétés d'intercalation et de greffage. En effet, l'existence des cations de compensation interfoliaire potentiellement échangeables par des cations organiques ou inorganiques et une capacité d'échange élevée donnent lieu à diverses applications dans des domaines aussi variés que la catalyse, l'environnement, la santé et les nanotechnologies.

Le présent travail s'articule autour des points suivants :

- Synthèse et caractérisation au laboratoire de matériaux de type magadiite.
- Utilisation du matériau pour piéger des métaux lourds tels que le cuivre et le zinc.
- Tester les matériaux composites obtenus comme agents antibactériens et comparer leurs activités avec un composite à base d'ampicilline.
- Les différents matériaux obtenus seront caractérisés par diffraction de rayons X, analyses chimiques (par microsonde EDX) et thermiques (ATD-TG), microscopie électronique à balayage et à transmission et aussi par spectroscopie infrarouge (FTIR). l'analyse d'UV-visible (UV-vis RD) donne les formes d'espèces présents entre les feuillets.

Ainsi, le travail de cette étude sera composé de quatre chapitres :

- Une étude bibliographique exhaustive sur les silicates en feuillets ainsi que sur les matériaux antibactériens et qui fera l'objet du premier chapitre.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la description des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail. Ils seront aussi décrits dans ce chapitre les méthodes et protocoles de synthèse, d'échange ionique et d'intercalation ainsi que les réactifs utilisés.
- Dans le troisième chapitre seront donnés les résultats expérimentaux et les discussions concernant les matériaux composites magadiite-Cu, magadiite-Zn à différents taux en cuivre ou en zinc préparés par échange ionique de la magadiite-Na avec des solutions de cuivre ou de zinc et ainsi la caractérisation du matériau magadiite-Ampicilline.

Les résultats et discussions concernant l'application de tous ces matériaux comme agents antibactériens feront l'objet du quatrième et dernier chapitre.

# **Partie I**

## **Etude bibliographique**

# Chapitre I: Etude bibliographique

## 1 Silicates

Les silicates sont des composés chimiques naturels contenant du silicium, de l'oxygène et un ou plusieurs ions métalliques comme: aluminium, baryum, calcium, magnésium, potassium, sodium ou zirconium. Avec l'oxyde de silicium, ils construisent environ 90% de la lithosphère [5]. Selon les conditions de leur formation, peuvent se produire dans de nombreuses formes géologiques et chimiques. Les silicates peuvent être trouvés dans la plupart des minéraux rocheux communs tels que le quartz, le mica ou, récemment populaires en raison de leurs propriétés dangereuses pour la santé telles que l'amiante. Ils sont également un ingrédient essentiel des roches, par exemples; argiles, schistes et grès.

### *1.1 Structures et classification des silicates*

La première classification des silicates, basée sur la théorie de l'acide silicique de la constitution des silicates a été faite déjà en 1811 [6]. Selon l'auteur, il y a quatre groupes de silicates: ortho, méta, di, ou trisilicates nommés d'après l'acide dont ils sont théoriquement dérivés. De nos jours, ils sont également classés selon leur structure cristalline.

Les principaux éléments constitutifs de tous les silicates sont les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , qui sont reliés les uns aux autres par des angles (figure 1-1). Selon le nombre d'angle, qui sont reliés à d'autres tétraèdres, différentes structures peuvent être réalisées. Les structures mentionnées ci-dessus peuvent également être utilisées comme base pour la classification de divers minéraux.

#### *1.1.1 Orthosilicates*

Les orthosilicates sont construits à partir d'unités tétraédriques de  $\text{SiO}_4$  séparées. Les atomes d'oxygène sont liée de manière coordonnée à un atome de métal et dépendant du numéro de coordination du métal, des structures cristallographiques différentes sont créées comme la willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , où le zinc est tétraédrique entouré de quatre atomes d'oxygène

et comme la forstérite  $Mg_2SiO_4$ , où le magnésium est le centre d'un octaèdre entouré de six atomes d'oxygène [5, 7].

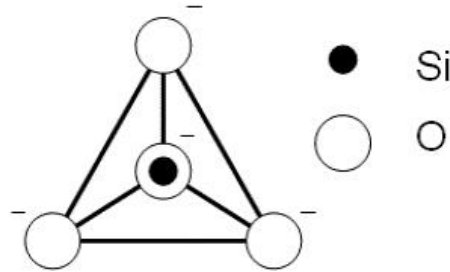


Figure 1-1: Schéma d'ion tétraèdre  $SiO_4$  de la structure orthosilicate.

### 1.1.2 Pyrosilicates

Les pyrosilicates sont les silicates les plus simples et en même temps très rares, où deux  $SiO_4$  sont liés ensemble par un atome d'oxygène comme exemple La thortveitite  $Sc_2(Si_2O_7)^{6-}$  [5, 7], (figure 1-2).

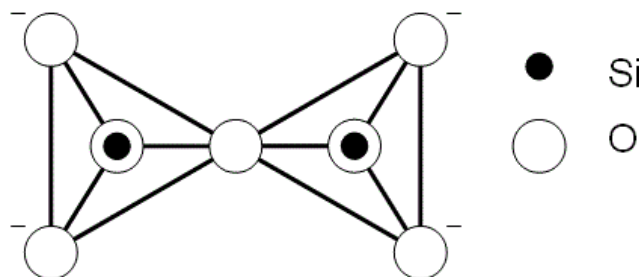


Figure 1-2: Schéma de l'ion  $Si_2O_7^{6-}$ .

### 1.1.3 Cyclosilicates

Si un tétraèdre  $SiO_4$  est relié aux deux autres par deux angles différents  $(SiO_3)_n^{2n-}$ , une structure cyclique peut être créée, un tel arrangement a été détecté dans de nombreux minéraux, tel que la bénitoïte  $BaTi(SiO_3)_3$ , et le béryl  $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$  d'où les unités  $Si_6O_{18}$  sont au dessus de l'autre et créent des canaux accessibles pour de petites molécules de gaz [5, 7], (figure 1-3).

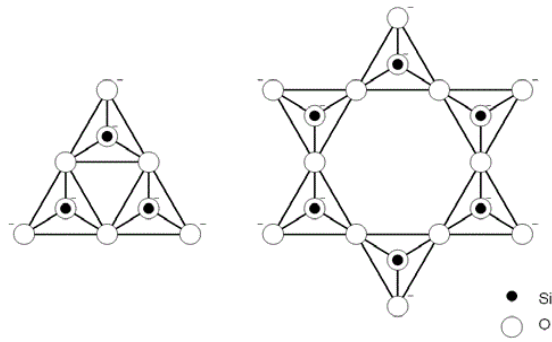
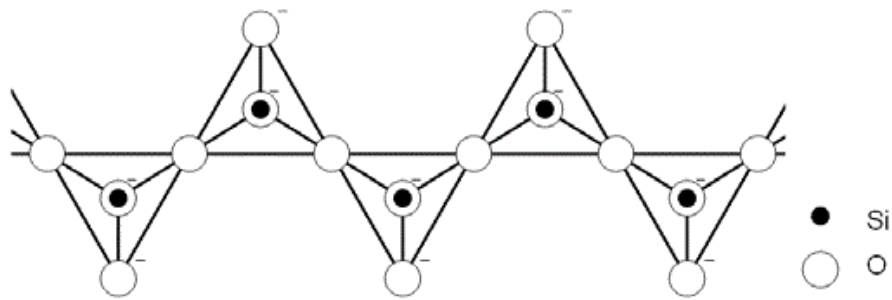


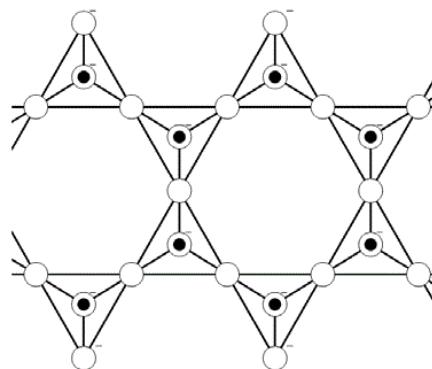
Figure 1-3: Schéma des ions  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  et  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ .

1.1.4 Inosilicates

D'autres structures, créées par des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  reliés aux deux autres créent des chaînes simples  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  ou des chaînes doubles  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$  [5, 7]. deux autres types peuvent être trouvés dans la nature les pyroxènes (A), et les amphiboles (B). (figure 1-4).



(A)



(B)

Figure 1-4: Modèles de chaînes de Type pyroxènes (A) et amphiboles (B).

### 1.1.5 Silicates lamellaires

Après avoir partagé trois atomes d'oxygène avec d'autres tétraèdres  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ . Chaque couche est faiblement liée à un autre par des cations ou des oxydes, qui sont positionnés entre les couches de silice tel que, Kaolinite  $\text{AlSiO}_5(\text{OH})_5$  [5, 7], (figure 1-5).

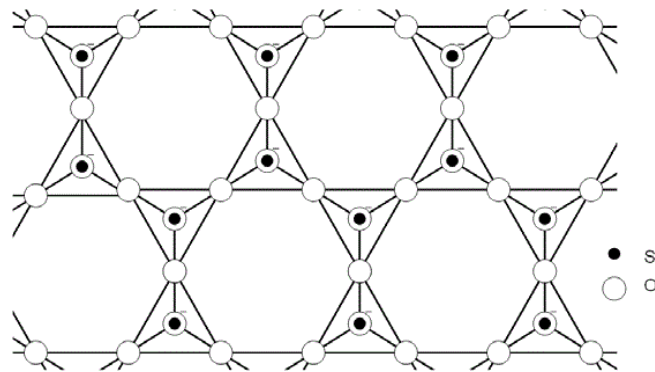


Figure 1-5: Schéma d'un feuillet  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ .

### 1.1.6 Silicates tridimensionnels

Par le partage de quatre atomes d'oxygène avec quatre tétraèdres différents, une structure tridimensionnelle est créée, tel que le Quartz [5]. Les dérivés très fréquents de ces silicates métallo-silicates sont des minéraux dans lesquels une partie des atomes de silicium est substituée de façon isomorphisme par un métal généralement tétra coordonné [5, 7]. Des exemples de ces matériaux, avec une grande importance pour l'industrie chimique, sont les aluminosilicates poreux - zéolites [8], (figure 1-6).

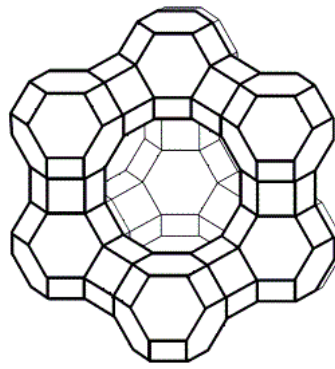


Figure 1-6: Structure de la Faujasite (FAU).

## 2 Les polysilicates lamellaires

Les polysilicates lamellaires naturels forment une famille qui comporte, à ce jour, six membres : kenyaïte, magadiïte, makatite, kanemite, ilerite (aussi connu sous le nom d'octosilicate) et silhydrite (qui est en réalité la forme naturelle de la magadiïte acidifiée) [3]. Ce sont des composés siliceux pouvant être retrouvés dans la nature. Toutefois, ils sont plutôt rares car leur genèse nécessite des conditions alcalines exceptionnelles. Heureusement, ces minéraux peuvent être préparés au laboratoire. La première découverte de polysilicate a été faite par Eugster en 1967 dans le lac Magadi au Kenya [4] d'où le nom de la magadiïte et de la kenyaïte. L'alcalinité élevée qui caractérise ce lac permettrait la solubilité de grande quantité de la silice qui précipiterait de nouveau sous forme de minéraux silicates cristallins [4, 9]. Par la suite la magadiïte et la kenyaïte ont été trouvées en Oregon [9], au Wyoming [10] et en Californie [11]. D'autres polysilicates ont été identifiés comme la makatiïte [10], la silhydrite [12] et la kanemite [13]. En 1952, l'octosilicate devient le premier polysilicate lamellaire préparé au laboratoire [14].

### 2.1 Les polysilicates lamellaires naturel

Les polysilicates lamellaires se forment dans des milieux (lacs) caractérisés par une alcalinité élevée qui permet la dissolution de la silice [3, 4, 15]. La précipitation de cette dernière sous forme de minéraux silicates cristallins, dépend de la concentration des ions de la silice qui change par l'évaporation ainsi que par les précipitations de pluie qui diminuent la basicité du lac. La formation des polysilicates à partir de telles solutions peut être expliquée par la condensation des monomères de la silice ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) à l'état sol-gel pour former des



polymères tridimensionnels [16]. Cette formation dépend fortement des conditions naturelles des lacs, telle que la quantité d'eau, de silice, de base et de la nature des cations et des anions dans la solution [17]. Comme décrit précédemment il existe plusieurs types de silicates lamellaires, qui sont décrits dans la littérature magadiïte, kenyaïte, kanemite, makatite et silhydrite. Les deux premiers magadiïte et Kenyaïte sont les formes les plus courantes, et en raison du caractère du présent travail, seule la magadiïte sera décrite en détail.

Tableau 2.1- Présentation des silicates lamellaires naturels et leurs sites de découverte

| Minérales  | Composition idéale  | Découverts dans:   | Références   |
|------------|---|--|--------------|
| Kanemite   | $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                | Tchad<br>Borgia (Kenya)  | [13]         |
| Makatite   | $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$     | Magadi (Kenya)   | [18]<br>[19] |
| Magadiïte  | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ | Magadi (Kenya)<br>Trinity County<br>(U.S.A.)<br>Alkali Lake, Oregon<br>Malheur County,<br>Oregon<br>Tchad<br>(Nigeria)<br>Borgia (Kenya) | [3,4]        |
| Kenyaïte   | $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Magadi (Kenya)<br>(Nigeria)  | [3]          |
| Silhydrite | $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                            | Trinity County<br>(U.S.A.)   | [3]          |

## 2.2 Les polysilicates lamellaires synthétiques

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés au laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. La première synthèse à être effectuée est celle de l'octosilicate de sodium qui a été réalisée par Mc Culloch en 1952 [20]. Elle a été préparée en mélangeant 15 moles de gel de silice, 3.6 moles d'hydroxyde de sodium et 30 moles d'eau. Le gel est placé dans une ampoule en pyrex scellée puis chauffée à 100 °C pendant quatre semaines. Le même auteur a réussi aussi la synthèse de la magadiite et de la kenyaite avant même leur découverte en tant que minéraux naturels [3].

En un procédé similaire et en prenant bien soin de modifier les rapports molaires relatifs de silice, de base et d'eau, Lagaly a procédé à la synthèse de la magadiite en 1975 [21]. Ainsi, il a préparé un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau, le mélange a été chauffé à 100 °C pendant quatre semaines.

Ce procédé hydrothermal est toujours très connu de nos jours pour la synthèse des polysilicates. Par contre les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées de façon à réduire le temps de réaction. Ainsi, la magadiite a été obtenue après seulement une journée de cristallisation [22]. En effet, c'est en augmentant la température de la réaction que ce dernier peut être considérablement réduit [17, 21, 23-26].

La cristallisation des silicates lamellaires en utilisant des solvants organiques comme template a été rapportée dans la littérature [3, 27, 28]. Schwieger et al, ont préparé la kenyaite, en utilisant le chlorure de poly (diéthylallylammonium) comme template [29] et plusieurs auteurs ont préparé la magadiite en utilisant des templates différents pour obtenir une meilleure cristallinité de la magadiite. Ainsi, que pour améliorer leurs propriétés [30-32].

La figure 2-1 résume généralement la synthèse des polysilicates lamellaires particulièrement (ilerite, magadiite and kenyaite) se déroule en quelques étapes, qui combinent le mélange de silice et de source alcaline dans une solution aqueuse après le mélange passe à la cristallisation. En modifiant la composition du mélange de synthèse, différentes structures peuvent être synthétisées [22, 23, 33]. Mais la composition de mélange de synthèse n'a pas une influence si importante, à savoir la température de la synthèse [34]. Toutes les synthèses sont réalisées en conditions hydrothermales (pression autogène) [22, 23, 33].

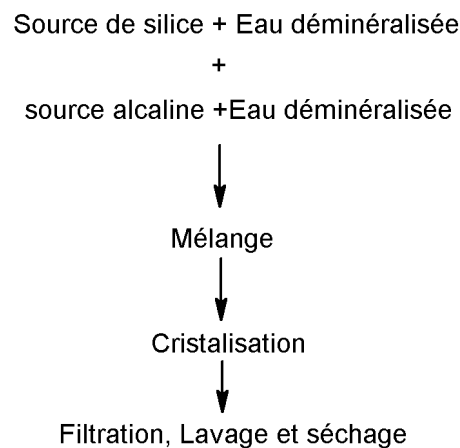


Figure 2-1: Procédé général utilisée dans la synthèse des silicates stratifiés

### 3 Description du polysilicate lamellaire utilisé

#### 3.1 *La magadiite*

La magadiite a été découverte pour la première fois dans les sédiments pléistocènes du lac Magadi (Kenya) par Eugster en 1967 [4]. Un des sites les plus riches a été découvert plus tard dans le bassin du Tchad. Il se présente comme une pâte de plastique, la pâte blanche qui se transforme irréversiblement en poudre blanche beaucoup plus dure après le séchage. Dans la nature, les cristaux de la magadiite existent généralement sous la forme d'une microstructure massive ou de cristaux de type feuille très minces appartenant au système monoclinique. Contrairement à la nature, la magadiite synthétique (Figure 3-1) se compose de cristaux en forme de rosette, qui sont le résultat de la transition des palissades massives à la microstructure sphérolitique [35], (figure 3-2).

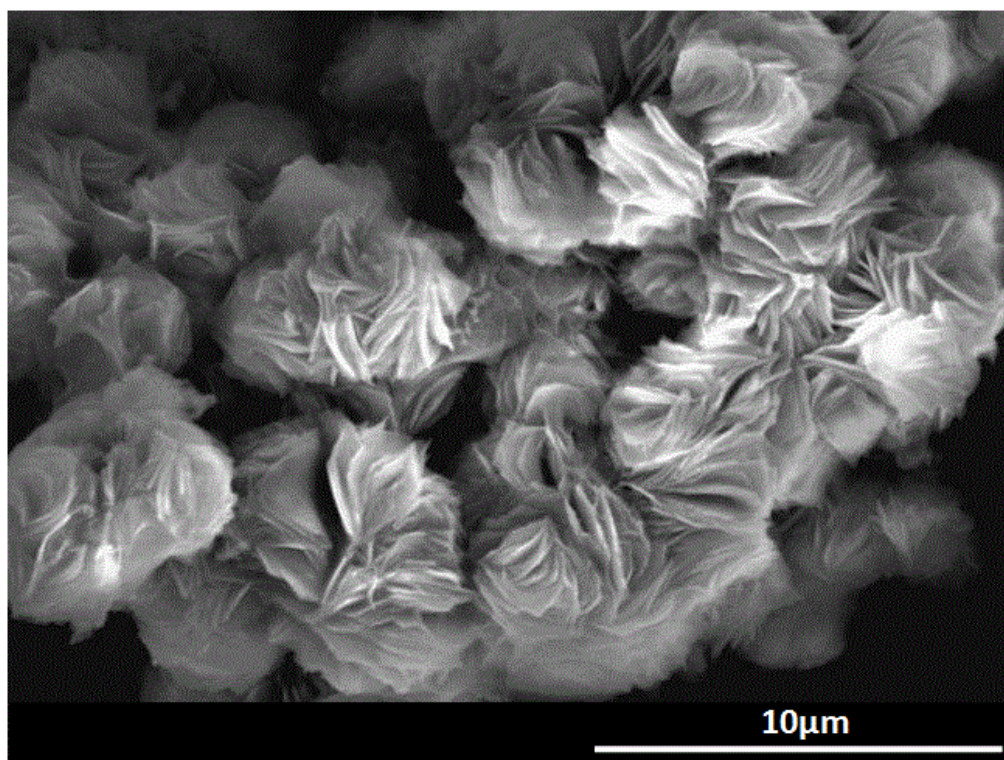


Figure 3-1: cristaux de la magadiite-Na [19].

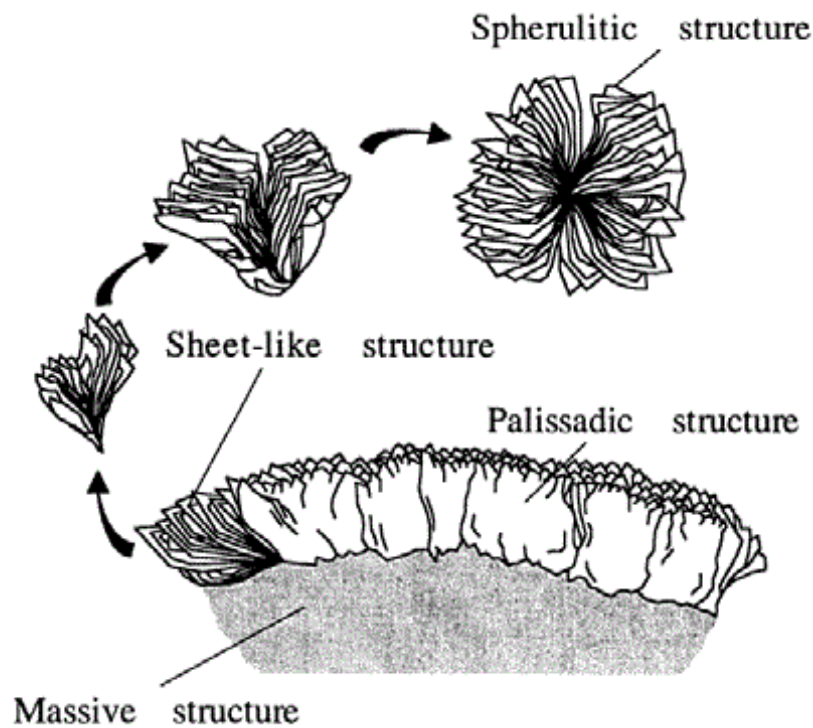


Figure 3-2: Modèle proposé de transition de la structure massive palissadique à la microstructure sphérulitique [18]

Par rapport aux zéolithes, la cristallinité des silicates lamellaires est souvent inférieure, Ainsi, les informations données par diffractogramme de rayons X sont limitées à des valeurs comprises entre 2-1.5 Å. En raison de la mauvaise résolution des diagrammes de diffraction, les structures de silicates bidimensionnels sont souvent encore à l'étude [36, 37]. Une des premières analyses de structure complète du matériau mentionné ci-dessus, avec l'utilisation des procédés RMN, DRX et TG / DTA, a été décrite par Schwieger [3, 38, 39], (figure 3-3).

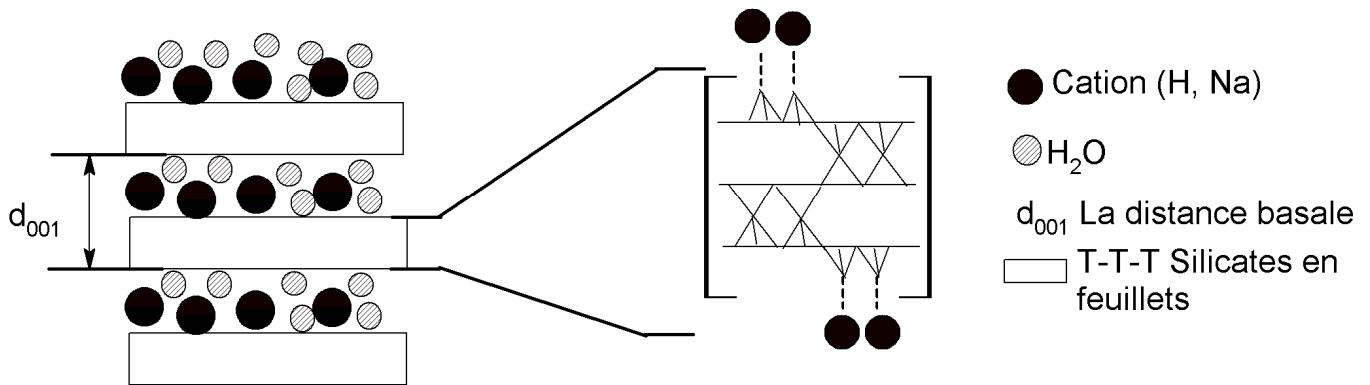
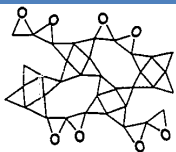
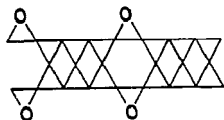
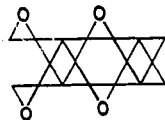
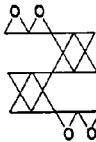
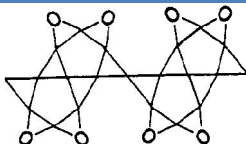
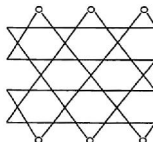


Figure 3-3: Représentation schématique du principe de construction de polysilicate lamellaire magadiite -Na selon le modèle structural de Schwieger [22].

D'autres modèles ont été proposés sur la structure de la magadiite (Tableau 3-1), c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant. Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite. La structure de la magadiite ne repose donc encore que sur des hypothèses. (figure 3-3).

Tableau 3.1- Modèles de structure proposés pour la magadiite par différents auteurs

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
|    | Modèle de Schweiger (1985) [23] |
|    | Modèle de Pinnavaia (1986) [40] |
|    | Modèle de Rojo (1986) [24, 25]  |
|    | Modèle de Brandt (1987) [26]    |
|   | Modèle de Garces (1988) [27]    |
|  | Modèle d'Almond (1997) [28]     |

### 3.2 Transformation de la magadiite

En étudiant l'effet des rapports relatifs des différents réactifs utilisés dans la synthèse de la magadiite ainsi que l'influence du pH et du temps et température de réaction, les chercheurs ont pu observer qu'il existe une relation entre la formation de la magadiite, de la kenyaite et du quartz. Effectivement, le quartz naturel est considéré comme étant formé à partir d'une solution saturée d'acide silicique ou de silice amorphe sur une période de temps très longue (des centaines d'années) et à des températures d'environ 100°C. Plusieurs études de la cristallisation de la silice amorphe en solution ont mené à la conclusion que la magadiite est un précurseur de la kenyaite [41]. Ces résultats expérimentaux sont présentés sous la forme suivante.

**Solution de silicates → Magadiite → Kenyaite → quartz****3.3 Classification des polysilicates lamellaires****3.3.1 Classification des polysilicates lamellaires selon Schwieger et Lagaly**

La classification des silicates avec une réticulation prédominance bidimensionnelle de (SiO<sub>4</sub>) tétraèdres conduit aux trois grandes catégories présentées sur la figure 3-4. Les silicates hydratés (polysilicates lamellaires), les disilicates et les argiles diffèrent dans l'élément de liaison caractéristique répétitif à l'intérieur des couches. Les tétraèdres d'oxygène de silicium dans une feuille sont reliés par trois atomes d'oxygène. Dans le cas des argiles, la quatrième valence est saturée par des ions métalliques tel que ( Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) dans la feuille octaédrique. Ceci conduit à la formation de deux couches comme (kaolinite), Et des argiles à trois couches comme (montmorillonite, vermiculite, micas). La quatrième valence dans les disilicates (par exemple le natrosilite) est compensée par des cations, principalement des ions de sodium ou de potassium. Dans le cas des silicates hydratés, la quatrième valence n'est pas complètement équilibrée par des cations métalliques. les groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^- \text{M}^+$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  et  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , dont les protons ne sont pas remplacés par des cations, la structure et la propriété sont déterminantes. La présence des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^- \text{M}^+$  et  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  à la surface des silicates en feuillets semble être indépendant du nombre de groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  dans la couche de silicates en feuillets. C'est l'un des traits caractéristiques des polysilicates lamellaires.



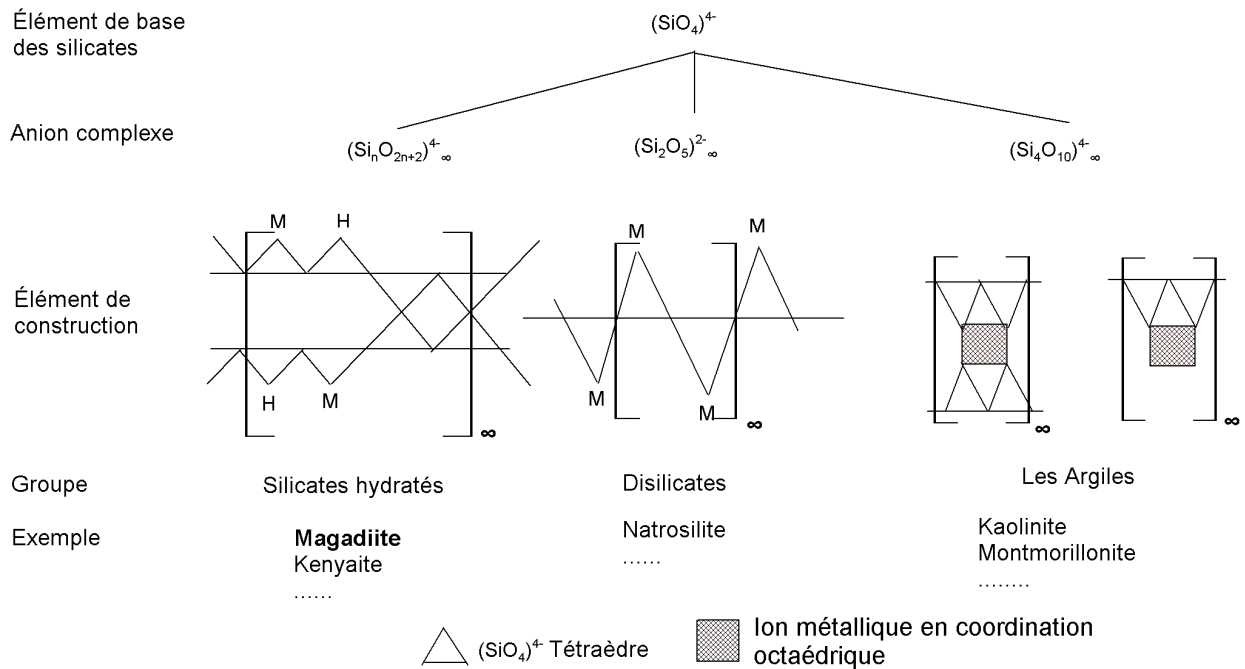


Figure 3-4: Arrangement des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]_4^-$  en tant qu'éléments structuraux de construction des Silicates en feuillets

### 3.3.2 Classification des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et aluminosiliciques [7]. Une telle classification est donnée dans le Tableau 3.2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (dimensionnalité = 2) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal ou périodicité) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant.

Tableau 3.2 Classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau

| Dimension de la structure | Structure de silicates     | Rapporte O/Si | Complexe anionique                   | Nombre oxygène pontant |
|---------------------------|----------------------------|---------------|--------------------------------------|------------------------|
| 0                         | Nésosilicate               | 4.0           | $[\text{SiO}_4]^{4-}$                | 0                      |
|                           | Double tétrasilicates      | 3.5           | $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$       | 1                      |
|                           | Cycle à 3 tétraèdres (S3R) | 3.0           | $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$       | 2                      |
| 1                         | Mono chaîne silicate       | 3.0           | $[\text{SiO}_3]^{2-}$                | 2                      |
|                           | Double chaînes silicates   | 2.75          | $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$    | 2                      |
| 2                         | Kanemite                   | 2.5           | $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$    | 3                      |
|                           | Octosilicate               | 2.25          | $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{4-}$    | 3.5                    |
|                           | Magadiite                  | 2.17          | $[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{4-}$ | 3.67                   |
|                           | Kenyaite                   | 2.1           | $[\text{Si}_{20}\text{O}_{42}]^{4-}$ | 3.8                    |
| 3                         | Structures siliciques      | 2.0           | $[\text{SiO}_2]$                     | 4                      |

### 3.4 Propriétés et applications possibles des polysilicates lamellaires

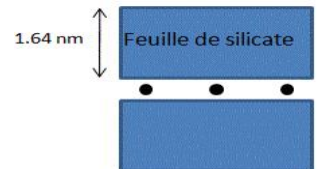
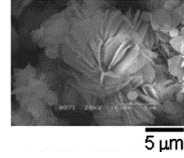
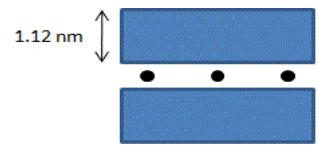
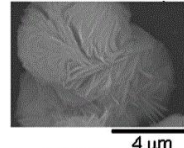
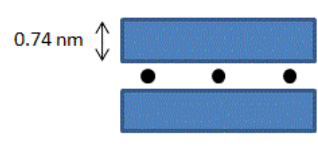
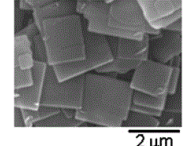
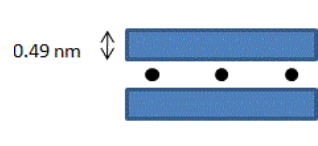
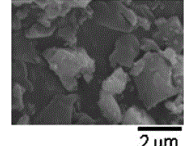
#### 3.4.1 Propriétés et structure générale des polysilicates lamellaires

Les polysilicates lamellaires sont des matériaux solides couramment utilisés dans les laboratoires sous forme d'une poudre blanche, ayant une formule générale :  $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$  [4, 42, 43]. Le tableau 3.3 donne les formules chimiques de ces matériaux ainsi que leurs espacements basaux (ou périodicité  $d_{001}$ ) respectifs. Ces matériaux sont caractérisés par une surface relativement faible ne dépassant généralement pas ( $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [21, 29], et la présence d'ultramicropores entre les couches de silice et les cations présent dans l'espace interfoliaire sont inférieures à  $20 \text{ \AA}$ . Ceci, ne peut pas être détecté avec l'utilisation de la méthode BET. Bien que l'azote puisse pénétrer dans les pores dans une certaine mesure, les molécules d'azote sont piégées entre les couches et ne sont pas désorbées à  $77 \text{ K}$ . Chaque matériau se distingue par la distance d'espacement basale caractéristique [43].

Tableau 3.3-formules chimiques périodicités des polysilicates

| Polysilicates lamellaire | Formule chimique  | Espacements basal ( $\text{\AA}$ ) |
|--------------------------|---|------------------------------------|
| Kanemite                 | $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                  | 10.2                               |
| Makatite                 | $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                       | 9.0                                |
| Octosilicate             | $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$                      | 11                                 |
| <b>Magadiite</b>         | <b><math>\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}</math></b> | <b>15.6</b>                        |
| Silhydrite               | $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   | 14.5                               |
| Kenyaite                 | $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                   | 19.7                               |

Tableau 3.4- Caractéristiques des polysilicates lamellaires les plus utilisés dans la littérature

| Composition  | Structure   | Morphologie   | Référence |
|--|---|---|-----------|
| Kenyaite<br>$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$                  | 1.64 nm<br>  |   | [44]      |
| Magadiite<br>$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$                  | 1.12 nm<br>  |   | [45]      |
| Octosilicate<br>$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ | 0.74 nm<br>  |   | [37]      |
| Kanemite<br>$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                 | 0.49 nm<br> |  | [46]      |

Pendant le chauffage, la désorption de l'eau de la surface du matériau, suivie de la destruction de la couche de solvation se produit. Le processus décrit ci-dessus est totalement réversible. Cependant, si elle est exposée à une température supérieure à 973 K, la structure s'effondre et se recristallise en quartz [21].

Les polysilicates lamellaires sont stables dans des solutions à pH élevé, par contre, s'ils sont exposés à long terme à solution de base concentrée, ils se dissolvent. En présence de HF et HClO<sub>3</sub> chaud.

Les cations présents dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés dans le processus d'échange d'ions la (figure 3-5) représente l'unité structurale de la magadiite et les liaisons chimiques. Donc, les silicates lamellaires sont considérés comme des échangeurs d'ions de grande capacité [43].

Autrement, il existe une flexibilité relativement importante des rayons et les charges des cations présent entre les feuillets des polysilicates lamellaires. De nombreuses publications confirment l'échange réussi de cations intercalaires par de petits cations hydrogène (H<sup>+</sup>) [36, 47-49]. Après l'introduction de nouveaux cations dans l'espace

intercalaire, L'espace basal est réglable en fonction de la taille des cations introduits. Par conséquent, de nouveaux matériaux microporeux ou même mésoporeux peuvent être créés. Par conséquent, les grands cations intercalaires peuvent être traités comme des piliers entre les feuillets des polysilicates [50-54], les paragraphes suivant vont détaillé les caractéristiques des feuillets des polysilicates ainsi que le rôle des cations présents entre les feuillets.

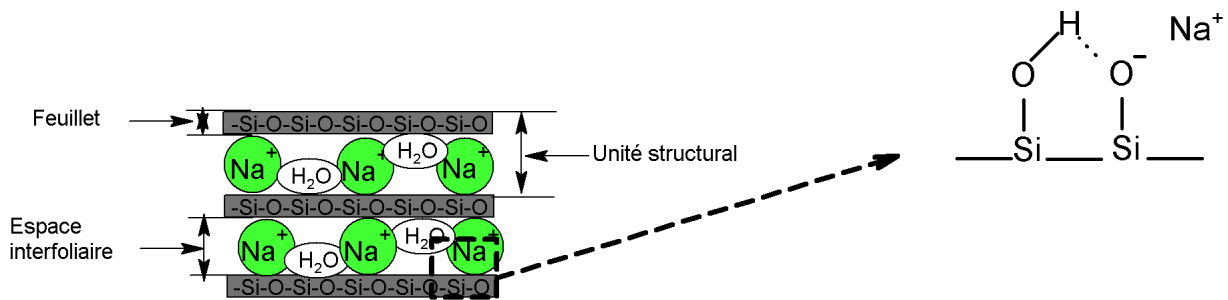


Figure 3-5: Représentation schématique de l'unité structurale de la magadiite-Na et le type d'interaction avec les ions sodium

### 3.5 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'un matériau à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH et elle est donnée généralement pour un pH neutre.

La détermination de la CEC de la magadiite a été effectuée par plusieurs auteurs [3, 21, 55], un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorure de baryum ou du chlorure de magnésium. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation. On mesure ensuite la quantité de cations libérés.

Les valeurs de CEC (meq/100g) pour quelques matériaux sont données dans le Tableau 3.5, on constate que la magadiite-Na possède une capacité d'échange cationique intéressant par rapporte aux matériaux argileux [3].



Tableau 3.5- Capacités d'échange cationique de quelques matériaux

| Matériaux        | CEC (meq/100g) |
|------------------|----------------|
| <b>Magadiïte</b> | <b>80-200</b>  |
| Montmorillonite  | 60-150         |
| Vermiculites     | 120-200        |
| Illites          | 10-40          |
| Kaolinites       | 3-15           |
| Chlorite         | 10-40          |

### 3.6 Propriétés d'échange de la Na-magadiïte

Ce type de réaction concerne l'échange des cations interlamellaires des polysilicates en feuillets tels que la magadiïte avec d'autres cations comme les protons, les 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). L'échange ionique des ions sodium de la magadiïte avec les protons pour former l'acide silicique correspondant à été parmi les premières réactions de ce genre effectués sur les polysilicates lamellaires [4]. Différents types de cations de type alkylammonium, triméthylalkylammonium, diméthylalkylammonium et dérivés d'alkylpyridinium ont été insérés dans l'espace interlamellaire de la magadiïte par échange cationique.

### 3.7 Echange par des cations inorganiques

#### 3.7.1 Echange avec des protons (magadiïte-H)

Eugster (1967) a montré qu'une magadiïte naturelle traitée par l'acide chlorhydrique (HCl) dilué perdait la totalité de ses ions de sodium. La magadiïte-H a également été synthétisée par Brindley en 1969 par traitement à l'acide chlorhydrique 0,1N, mais la distance basale résultante a été évaluée à 11,20 Å (figure 3-6), invariante lorsque le produit est maintenu sous vide. Lagaly et al ont également étudié un échantillon de magadiïte-H obtenu à partir d'une magadiïte-Na de synthèse [21]. La formule structurale du produit obtenu s'écrit  $H_2Si_{14}O_{29.5} \cdot 4H_2O$  et développe une équidistance d'empilement de 13,20Å, qui décroît jusque 11,2Å lorsqu'elle est totalement déshydratée.

Le diffractogramme des rayons X de la magadiite-H, a montré que la conservation paramètres  $a$  et  $b$  de la maille de la magadiite-Na, n'est pas possible, l'échange des ions sodium par des protons conduisant à une distorsion de la symétrie pseudotétraгонаle des feuillets silicatés. Cependant, le diffractogramme des rayons X et le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une magadiite obtenue à partir d'une magadiite-H traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium, coïncide avec le produit de départ [40, 56]. Ainsi, un traitement avec un acide ou une base modérée n'altère donc pas la structure locale des feuillets silicatés et l'étude par microscopie de la morphologie de la magadiite acidifiée a montré qu'elle possède le même faciès en rose des sables que a forme sodée. Cependant, l'arrangement des feuillets est un peu différent puisque, à l'inverse de la forme sodée, il génère une microporosité interparticulaire (figure 3-6).

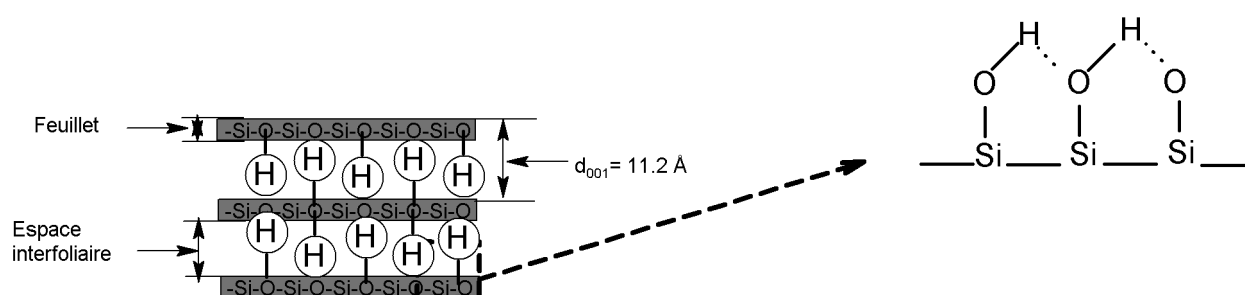


Figure 3-6: Représentation de l'unité structurale de la magadiite-H et type d'interaction du feuillet silicate avec les protons

### 3.7.2 Echange avec d'autres cations inorganiques

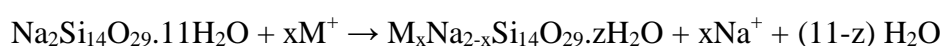
Les ions sodium d'un polysilicate lamellaire de type magadiite peuvent donc être totalement échangés par des protons, mais peuvent également l'être par d'autres cations inorganiques, tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  [4, 57],  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  [58, 59],  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^+$  [49, 55, 60, 61],  $\text{Ag}^+$  [62],  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [57], et  $\text{Eu}^{3+}$  [63],  $\text{Co}^{2+}$  [64, 65]. Les échantillons qui en résultent ont permis de montrer des variations d'espacement basal  $d_{001}$  (Brindley 1969) et de comportement thermique, engendré par le rayon ionique, la densité de charge et les coefficients de diffusion des ions [57, 59, 63].

L'échange ionique total des ions de sodium d'une magadiite par des protons a permis d'intercaler dans l'espace interfoliaire des polyoxocations d'alumine, dont le diamètre est environ égal à  $8,6\text{Å}$  [66]. Le produit final est un catalyseur acide avec une distance

interfoliaire de l'ordre de la microporosité. Des études aussi ont montré que l'intercalation de l'acide acétique dans l'espace interfoliaire de la magadiite donnée comme produit un matériau microporeux avec un diamètre de pores égal à 5.5Å [67]. Les auteurs ont montré que pour obtenir la plus grande surface spécifique, les conditions optimales sont obtenues pour une réaction effectuée à 50°C pendant 24 heures. Les surfaces BET mesurées pour ce matériau à 300, 500 et 700°C sont respectivement égales à 263, 248 et 261m<sup>2</sup>/g de solide sec. Cette étude souligne qu'une magadiite-Na de départ serait retrouvée dès lors que ce matériau est mis en suspension avec des ions Na<sup>+</sup>.

### 3.7.3 Echange par des cations organiques

Les recherches précédentes ont montré que l'obtention de dérivés organiques n'était pas possible avec une magadiite naturelle [20]. Par contre, sous des conditions expérimentales contrôlées, ont réaliser cela avec une magadiite naturelle ou synthétique. Une étude complète en 1975 a permis de réaliser l'échange de la magadiite à partir de solutions aqueuses (ou mélanges d'eau et d'éthanol à 10% maximum) de chlorures d'alkylammonium, d'halogénures de trimethylalkylammonium, de chlorures de dimethylalkylammonium, etc, à pH 7,5-8 et à température ambiante, ou 65°C. La réaction d'échange cationique peut s'écrire comme suit:



Ces échanges avec des cations organiques induisent une augmentation de l'espacement basal ( $d_{001}$ ), qui évolue linéairement avec la longueur de la chaîne du cation. En fonction de la nature des molécules organiques, des modèles d'intercalation ont pu être proposés (Figure 3-7).

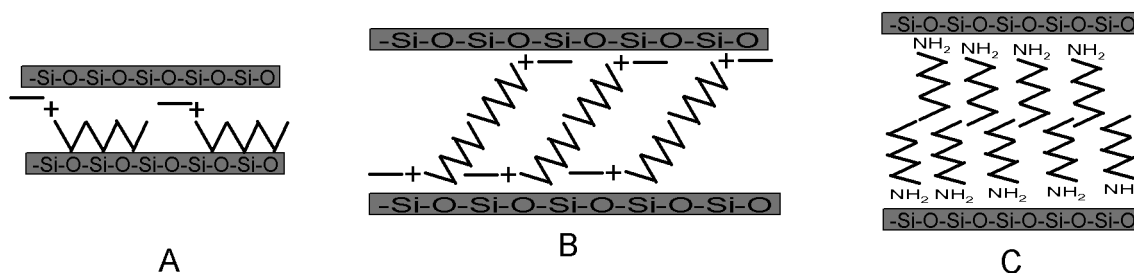


Figure 3-7: Modèles de l'intercalation de dérivés organiques intercalés dans la magadiite [32, 33].



L'arrangement bicouche des molécules organiques entre les feuillets de la magadiite a également été observé [68], en intercalant le chlorure de cétypyridinium (CP). L'intercalation n'est quantitative que par addition du chlorure de CP en double excès de la capacité d'échange de la magadiite. Il n'est toutefois pas possible de conclure entre une pénétration partielle des groupements organiques dans l'espace interfoliaire ou une réaction de quelques cristaux seulement de magadiite. Cependant, la synthèse de dérivés organiques peut être complète et s'effectuer en une seule étape rapide dans le cas des alkylammonium tel que cetyltriméthylammonium et tetracetyltriméthylammonium [30, 69, 70]. Pour ces synthèses, les auteurs utilisent du métasilicate et de l'acide nitrique. Il est possible de récupérer ensuite la magadiite de départ par extraction des composés organiques.

Enfin, partant d'une analogie entre les smectites et la magadiite, des études ont montré que l'intercalation de molécules organiques dans une silice lamellaire induit une augmentation significative de l'adsorption de benzène d'une solution aqueuse [71], car la magadiite traitée ainsi devient plus hydrophobe. De plus, la copolymérisation de groupements greffés avec du méthacrylate conduit à un nouveau type de matériaux lamellaires silicate/polymères organiques intercalés, ces derniers étant liés à l'espace interfoliaire par liaisons covalentes. Ceci est l'inverse de ce qui est observé dans le cas d'assemblages argiles-polymères organiques, où ce sont les interactions ioniques qui dominent entre les feuillets silicatés et les molécules organiques [72]. La préparation d'un organo-magadiite modifiée avec de la polyéthylèneimine (PEI) a montré une bonne absorption du CO<sub>2</sub> [73].

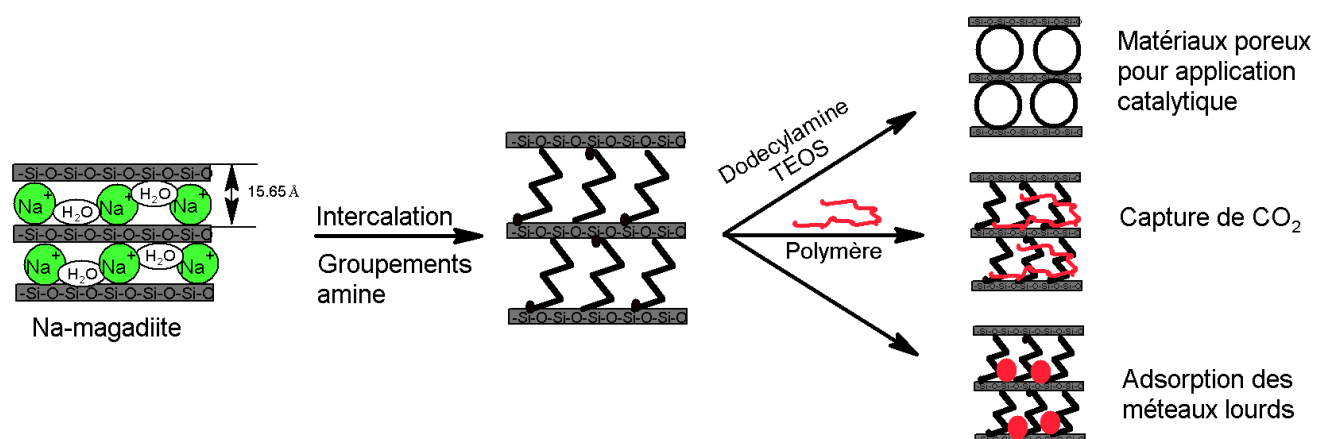


Figure 3-8: Représentation schématique de l'intercalation des groupements amine dans la magadiite et les différents domaines d'application.

### 3.8 Propriétés de greffage

Les polysilicates en feuillets tels que la magadiite contiennent dans leurs espaces interfoliaires des groupements silanols terminaux très réactifs [3]. Une réaction de greffage consiste en la formation d'une liaison covalente entre les fonctions silanols de magadiite-H et divers composés organiques pour former des composés intercalés. Les premières réactions de greffage avec la magadiite-H ont été effectuées avec différents types d'organosilanes. Ainsi dans les années 1980, Ruiz-Hitzky a réussi à greffer des molécules de type triméthylchlorosilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Cl), hexaméthylidisilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH), hexaéthyl disilane ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH) et du chloro méthyl diméthylchlorosilane (ClCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Cl) [74]. En effet, les groupements silanols rendus accessibles par l'intercalation préalable du NMF ou du DMSO réagissent avec les organosilanes dans une solution de dioxane portée au reflux [27, 74-76]. Pour d'autres molécules plus volumineuses, telles que le diméthylphénylchlorosilane (CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)Si-Cl. Des travaux évoluent les mécanismes de greffage dans la magadiite pour fournir des niveaux élevés de renforcement mécanique dans des composites en caoutchouc styrène-butadiène (SBR) [77]. Ainsi que des travaux ont montré l'utilité potentielle de la magadiite fonctionnalisée au soufre comme charge active pour les formulations composites élastomères, ainsi que l'utilisation du squalène comme sonde de l'accessibilité intercalaire des minéraux en argile fonctionnalisées au soufre [70]. Une dernière étude montre qu'on peut faire un greffage direct sur la magadiite acidifiée (H-magadiite), qui réagit directement avec du sulfure d'éthylène (ES) dans différentes conditions contrôlées produisant un silicate hybride intercalé (Mag-ES) [78].

### 3.9 Application des polysilicates lamellaires

En raison de sa stabilité thermique élevée, de sa structure en feuillets et de sa surface spécifique élevée, on s'attend à ce que les polysilicates soient similaires aux zéolites comme support catalytique pour l'oxydation des composés organiques volatils [79]. Après l'introduction de composés actifs dans l'espace intercalaire ou dans les couches de silice en feuillets, les matériaux mentionnés ci-dessus pourraient être utilisés comme catalyseur pour diverses réactions. Selon la nature du composé introduit ou du cation, ils peuvent être utilisés également comme capteurs [80]. Les polysilicates lamellaires sont également des adsorbants efficaces [80]. Il est possible de former une liaison entre les couches de silice et les polymères et par conséquent, obtenir un matériau nanocomposites. Nous détaillons dans les paragraphes

suivant toutes les applications possibles des polysilicates lamellaires et plus en détail la magadiite. Le schéma ci-dessous résume presque tous les travaux qui se sont basés sur la magadiite (figure 3-9).

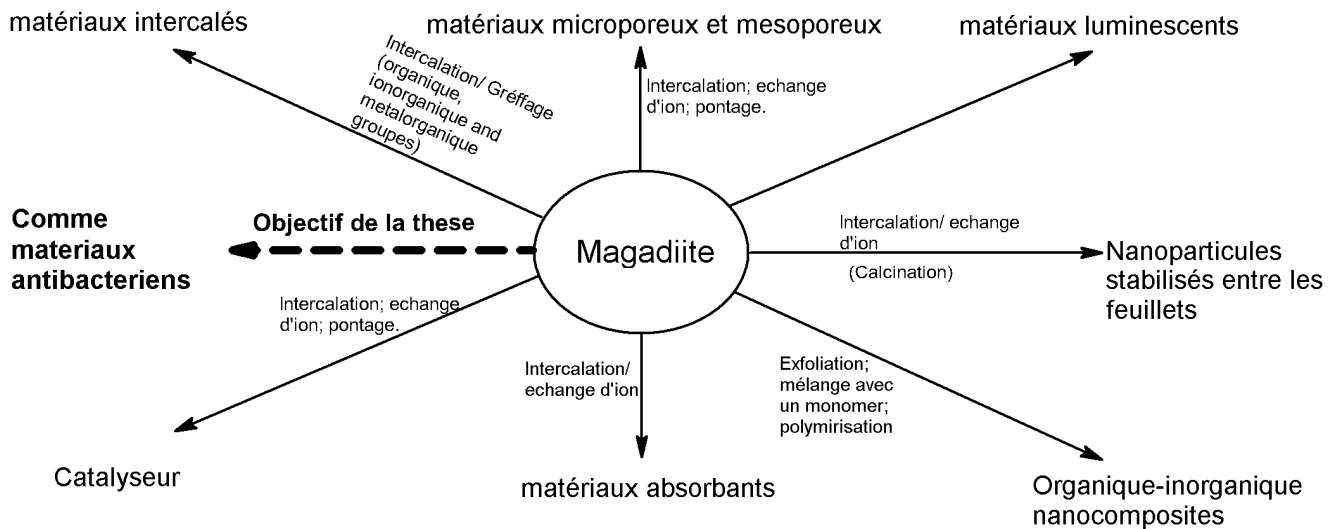


Figure 3-9: Représentation schématique des application du silicate en feuillet de type magadiite-Na.

Rapport-gratuit.com  
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

### 3.9.1 Matériaux adsorbants

L'intercalation ou le greffage de composés dans les espaces interlamellaires des polysilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants) (figure 3-10). 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 de 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 des polluants tels que les métaux lourds [75, 81-83], les dioxines [84]. Des chercheurs ont montré qu'on peut préparer un matériau adsorbant à base de polysilicate lamellaire magadiite modifiée au organo-magadiite avec de la polyéthylèneimine (PEI) [73].

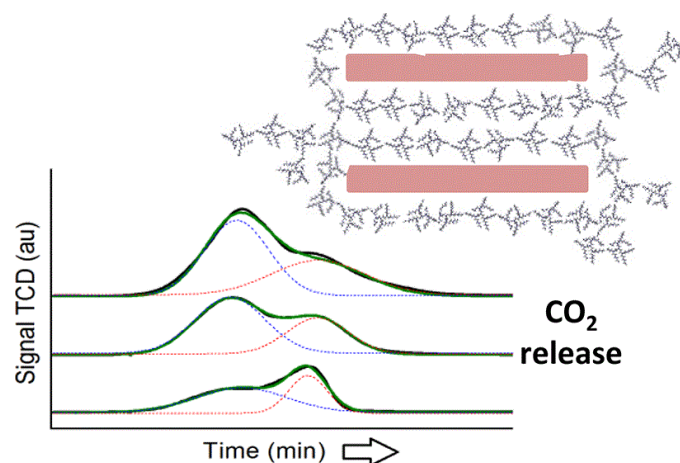


Figure 3-10: Représentation schématique de la magadiite modifiée par le (PEI) et le diagramme adsorption du CO<sub>2</sub> [68].

### 3.9.2 *Domaine de la catalyse*

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type alumino-silicates et d'oxydes métalliques [85-89]. Les polysilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Les polysilicates acidifiés tels que la H-magadiite et la H-kenyaite sont utilisés dans la transformation des hydrocarbure [90]. La grande utilisation des polysilicates dans la catalyse est sous forme pontée [91, 92]. La surface des polysilicates lamellaires, trop faible pour une application en catalyse [3], cette surface a été augmentée en utilisant des procédés: les feuillets silicates sont éloignés par gonflement avec une molécule organique, puis, ils sont soit séparés pour donner comme des matériaux délaminé, soit transformés en matériaux à piliers par insertion d'un précurseur de silice dans l'espace interlamellaires. La conversion catalytique de l'éthanol en éthylène et acétaldéhyde comme produits (figure 3-11), a été faite par la magadiite modifiée avec l'aluminium ou le vanadium (Al-V-magadiite) avec des rapports molaires Si / Al = 15 et Si / V = 33 [93].

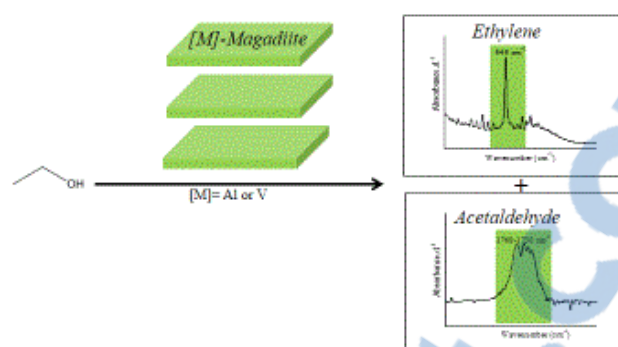


Figure 3-11: Représentation schématique des-magadiites modifiées avec Al ou/V et leur application à la conversion du méthanol [88].

### 3.10 Modification des polysilicates lamellaires

Les polysilicates lamellaires peuvent être facilement modifiés à l'aide de diverses méthodes et techniques. En raison de la structure et des propriétés des feuillets de silice, les silicates lamellaires peuvent être considérés comme des matériaux similaires aux zéolites. Ainsi, en décrivant et en systématisant ces possibilités de modification distinctives, il est approprié d'utiliser la même classification que celles utilisées pour les silicates tridimensionnels.

#### 3.10.1 Préparation des matériaux microporeux et mésoporeux

Les cations intercalés agissent comme des piliers entre les couches du polysilicate lamellaire. La distance ( $d_{001}$ ) entre les couches de silice augmente [30, 51, 52, 94, 95], par conséquent, des matériaux micro et ou des mésopores sont créés. Un tel matériau modifié avec des «piliers» actifs accessibles pourrait être utilisé comme catalyseur. Ainsi, de nombreuses études basées sur des silicates lamellaires comme précurseurs ont été rapportées pour la synthèse des tamis moléculaires tel que énuméré dans le (Tableau 3.6). Ces silicates lamellaires incluent la magadiite, kanemite et l'octosilicate. En plus des lamellaires se sont trouvés des Co-phases dans la synthèse de ZSM-11 et de ZSM-5 [96, 97]. Zones et al ont également trouvé que la magadiite était une phase intermédiaire dans la synthèse de ZSM-12 et ZSM-23 [98]. Les exemples des zéolithes synthétique faits à partir des silicates lamellaires incluent ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-39, ZSM-48, EU-2, FU-1, SSZ-15, ferrierite, mordenite, silicate-1 et silicate-2 comme énuméré dans le (tableau 3-6). La kanemite et la magadiite ont été les précurseurs de zéolithes les plus étudiées. Deux types de magadiite poreuse (figure 3-12), ont été synthétisés

via un Co-tensioactif intercalaire bidimensionnel dirigeant l'hydrolyse TEOS et la polymérisation par consensation à partir d'un magadiite pour obtenir Na-[Al] synthétique Post-synthèse de greffe de l'aluminium dans le cadre de Si—O intercalaire de (PMH) à partir de précurseur de NaAlO<sub>2</sub> [53]. La magadiite a été aussi utilisé comme composite avec des zeolites tels que ZSM-5, ZSM-23, ZSM-5 et ZSM-23, à l'aide d'isopropylamine et de 2-propanol en tant qu'agent organique dirigeant et Co-solvant respectivement [99]. La zéolite L a été préparée par la méthode de conversion hydrothermale de la magadiite [100].

Tableau 3.6-Synthèse des matériaux mésoporeux et microporeux à partir de silicates lamellaires.

| Matériaux synthétisés                                     | Silicates utilisés  | Références |
|---|---------------------|------------|
| FSM-16  | Kanemite            | [101, 102] |
| MCM-41  | Magadiite           | [103, 104] |
| ZSM-5   | Octosilicates       | [105]      |
| ZSM-11  | Kanemite            | [106]      |
| ZSM-12, ZSM-35, ZSM39,<br>ZSM-48, EU-2,<br>FU-1 et SSZ-15 | Magadiite           | [107, 108] |
| Ferrierite  | Kanemite            | [110, 111] |
| Silicalite-1  | Kanemite            | [110]      |
| Silicalite-2  | Kanemite/ Magadiite | [97, 109]  |
| Mordenite   |                     |            |

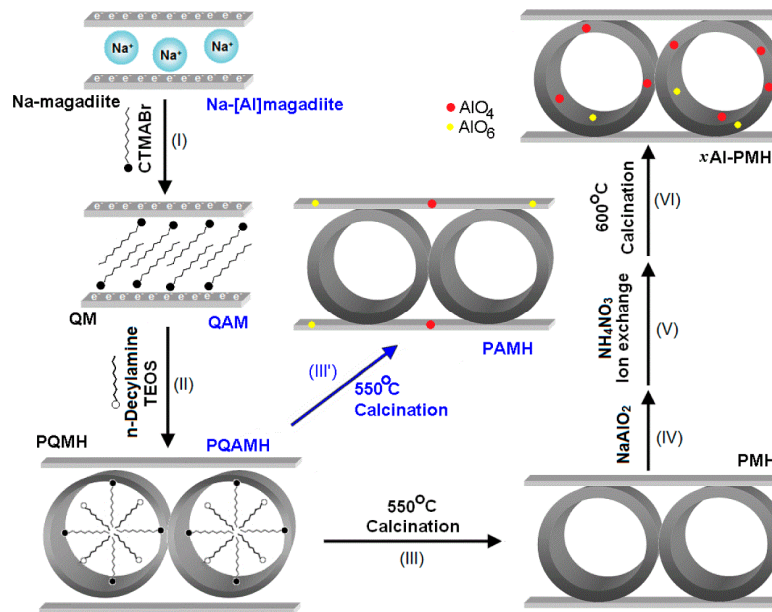


Figure 3-12: Représentation schématique d'une nouvelle magadiite poreuse [48].

### 3.10.2 Préparation des matériaux luminescents

La méthode la plus populaire et dans en même temps la plus simple pour ajuster les propriétés des polysilicates lamellaires est un échange d'ions des cations intercalaires. L'introduction de nouveaux cations, caractérisés par un rayon plus grand que ceux échangés, entraîne un gonflement des feuillets. Les cations intercalés agissent comme des piliers entre les couches du matériau. La distance ( $d_{001}$ ) entre les couches de silice augmente et [63, 112, 113], par conséquent, des matériaux micro et ou des mésoporeux sont créés. Un tel matériau modifié avec des «piliers» actifs accessibles pourrait être utilisé comme catalyseur.

### 3.10.3 Préparation des matériaux nanocomposites

Les propriétés d'un autre matériau nanocomposites métal-silicate ou polymère/métal-silicate en couches ont été décrites par Ozawa et al. [44, 45], qui ont préparé avec succès des nanocomposites Ag et ZnO-magadiite, contenant des particules monocristallines Ag et ZnO bien dispersées, avec une taille comprise entre 3-5 nm (figure 2.19). Kalvachev et al. [23] décrit l'activité d'une kenyaite contenant du cobalt dans une oxydation complète de l'hexane. Aussi, après l'intercalation du précurseur  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , la stabilité de la structure a été rapportée.

### *3.11 Les matériaux composites antibactériens*

Les argiles présentent des caractéristiques structurelles utiles aux applications biologiques, pharmaceutiques, cosmétiques et médicales [114]. Les minéraux d'argileux modifiés sont souvent utilisés comme vecteurs de médicaments, de protéines et, en général, de substances actifs [2, 112, 115-117]. La possibilité d'incorporer des composés organiques ou inorganiques antibactériens à la structure en feuillets telles que les argiles soient des matériaux souhaités en médecine. L'intercalation de composés organiques dans des argiles inorganiques en couches fournit une voie utile et appropriée pour préparer des composites organiques-inorganiques qui contiennent des propriétés à la fois inorganique et comme invité organique dans un matériau unique.

Les polysilicates lamellaires tels que la magadiite possèdent aussi des propriétés d'échange cationique et d'intercalation remarquable qui leur permettent sans aucun doute de développer une nouvelle famille de matériaux antibactériens inédits.

#### *3.11.1 Les catégories des matériaux antibactériens composites*

Les matériaux antibactériens se divisent en deux grandes catégories : les matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques et les matériaux composites antibactériens organique-inorganiques.

La plupart des matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques utilisent des cations inorganiques possédant une activité antibactérienne potentielle connues tels que les métaux lourds de type  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  [1, 2, 112, 118].

Les matériaux antibactériens composites organique-inorganiques utilisent des cations ou des molécules organiques, antibiotique ou non (pouvant générer une activité antibactérienne), tels que le Norfloxacin, le 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (DABCO), le Quinuclidinole et le Chlorhexidini Acetas (AC) [119, 120].

On notera que grâce à leurs importantes propriétés, les argiles de type montmorillonite constituent l'une des classes de matériaux les plus utilisés dans la préparation de solides composites antibactériens [117, 121, 122].



### 3.11.2 Test biologique

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. L'étude des interactions matériaux antibactériens-bactéries permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui peuvent influencer sur l'action des matériaux antibactériens [123].

L'effet antibactérien agit :

- Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

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

### 3.11.3 Halo test

Le test biologique appelé halo test est l'une des techniques les plus utilisées pour tester l'activité antibactérienne ou la croissance bactérienne. En effet, les zones d'inhibition apparaissent comme des halos clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée. La Figure 3-13 donne des exemples du test de halo pour les matériaux montmorillonite-Ag et Mica-Ag et Mica-Norfloxacine contre la bactérie *Escherichia coli* [117, 120, 123].



Figure 3-13: représentation des résultats du test biologique pour les matériaux montmorillonite-Ag, Mica-Ag, et Mica-norfloxacine contre les bactéries *Escherichia coli* et staphylocoque [118].

### 3.12 Les mécanismes proposés pour l'activité antibactérienne

Le mécanisme exact sur l'effet antibactérien des matériaux contre divers systèmes bactériens sont bien établis (Figure 3-14), mais très peu connu de leur mécanisme bactéricide au niveau moléculaire et ce mode d'action. Des chercheurs ont proposé deux mécanismes possible pour l'inhibition des bactéries Les mécanismes possibles pour les réductions observées dans le nombre de bactéries sont proposés. Un modèle implique l'adsorption des bactéries à partir de la solution et l'immobilisation sur la surface de matériau antibactériens [121]. Les deux modèles de mécanisme inhibition bactériens sont basés sur la destruction des parois bactérienne (Figure 3-14), sur le schéma suivant nous donnons un exemple d'inhibition sur la surface d'une organo- montmorillonite modifiées.

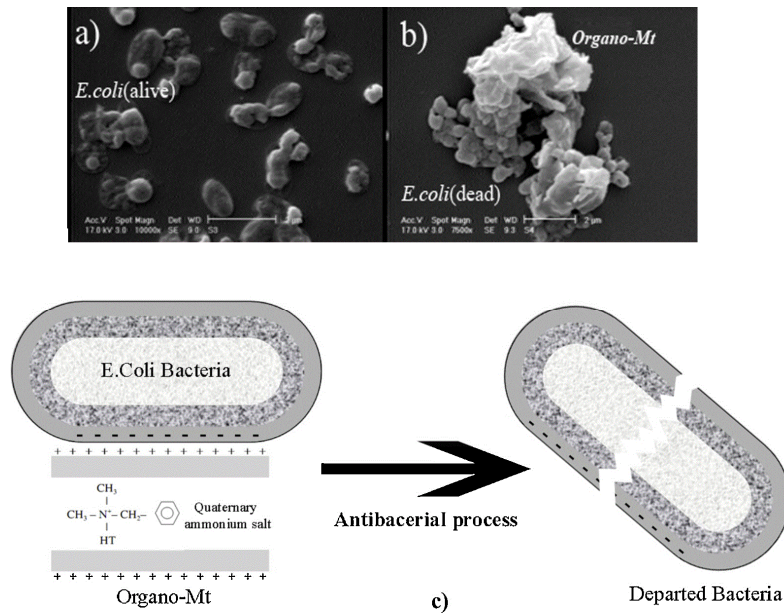


Figure 3-14: Images MEB de *E. coli*, (b) réaction de montmorillonite (Mt) avec *E. coli*, et (c) mécanisme schématique sur les propriétés antibactériennes d'une Montmorillonite modifiée organiquement.

Le comportement antibactérien des nanoparticules de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a également été étudié par l'analyse (MEB) contre la bactérie *E. coli*. Les figures 3-15a et b montrent des images bactériennes avant et après traitement. Avant le traitement avec des nanoparticules (figure 3-15a), la membrane de la bactérie *E. coli* par contact direct est régulière et uniforme. Cependant, le traitement avec des nanoparticules de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  provoque des dommages considérables sur la bactérie *E. coli* (figure 3-15b). La membrane cellulaire endommagée peut conduire à la fuite de minéraux, de protéines et de matériaux génétiques, et finalement à la mort des cellules [124, 125].

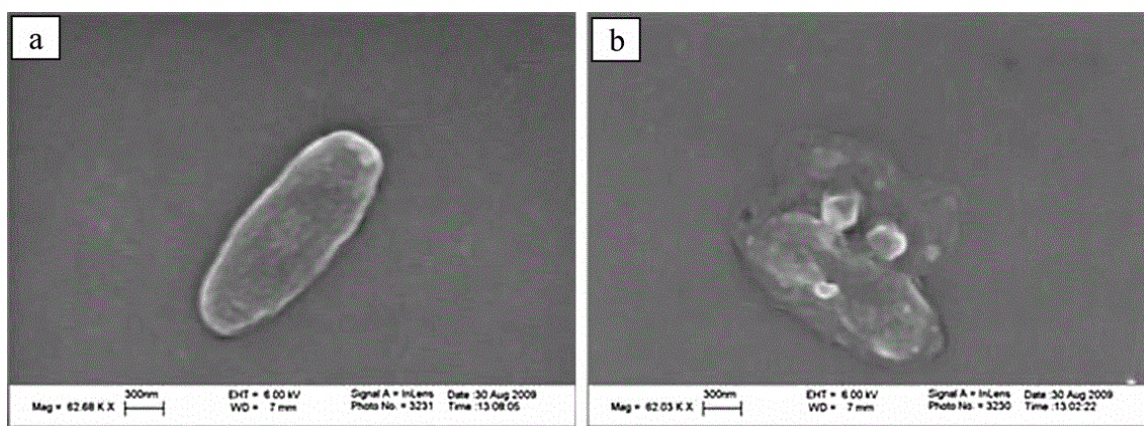


Figure 3-15: Images (MEB de la bactérie avant l'inhibition (a) et après l'inhibition (b) [126].

### 3.13 Le processus de conception de ce projet

En examinant la littérature, on constate que bien des études sur les réactions d'échange cationique et d'intercalation ont été effectuées sur différents composés (Figure 3-9). 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 sur la formation de nouveaux matériaux composites antibactériens formés par des métaux lourds même d'un antibiotique et de magadiite. Le schéma (figure 3-16) suivant résume le processus de ce projet.

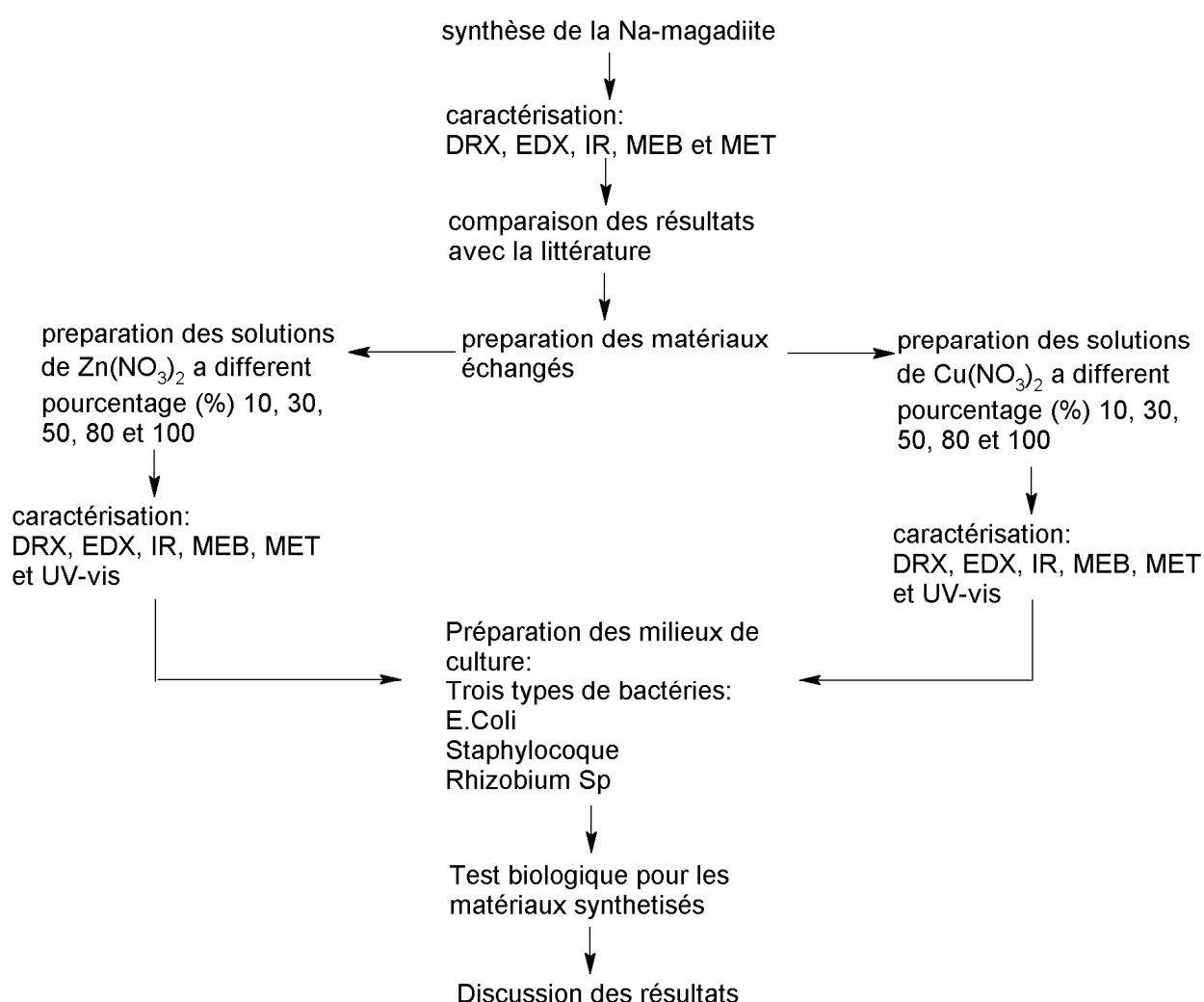


Figure 3-16: Organigramme des expériences de synthèse et de caractérisation des matériaux synthétisés et leurs tests biologiques

## **Partie II**

# **Protocoles et techniques de caractérisation**

## **Chapitre II: Protocoles et techniques de caractérisation**

Dans ce chapitre II les protocoles et les modes d'obtention de la magadiite sodique (magadiite-Na) et des matériaux composites à base de cuivre et de zinc (magadiite-Cu et magadiite-Zn) ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées telles que la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), les analyses thermiques (TG-ATD) et Chimiques (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et la spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse (DRUV). il sera aussi décrit pour chaque technique le mode de préparation des échantillons et les conditions d'analyse.

### **4 Réactifs et protocoles de synthèses**

#### *4.1 Réactifs*

Les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés au cours de ce travail sont regroupés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1-réactifs utilisés et leur description

| Source  | Réactif  | Pureté (observation)   | Fournisseur   |
|---|--|--|---|
| Silicium                                      | Ludox HS30<br>MN Kieselgel 60  | 40 % SiO <sub>2</sub> , 60 % H <sub>2</sub> O<br>0,063-0,2 mm<br>70-230 mesh | Aldrich<br>Macherey-Nagel   |
| Cations                                       | Hydroxyde de sodium<br>NaOH<br><br>Acide chlorhydrique<br>HCl  | > 98%<br><br>35%   | Fluka<br><br>Biochem  |
| Cuivre<br><br>Zinc<br><br>Ampicilline sodique | Nitrate de cuivre<br>Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O<br>Nitrate de zinc<br>Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O |  | Panreac<br><br>BIOCHEM<br>Chemopharma<br><br>Laboratoire de biotechnologie<br>(université d'Oran) |
| Solvants                                      | Ethanol<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 99.9%  | Merck   |
| Bactéries                                     | E. coli<br>Staphylocoque<br>Rhizobium Sp   |  | Laboratoire de biotechnologie<br>(université d'Oran)  |

4.2 Protocoles de synthèse

4.2.1 protocole de synthèse de la magadiite-Na

A une solution alcaline de soude, on ajoute sous agitation la source de silice. Après homogénéisation à température ambiante, le mélange réactionnel est transféré dans un autoclave en acier chemisé en Teflon puis porté à la température de cristallisation de 150°C pendant 72 heures sous pression autogène . Le produit de la réaction est filtré, lavé et séché à 60°C pendant 16 heures puis caractérisé. Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure 4-1.

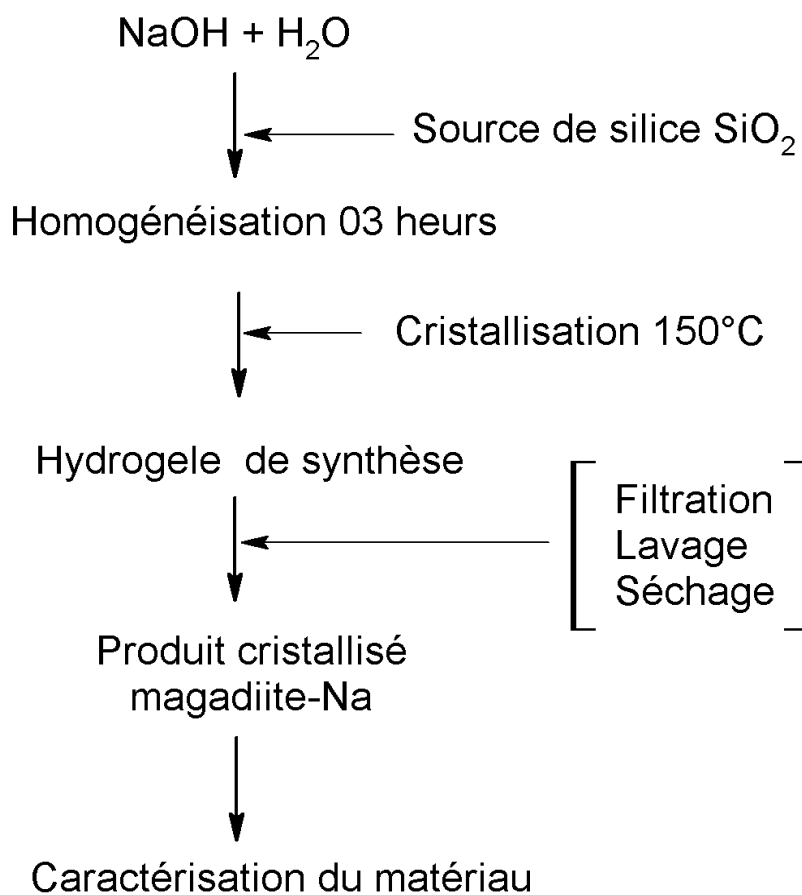


Figure 4-1: Protocole de synthèse de la magadiite-Na



4.3 Protocole de l'échange ionique

Pour la préparation des magadiite-Cu et magadiite-Zn, l'échange cationique a été réalisé par la mise en contact de la magadiite-Na avec des solutions de nitrate de ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ou de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) de telle manière à avoir des taux d'échange théoriques en cuivre ou en zinc égaux à 10, 30, 50, 80 et 100%. Ce protocole est schématisé sur la figure 4-2.

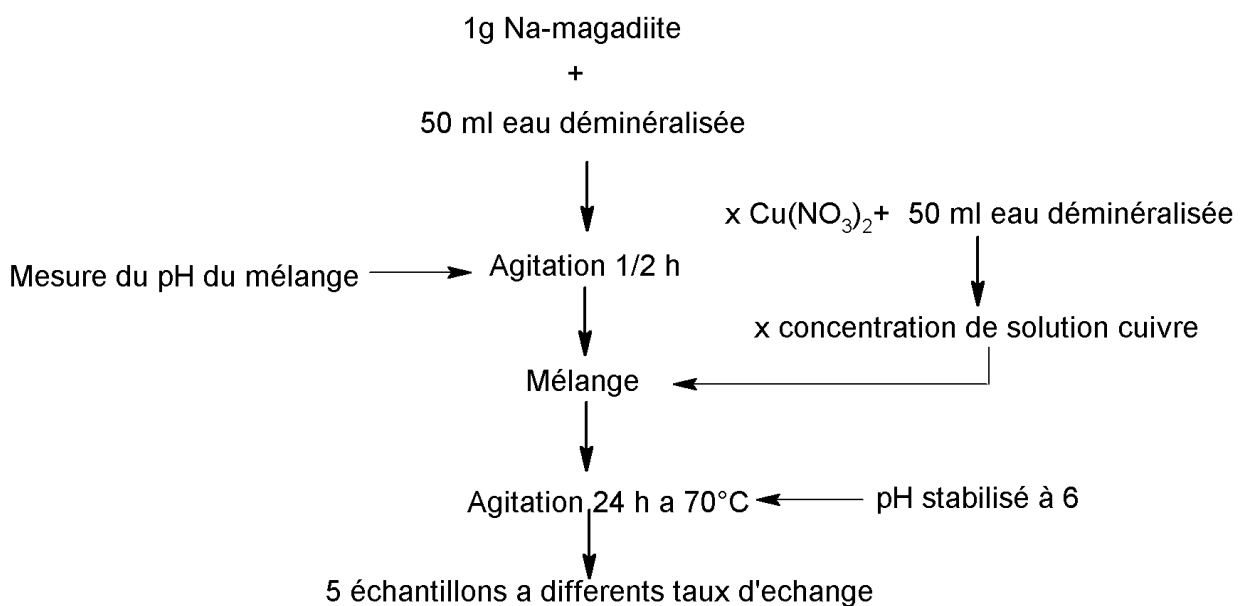


Figure 4-2: Protocole de préparation des matériaux composites Magadiite-Cu et Magadiite-Zn

Il est à noter qu'avant de procéder à l'échange d'ions des deux métaux avec la magadiite et afin d'éviter la précipitation des ions cuivre et zinc en solution, nous avons jugé utile de voir le comportement de ces deux cations en solution à différents pH. Le tracé des diagrammes d'équilibre produit grâce au logiciel MEDUSA (Figure 4-3) et (Figure 4-4) a permis de donner la distribution des espèces cuivre et zinc en solution à différents pH. Il en ressort qu'à des pH acides les métaux sont à l'état cationique. L'hydrolyse et la précipitation des métaux commencent à des pH supérieurs 6 pour le cuivre et le zinc. A des pH alcalins les espèces métalliques se trouvent sous forme de précipités insolubles. Ainsi, nous nous sommes limités pour faire l'échange à des valeurs de pH allant de 4 à 6.

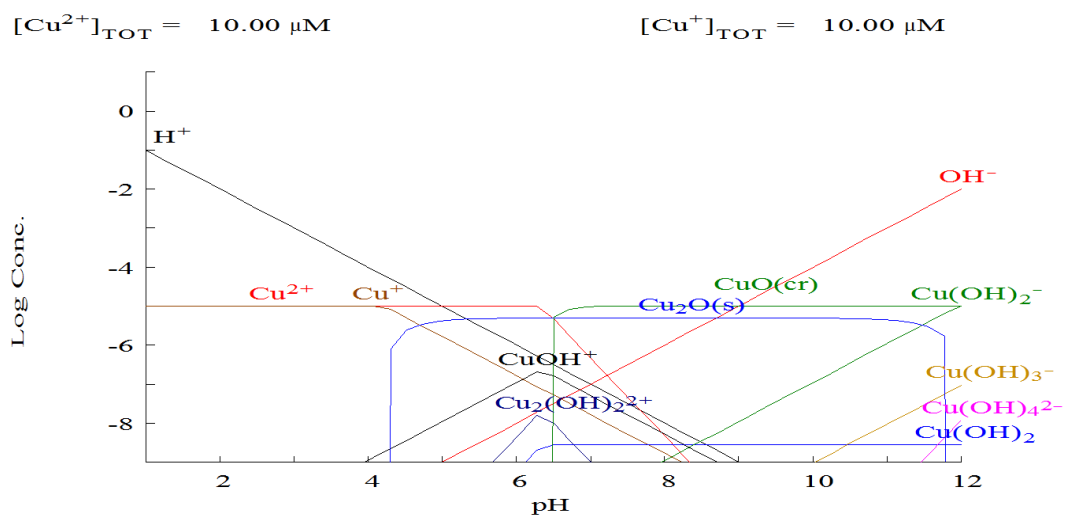


Figure 4-3: Diagramme de solubilité des espèces cuivre

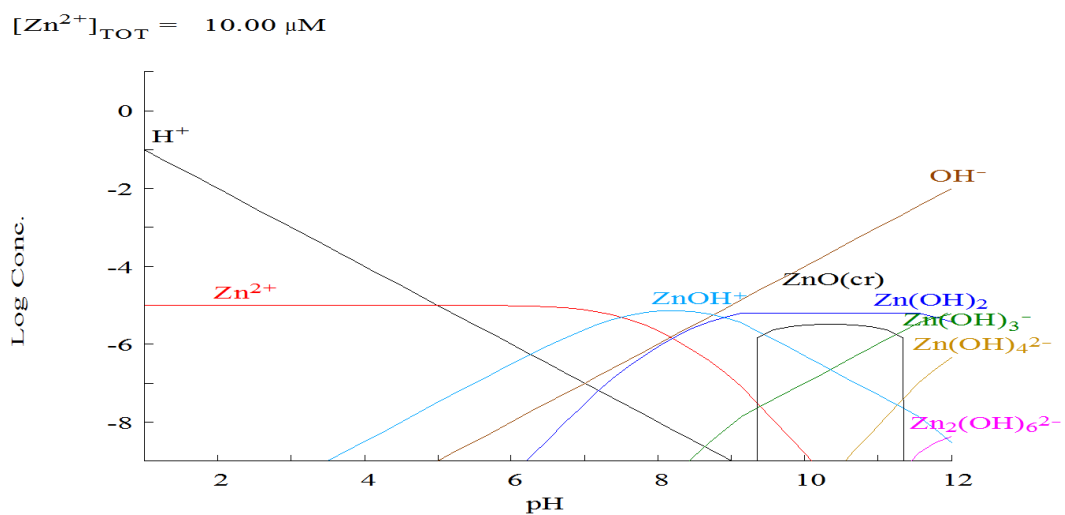


Figure 4-4: Diagramme de solubilité des espèces zinc

#### 4.4 Protocole de l'acidification de la magadiïte-Na

Le traitement de la magadiïte sodique avec des solutions acides diluées mène à la formation de l'acide silicique correspondant (magadiïte-H). Ce processus se fait par un simple échange des ions sodium par les protons et conduit à des régions interlamellaires complètement hydroxylées. La magadiïte-H a été préparée comme suit : 2 g de magadiïte-Na sont dispersés sous agitation, dans un premier temps, dans 16 ml d'eau déminéralisée, à température ambiante. La suspension obtenue est ensuite agitée et titrée par une solution d'acide chlorhydrique 1M. Environ 1 ml de la solution acide est ajouté toutes les cinq minutes. L'acidification est arrêtée quand le pH atteint une valeur entre 1.5-2. Le mélange obtenu est laissé sous agitation à température ambiante pendant vingt-quatre heures tout en maintenant le pH entre 1,5 et 2.0. Le produit de la réaction d'acidification est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée jusqu'au test AgNO<sub>3</sub> négatif, puis séché à 80°C pendant 24 heures. Il est ensuite caractérisé.

#### 4.5 Protocole de la préparation de matériau ampicilline/H-magadiïte

Une étape essentielle doit être effectuée avant de pouvoir intercaler l'ampicilline, il s'agit de la protonation de la molécule ampicilline suivant la réaction :



L'ampicilline est intercalée ensuite entre les feuillets de la magadiïte-H suivant le protocole schématisé sur la Figure 4-5.

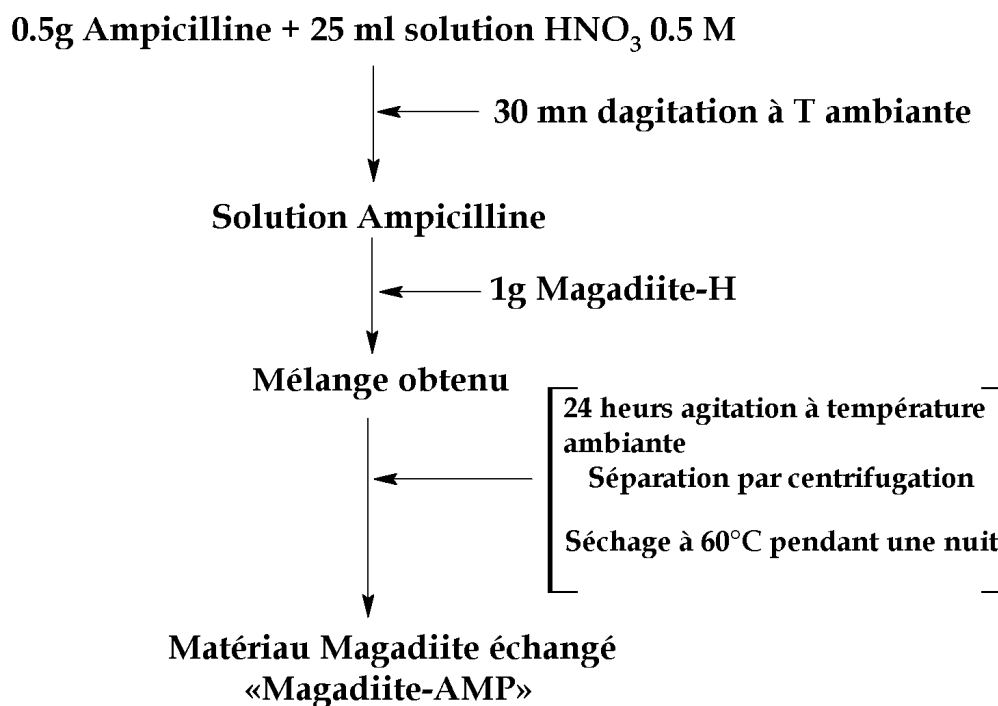


Figure 4-5: Protocole de l'intercalation de l'ampicilline

## 5 Techniques de caractérisation

### 5.1 Diffraction de rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par de très courtes longueurs d'onde ( $0.1 < \lambda < 10$ ). 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 de rayons X permet de caractériser les minéraux lamellaires, en se basant sur les valeurs de leur distance interlamellaires. Cette technique permet aussi de vérifier l'efficacité du traitement 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. En effet, la distance entre les plans, dans un cristal, peut être déterminée par la diffraction de rayons X, par la loi de Bragg (Figure 5-1):

$$d = n\lambda / 2\sin\theta$$

Avec :

n : nombre entier qui désigne l'ordre de la réflexion

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l.

$\lambda$  : longueur d'onde caractéristique de la source de rayons X.

$\theta$  : angle de diffraction.

Les polysilicates lamellaires tels que la magadiite (Figure 5-2), par exemple, sont constitués de couches empilées les unes sur les autres, la diffraction de rayons X (DRX) s'avère donc très utile pour déterminer la distance entre deux couches, ou feuillets, adjacentes. On nomme cette distance l'espacement basal ou la périodicité. La raie de premier ordre dans un diagramme de diffraction est la raie  $d_{001}$ , et donne directement l'espacement basal du minéral.

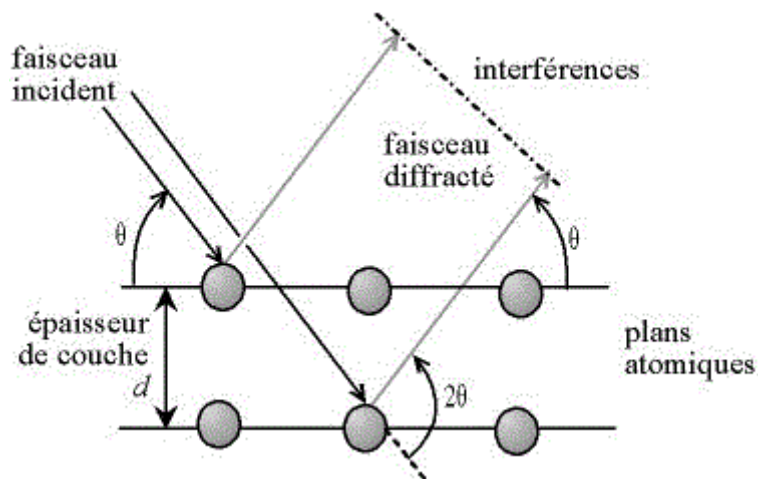


Figure 5-1: Illustration de la relation de Bragg

La figure 5-2 donne le diffractogramme théorique caractéristique de la magadiïte-Na ainsi que l'indexation des pics de diffraction.

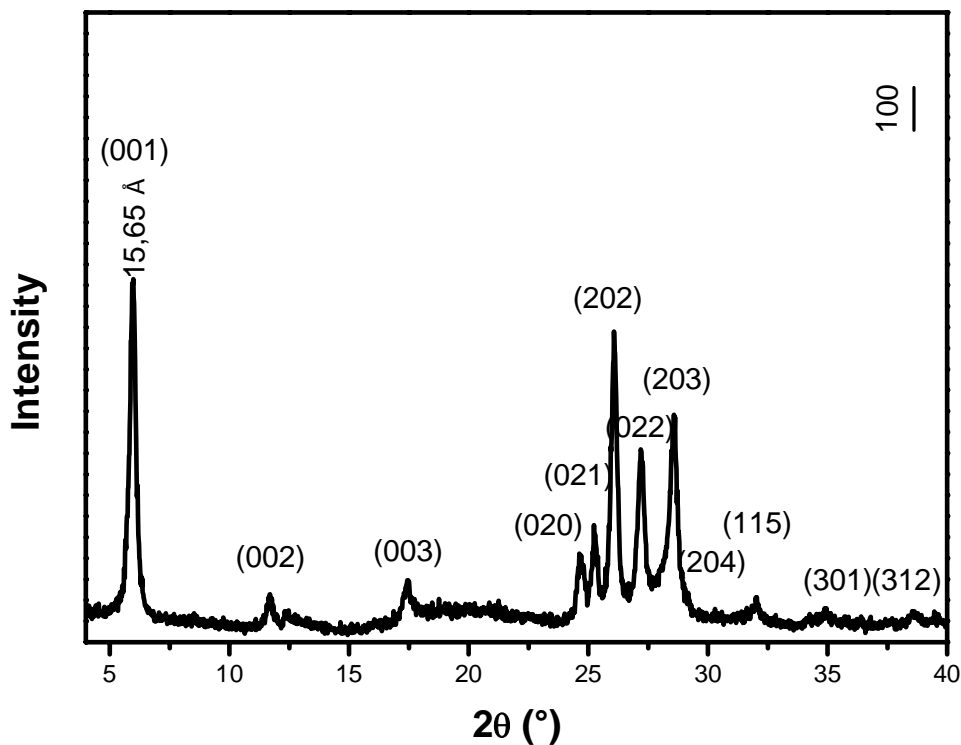


Figure 5-2: Diffractogramme de poudre de rayon X de la magadiïte-Na.

L'appareil utilisé dans le présent travail est un diffractomètre modèle Philips PW 1830, opérant sous un voltage à 40kV et un courant de 30mA et utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre  $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine angulaire  $2\theta$  entre 0 et  $70^\circ$  et avec un pas de  $0.02^\circ/s$ .



## 5.2 Etude morphologique

La microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscope optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour le MET et de quelques dizaines de nanomètres pour le MEB. Ceci est impossible sous une lumière blanche, car l'objet observé doit au moins être deux

fois plus grand que la longueur d'onde du rayonnement. Cette limite théorique est imposée par le critère de Rayleigh, et découle directement des relations d'incertitude de Heisenberg.

### 5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans certains cas, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour étudier plus précisément la morphologie et déterminer la taille des cristaux. L'image donnée par la figure 5-3 montre la morphologie roses des sables caractéristique de la magadiite-Na[22, 113]. Les rosettes d'une taille moyenne de  $5\mu\text{m}$  chacune sont formées d'un empilement parallèle ou enchevêtré de paquets de feuillets silicate.

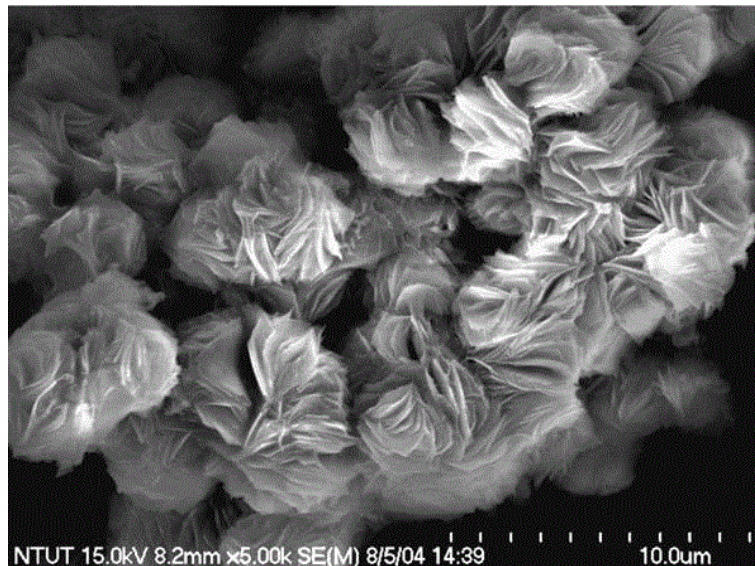


Figure 5-3: Photo MEB théorique de la magadiite montrant la forme de rosette [20].

Dans le présent travail, les échantillons à analyser sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésive conductrice double face. Ils sont ensuite métallisés d'une fine couche d'or (10 à 20 nm) par pulvérisation cathodique. L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL 30. Le vide de la chambre d'analyse est d'environ  $2.10^{-6}$  bar, la tension est comprise entre 16 et 20 kV et l'intensité du faisceau de l'ordre de 20 à 35  $\mu\text{A}$ .

### 5.2.2 Microscopie Electronique à Transmission

La figure III.3 représente le schéma d'un tel appareil, composé d'éléments généralement empilés verticalement : le canon à électrons (**1**), les lentilles entourant l'échantillon (**4**) et la chambre d'observation (**10**), le tout placé dans un vide poussé de l'ordre de  $10^{-9}$  mm de mercure. Les échantillons sont observés par transparence, visualisés sur écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point, et enregistrés sur un film photographique et/ou par une caméra numérique. L'intérêt de cette technique d'analyse est qu'elle permet de recueillir un grand nombre d'informations sur l'échantillon, comme sa morphologie (tailles et formes des cristaux, porosité), l'identification de sa structure cristalline (réseau de Bravais), ainsi que l'analyse chimique élémentaire par dispersion des rayons X.

- 1) Canon à électrons à la tension  $V_0$ .
- 2) Anode à la masse 3) Système de condenseur
- 4) Objet
- 5) Objectif
- 6) Plan focal de l'objectif avec son diaphragme déterminant l'ouverture
- 7) Plan image de l'objectif
- 8) Système de lentilles de projection
- 9) Ecran fluorescent d'observation ou film photographique
- 10) Pompes à vide



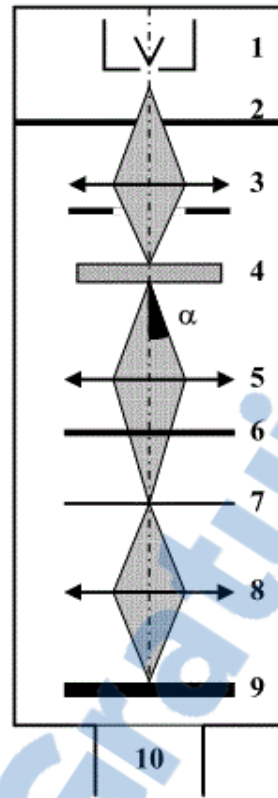


Figure 5-4: Schéma de Microscopie Electronique à Transmission.

La figure 5-4 donne les images MET caractéristiques de magadiite-Na. Celle-ci se présente sous forme de petites plaquettes rectangulaires de taille nanométriques disposées de manière parallèle ou décalée suivant les 03 dimensions de l'espace.

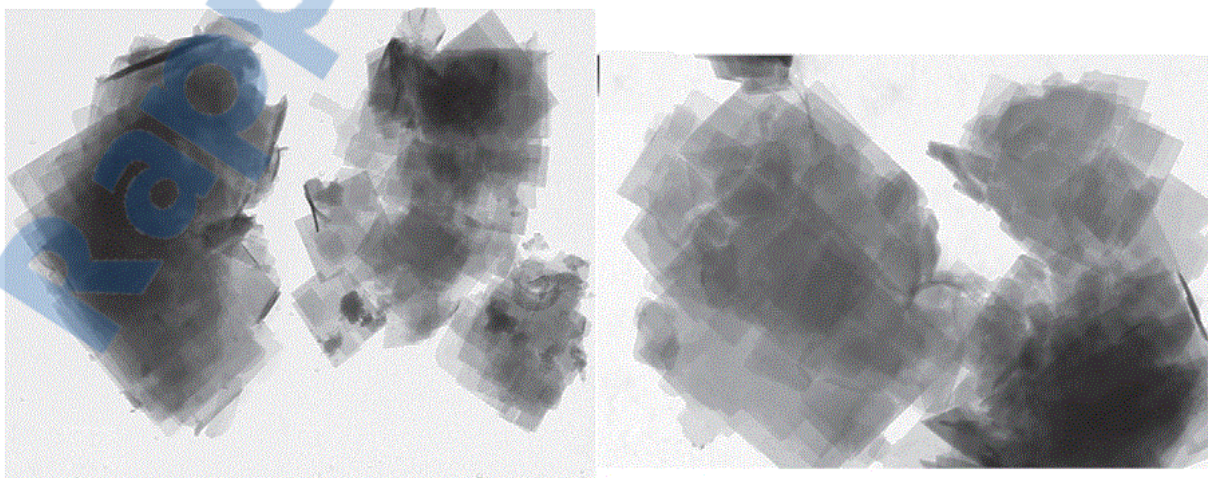


Figure 5-5: Photos MET d'une magadiite-Na [3].

Dans le présent travail, les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus sur un microscope Topcon Model EM200B, équipé d'une cathode émettrice en borure de lanthane (LaB<sub>6</sub>), permettant une résolution pointe-à-pointe de 0,17 nm, et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200kV.

### 5.3 Analyses thermiques

Il s'agit d'un ensemble de techniques permettant de déterminer le comportement d'un échantillon en fonction de la température.

#### 5.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur SETARAM-LABSYS entre 20°C et 1000 °C sous air reconstitué (mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), à partir d'une masse d'échantillon de l'ordre de 20 mg et avec une vitesse de montée en température de 5 °C par minute. Ce qui permet de déterminer la teneur en eau de l'échantillon ainsi que celle des substances organiques intercalées.

#### 5.3.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Les mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur le même appareil SETARAM-LABSYS. Celui-ci permet de mesurer, en fonction de la température, la différence  $\Delta T = (T_{\text{éch}} - T_{\text{réf}})$  entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures  $T_{\text{éch}}$  et  $T_{\text{réf}}$  sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence  $\Delta T$  se traduit par un pic exothermique si  $\Delta T > 0$  et par un pic endothermique si  $\Delta T < 0$ . Toutefois, cette technique ne permet qu'une détermination qualitative et non quantitative de l'effet thermique observé. En effet, la totalité du flux thermique absorbé ou dégagé n'est pas captée.

## 5.4 Analyses élémentaires

### 5.4.1 Analyses par microsonde électronique (EDAX)

La composition en éléments Si, Na, Cu, Zn des matériaux préparés a été déterminée par microscopie électronique à balayage PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde d'analyse EDAX (« Energy Dispersive X-ray Analysis ») de type OXFORD ISENERGY. Les cristaux sont préalablement noyés dans une résine époxy polymérisable, polis puis métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone. Le diamètre de résolution de la sonde étant de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5  $\mu\text{m}$ , les cristaux à analyser doivent présenter des dimensions de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  au minimum. Afin de déterminer la répartition des éléments dans les solides, des cartographies X et des lignes de profils en concentration ont été réalisées.

## 5.5 Spectrophotométrie infrarouge (FTIR)

L'infrarouge IR est une spectroscopie d'adsorption et une des technique les plus utilisé pour la caractérisation des composes organiques et 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 est son domaine se trouve à des nombres d'ondes entre 14000  $\text{cm}^{-1} > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$  situé entre la région visible et celle des microondes. 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) ( $4000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$ ), 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 2.5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ ).

Les vibrations caractéristiques de la magadiite-Na et de la magadiite-H sont données dans le Tableau 5.1 [59, 127]. Dans le présent travail, le spectromètre utilisé pour faire les analyses est un modèle nome FT/IR-4200 type A.



Tableau 5.1-Vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) et attributions des bandes de vibrations pour la magadiite-Na hydratée et déshydratée et de la magadiite-H.

| Magadiite-Na |            | Magadiite-H | Assignement   |
|--------------|------------|-------------|---|
| Hydraté      | Déshydraté |             |   |
| 1238         |            |             | $v_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$<br>$\text{Si-O}-(\text{H}_2\text{O})_x-\text{Na}^+$<br>$\text{Si-O}-(\text{H}_2\text{O})_x-\text{Na}^+$ |
|              | 1230       |             |   |
| 1200         |            | 1207        |   |
|              |            | 1186        |   |
| 1172         | 1172       |             |   |
| 1100         |            |             |   |
|              | 1087       |             | $\text{Si-O}-(\text{H}_2\text{O})_x-\text{Na}^+$  |
| 1080         |            |             |   |
|              | 1074       |             | $\text{Si-O}-(\text{H}_2\text{O})_x-\text{Na}^+$  |
| 1057         |            | 1060        |   |
|              |            |             | $v_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$  |
| 1032         |            | 978         |   |
|              |            | 917         |   |
|              |            | 893         |   |
|              |            | 819         |   |
| 823          | 823        |             | $v_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$  |
| 807          | 807        | 806         |   |
|              |            | 784         |   |
| 781          |            |             | $v(\text{Si-O})$  |
|              | 776        |             |   |
|              |            | 704         |   |
| 621          | 704        | 688         |   |
|              | 621        | 620         | $v(\text{Si-O})$  |
|              |            | 612         |   |
| 577          | 581        |             |   |
|              |            | 576         |   |
| 544          |            | 540         |   |
|              | 444        |             |   |

## **Partie III**

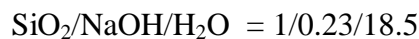
# **Caractérisation des matériaux préparés**

## **Chapitre III: Caractérisation des matériaux préparés**

Dans ce chapitre, le polysilicate lamellaire hydraté de type magadiite-Na a été synthétisé par la méthode hydrothermale telle que décrite dans le chapitre II. Le matériau obtenu est ensuite utilisé comme produit de départ pour la préparation de nouveaux matériaux composites par réaction d'échange d'ions. Les matériaux obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage et à transmission, l'analyse chimique (EDX), les analyses thermogravimétrique (TG-ATD), la spectroscopie UV-visible à réflectance diffuse (DRUV) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

### **6 Synthèse et caractérisation de la magadiite-Na**

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



La température de cristallisation est 150°C et la durée de cristallisation est de 48 heures sous pression autogène. Le produit obtenu est filtré, lavé, séché à 60°C pendant 16 heures puis caractérisé par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscope électronique à balayage (MEB), analyse par microsonde électronique (EDX) et analyse thermique (TG-ATG).

#### ***6.1 Analyse par diffraction de rayons X***

Le diffractogramme de rayons X du produit de synthèse est donné sur la Figure 6-1. Celui-ci confirme l'identité du produit obtenu comme magadiite et est en très bon accord avec les résultats de la littérature [17]. En effet, il présente plusieurs raies de diffraction 00l correspondant à une périodicité ou un espacement basal,  $d_{001}$ , de l'ordre de 15.65 Å (une réflexion à 7.71 Å correspondant à la 1ère harmonique (002) et une réflexion à 5.13 Å correspondant à la 2ème harmonique (003)) caractéristiques de la magadiite-Na. Aucune impureté n'est détectée, ce qui montre que le produit est pur.

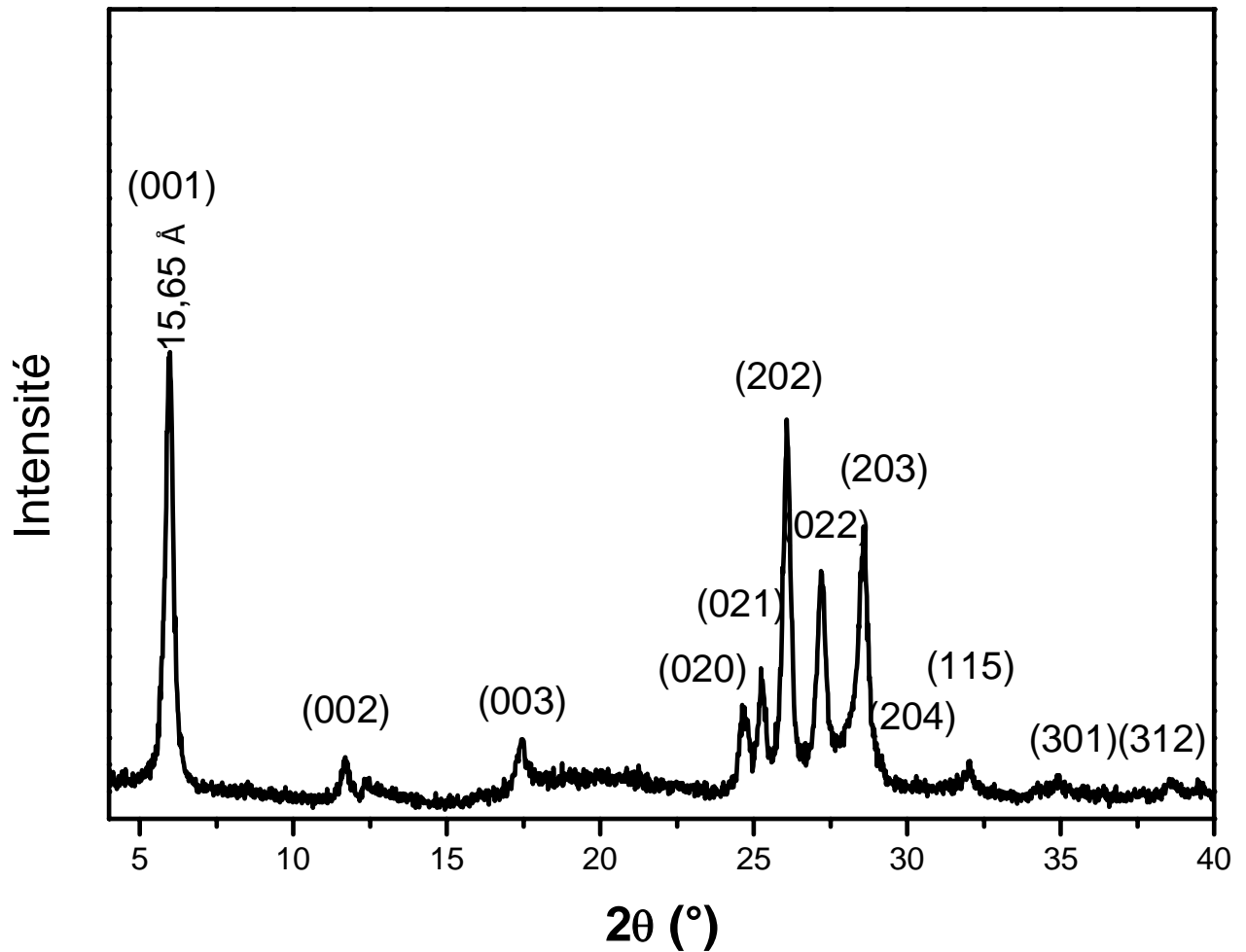


Figure 6-1: Diffractogramme de rayons X de poudre de la magadiite-Na synthétique.

Le Tableau 6.1 permet de comparer les résultats obtenus lors de ce travail avec ceux de la littérature et montre que ceux-ci sont très similaires et en très bon accord.

Tableau 6.1-Comparaison des distances interréticulaires,  $d_{001}$ , obtenues expérimentalement avec celles de la littérature [6].

| $d$ expérimentale (Å) | $2\theta$ (°) | $d$ littérature (Å) | hkl |
|-----------------------|---------------|---------------------|-----|
| 15.65                 | 5.66          | 15.66               | 001 |
| 7.78                  | 11.35         | 7.79                | 002 |
| 5.17                  | 17.01         | 5.20                | 003 |

## 6.2 Analyse chimique par microsonde électronique (EDAX)

La composition chimique de la magadiite-Na synthétisée est donnée dans le Tableau 6.2 :

Tableau 6.2- Composition chimique centésimale pondérale de la magadiite- Na

| O (% en poids)* | Si (% en poids)* | Na (% en poids)* | H <sub>2</sub> O (% en poids)** |
|-----------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| 50.58           | 42.30            | 5.10             | 15.1                            |

\*:déterminé par EDX, \*\*: déterminé par TG

La combinaison de la perte totale en poids déterminée par l'analyse thermique (TG) et de l'analyse chimique déterminée par microsonde électronique (EDX) a permis de déterminer la formule chimique empirique de la magadiite-Na synthétisée au laboratoire comme étant  $\text{Na}_{2,05}\text{Si}_{14}\text{O}_{29,30}, 8,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Cette formule est en très bon accord avec la formule chimique idéalisée  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  décrite par plusieurs auteurs [4, 38, 127].

## 6.3 Analyse thermogravimétrique

La courbe TG de la magadiite-Na est présentée sur la figure 6-2. Le principal phénomène thermique observé est associé à la déshydratation de la structure. L'allure de la courbe montre que la déshydratation s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi, les deux premières pertes de masse, d'environ ~10 % et ~5 % qui s'effectuent entre 20°C et 200°C sont attribuées respectivement au départ de l'eau physisorbée et de l'eau plus fortement retenue par les feuillets silicates ou encore liée par coordination aux ions sodiums. La seconde perte de masse d'environ 2,4 % qui se produit au-delà de 200 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupement silanols terminaux,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , présents dans la région interlamellaire de la magadiite [30, 103].



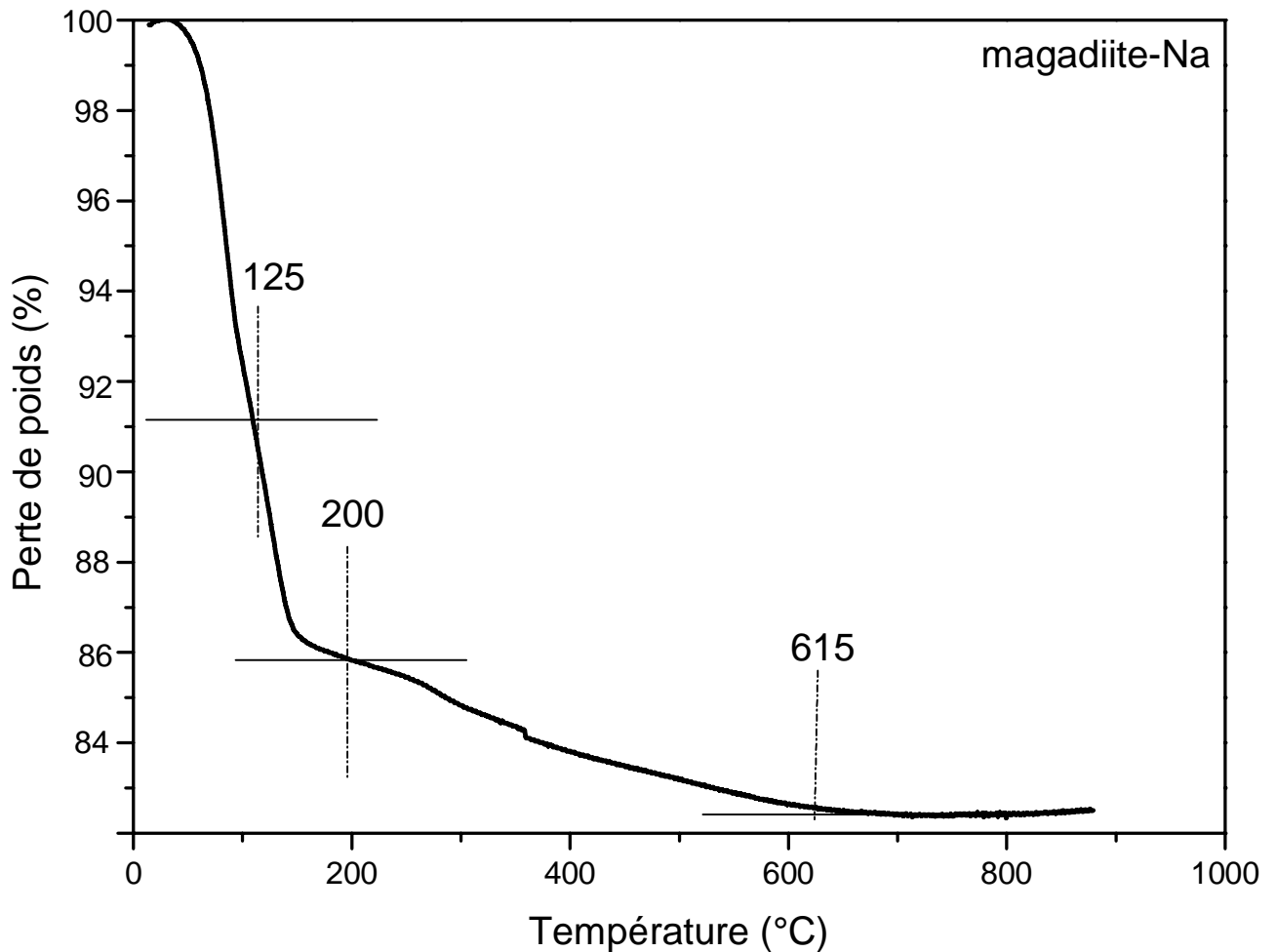


Figure 6-2: Thermogramme TG de la magadiite-Na synthétique.

#### 6.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la magadiite-Na synthétisée est donnée sur la Figure 6-3. Celle-ci montre des agrégats de cristaux ayant l'aspect rose des sables caractéristique de ce type de matériau [22, 128]. Les agrégats d'une taille moyenne de l'ordre 12~15  $\mu\text{m}$  présente une structure feuilletée avec un empilement ordonné. Aucune impureté n'est détectée, ce qui montre que le matériau est pur. L'absence d'amorphe montre que celui-ci est bien cristallisé en très bon accord avec l'analyse par diffraction de rayons X.

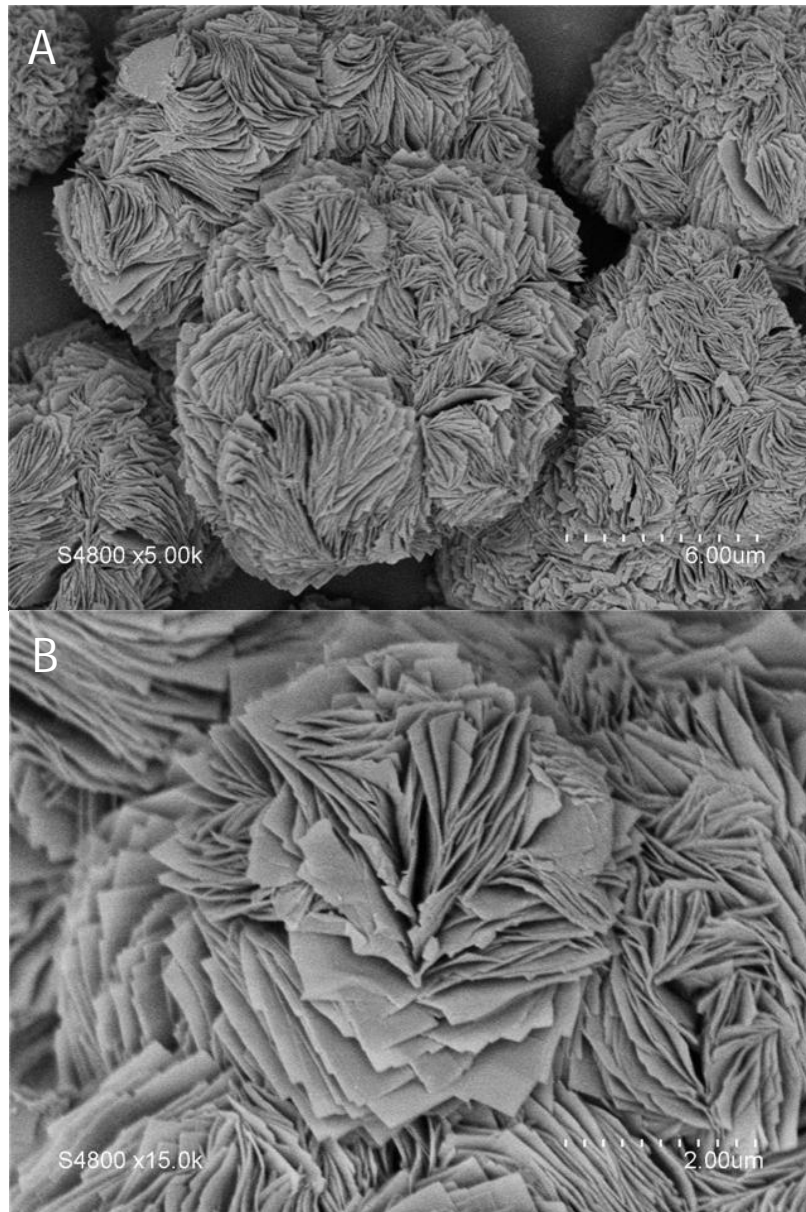


Figure 6-3: Images de microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na pour deux grossissements : planche A (4800X-6 $\mu$ m) et planche B (4800X-2 $\mu$ m).

### 6.5 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre IR de magadiite-Na montre la présence de toutes les bandes caractéristiques de polysilicate en feuillet de type magadiite-Na, elle est conformément à la littérature [49, 127, 129]. Les bandes de vibration de la magadiite-Na peuvent être divisées en deux régions. La première région située autour de 1600-4000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des molécules d'eau intercalaire et la seconde inférieure à 1623  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des feuillets de silicate. La bande médiane à 1230  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupes de cycles à

cinq chaînes caractéristiques a des matériaux polysilicates en feuillet. La bande très forte à  $1100\text{ cm}^{-1}$  avec une épaule à  $1130\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la vibration des groupes Si-ions intercalaires. Les bandes observées entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $470\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'étirement symétrique des groupes Si-O-Si. La bande d'absorption à  $3662\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de groupement silanol isolés, Si-OH. La très large bande d'absorption centrée à  $3435\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des groupement OH impliqués dans des liaisons d'hydrogène fortes, Si-OH---O, ainsi qu'aux molécules d'eau intercalaires. Enfin, la bande d'absorption observée à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de la liaison des molécules d'eau physisorbée.

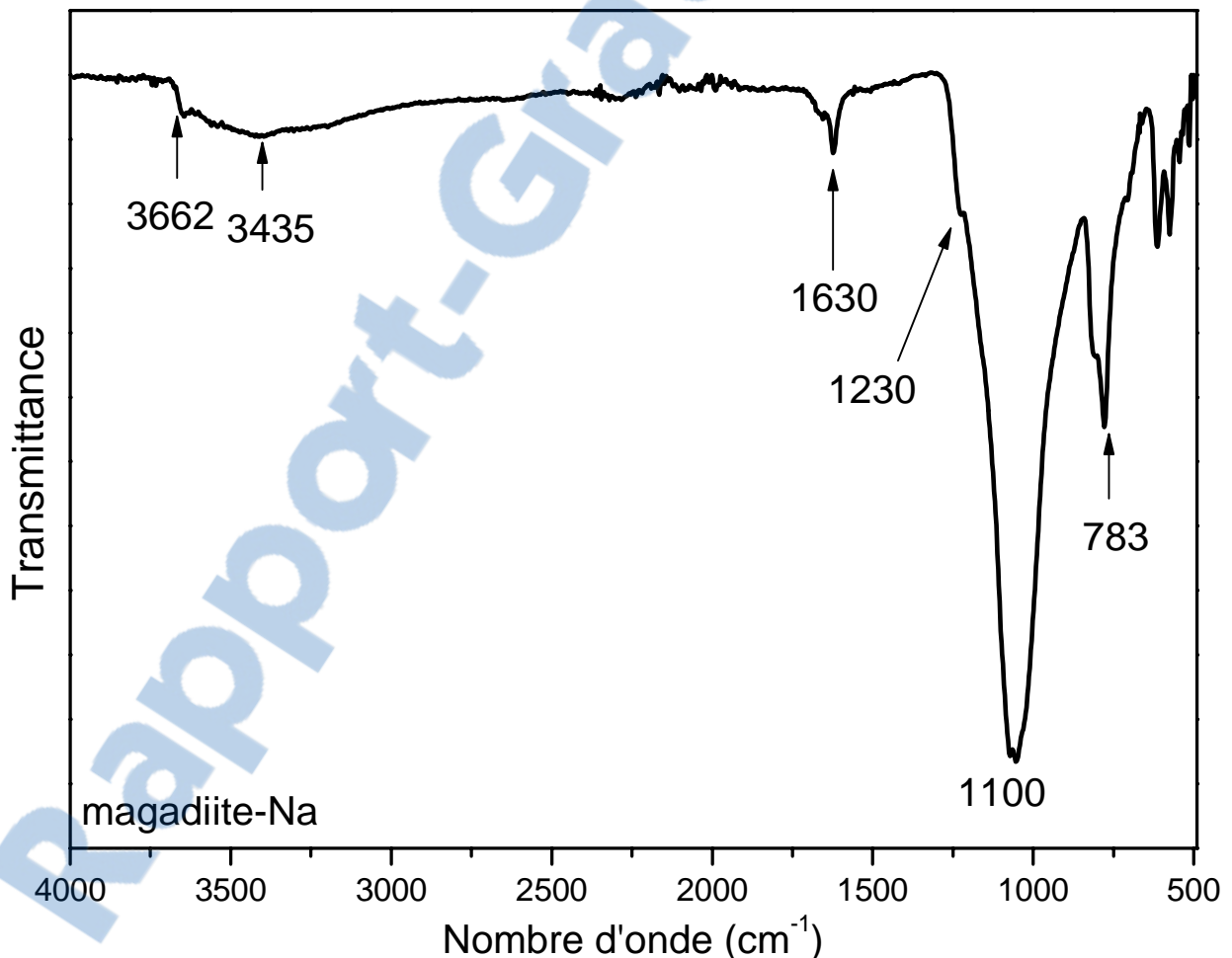


Figure 6-4: Spectre infrarouge (FTIR) de la magadiite-Na synthétique.

Le tableau 6-3 collecte toutes les bandes caractéristiques de la magadiite-Na ainsi que leur attribution des groupements.

Tableau 6.3- Bandes de vibrations caractéristiques de la magadiite-Na.

| Attribution   | IR (cm <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------------|
| Étirement (élongation) OH des groupements silanol           | 3660                   |
| Eau (H <sub>2</sub> O) absorbée                             | 3400                   |
| Attribué à la vibration de déformations des molécules d'eau | 1623                   |
| Étirement antisymétrique Si—O—Si                            | 1070                   |
| Si—O—Si étirement symétrique                                | 782<br>706             |
| Si—O—Si et O—Si—O   | 619<br>571             |

### 6.6 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images de microscopie électronique à transmission de la magadiite-Na synthétisée sont données sur la Figure 6-5. Elles montrent la présence d'agrégats formés de plaquettes rectangulaires nanométriques caractéristiques de la magadiite [128].

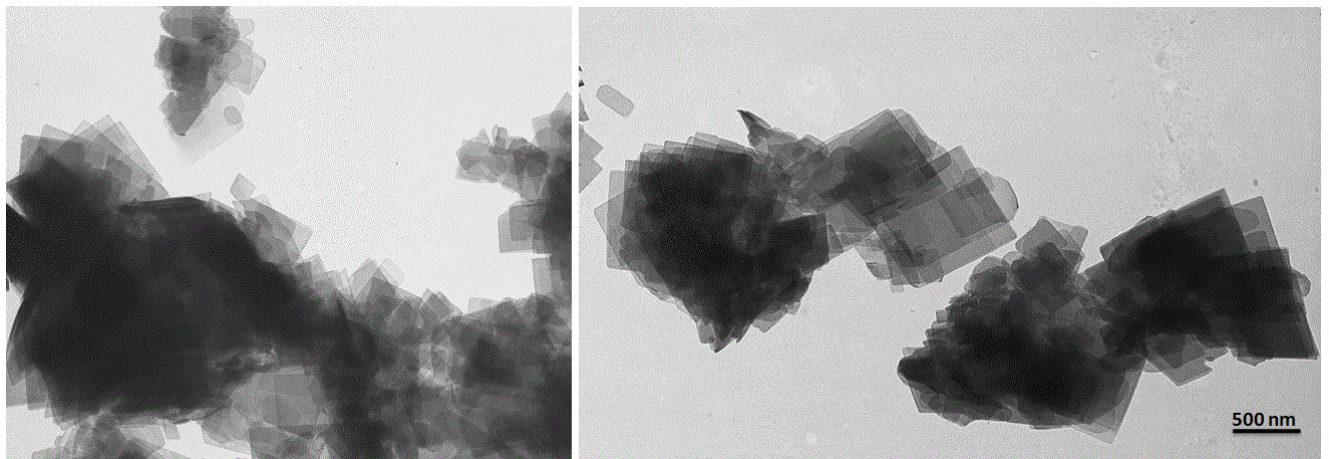


Figure 6-5: Images de microscopie électronique à transmission de la magadiite-Na.

## 7 Préparation et Caractérisation des matériaux magadiite-Cu

Dans cette partie, des matériaux composites magadiite-Cu (X) à différentes teneurs en cuivre sont préparés par des réactions d'échange d'ions en solutions aqueuses. Tous les matériaux préparés sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par analyses chimiques et thermiques, par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie UV-visible à réflectance diffuse (DRUV). L'état des cations échangés dans l'espace interfoliaire de la magadiite et leur interaction avec les feuillets de silicate de magadiite sont aussi étudiés et évalués.

### 7.1 Analyse par Diffraction de rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X des composites magadiite-Cu(X) (X étant le taux d'échange en cuivre:  $X=$  ) sont donnés sur la figure 7-1 et l'évolution de la périodicité,  $d_{001}$ , de la raie (001) en fonction du taux d'échange théorique en cuivre est donnée dans le tableau 7.1.

Le tableau 7.1 montre que la périodicité  $d_{001}$  des matériaux magadiite-Cu(X) diminue lorsque le taux d'échange en cuivre, X, augmente. En effet, celle-ci passe graduellement de 15,65 Å dans le cas de la magadiite-Na à 13,55 Å dans le cas du matériau échangé avec cuivre à 100% (magadiite-Cu(100)). Des valeurs  $d_{001}$  intermédiaires sont obtenues pour des taux d'échange en cuivre intermédiaires. Cette diminution progressive de la  $d_{001}$  avec l'échange d'ions est due au remplacement progressive des ions sodium (gros ions avec petite charge(1,04 Å) par des ions cuivriques (petits ions avec grande charge (0.73 Å)).

Tableau 7.1-Les résultats d'analyse des diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na et les matériaux échangés avec du cuivre.

| Échantillons | Taux théoriques % | $d_{001}$ (Å) | $2\theta$ (°) |
|--------------|-------------------|---------------|---------------|
|              |                   | magadiite-Cu  |               |
| Magadiite-Na | 0                 | 15.65         | 5.644         |
| A            | 10                | 15.38         | 5.738         |
| B            | 30                | 15.17         | 5.821         |
| C            | 50                | 13.69         | 6.449         |
| D            | 80                | 13.40         | 6.587         |
| E            | 100               | 13.63         | 6.475         |

D'autres part, la raie 001 fine et intense dans le cas de la magadiite-Na, s'élargie et diminue d'intensité en fonction du taux d'échange en cuivre pour atteindre une valeur minimale pour un taux d'échange théorique de 50% ; puis elle devient de nouveau de plus en plus intense et fine pour des taux d'échange élevés. Cette évolution est due à la transformation progressive de la magadiite-Na en matériau composite de type magadiite-Cu. L'absence de raie de diffraction supplémentaire au cours du processus d'échange (raie 001) de la magadiite-Cu à faible taux d'échange en cuivre ou celle de la magadiite-Na à taux d'échange en cuivre élevé montre que l'échange avec le cuivre se fait de manière homogène.

Par ailleurs, la valeur de la  $d_{001}$  du matériau magadiite-Cu(100) est pratiquement la même que celle de la magadiite-H (spectre dans la partie Amp-magadiite). Ceci peut être expliqué par le fait que l'échange de la magadiite-Na avec le cuivre est accompagnée par une déshydratation du matériau. Ce résultat indique que les ions cuivre interfoliaires sont probablement deshydratés et sont par conséquent directement liés au feuillet silicate via ses groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  terminaux, auxquels sont aussi probablement fortement liés.

Enfin, les diffractogrammes de rayons X des matériaux magadiite-Cu(X) (X= 10, 30, 50, 70, 100) montrent la présence des pics caractéristiques du feuillet silicate ce qui implique que la structure en feuillets de la magadiite-Na de départ est préservée après échange d'ions.

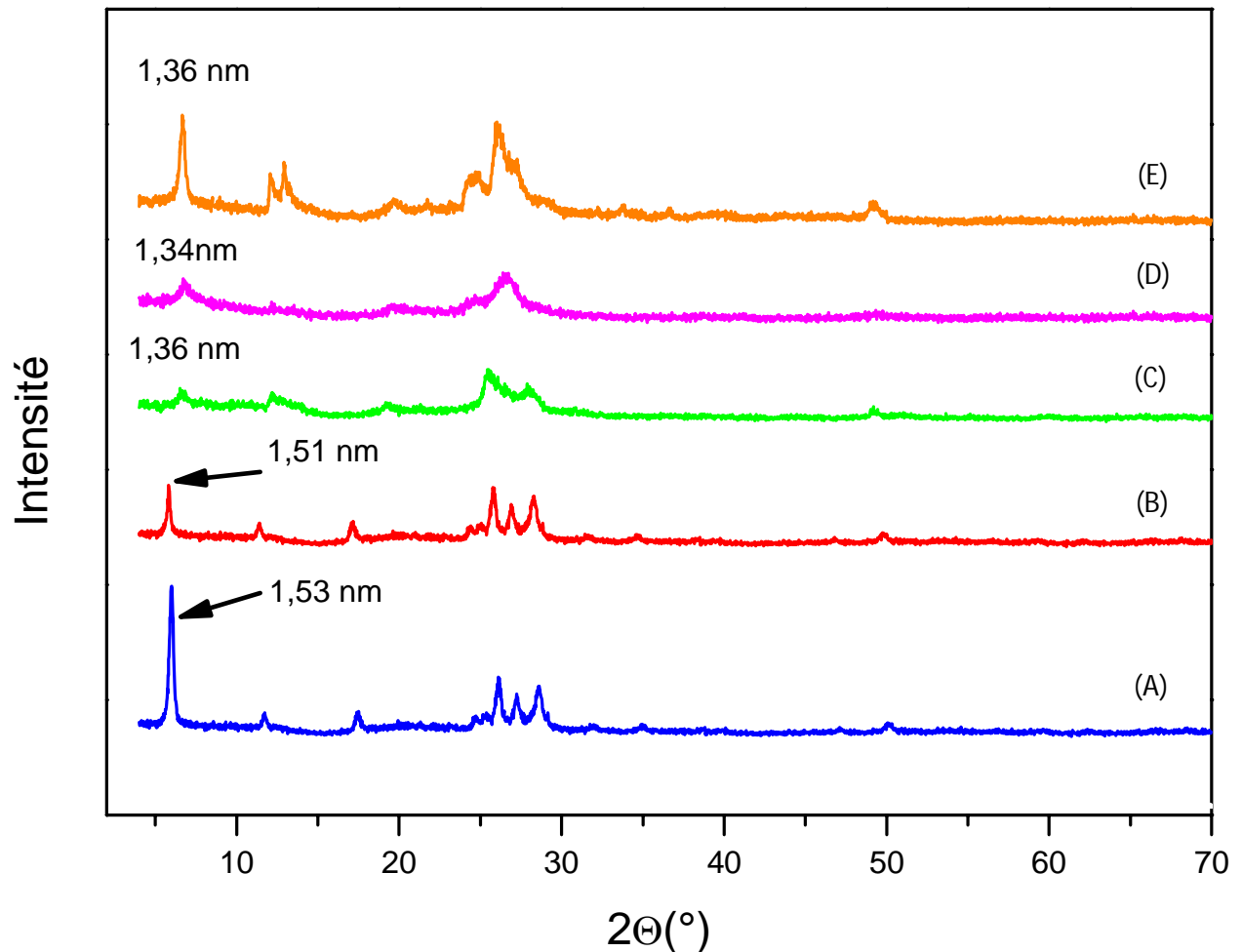


Figure 7-1: Diffractogrammes de rayons X des magadiite-Cu (X) avec X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80(D) et 100% (E).

## 7.2 Analyses thermogravimétrique (TG) et chimique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour étudier le comportement de la magadiite-Na et des matériaux magadiite-Cu(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100 %) lors du traitement thermique. En parallèle, elle a également été utilisée dans la détermination des formules chimiques de la maille des matériaux étudiés. Les courbes TG des matériaux magadiite-Cu(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100 %) sont données sur la Figure 7-2. Il a aussi sur cette figure la courbe TG de la Magadiite-Na à titre de comparaison. Comme dans le cas de la magadiite-Na, les matériaux magadiite-Cu(X) présentent tous une première perte de masse à des températures inférieures à 200°C attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées et intercalaires. Pour des températures supérieures à 200°C, les courbes TG montrent qu'à l'exception de l'échantillon magadiite-Cu(10) qui présente un profil thermique similaire à

celui de magadiite-Na et pour lequel la condensation des groupements silanols se déroule en une seule étape dans la région 250-600 ° C, le départ de l'eau de structure des autres échantillons se produit au moins dans trois étapes distinctes. Ce résultat peut s'expliquer par la présence dans l'espace interfoliaire de ces matériaux de trois cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) dans des environnements différents. En outre, la perte de masse correspondant à la condensation des silanols se déplace progressivement vers les températures de décomposition avec l'augmentation de la teneur en cuivre des échantillons magadiite-Cu. Ce résultat montre que les cations  $\text{Cu}^{2+}$  sont fortement liés aux groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  interfoliaires. Il résulte de cette forte interaction de ces cations avec le feuillet de silicate, la prévention de la condensation des groupement silanols et par conséquent la stabilisation de la structure de la magadiite à hautes températures.



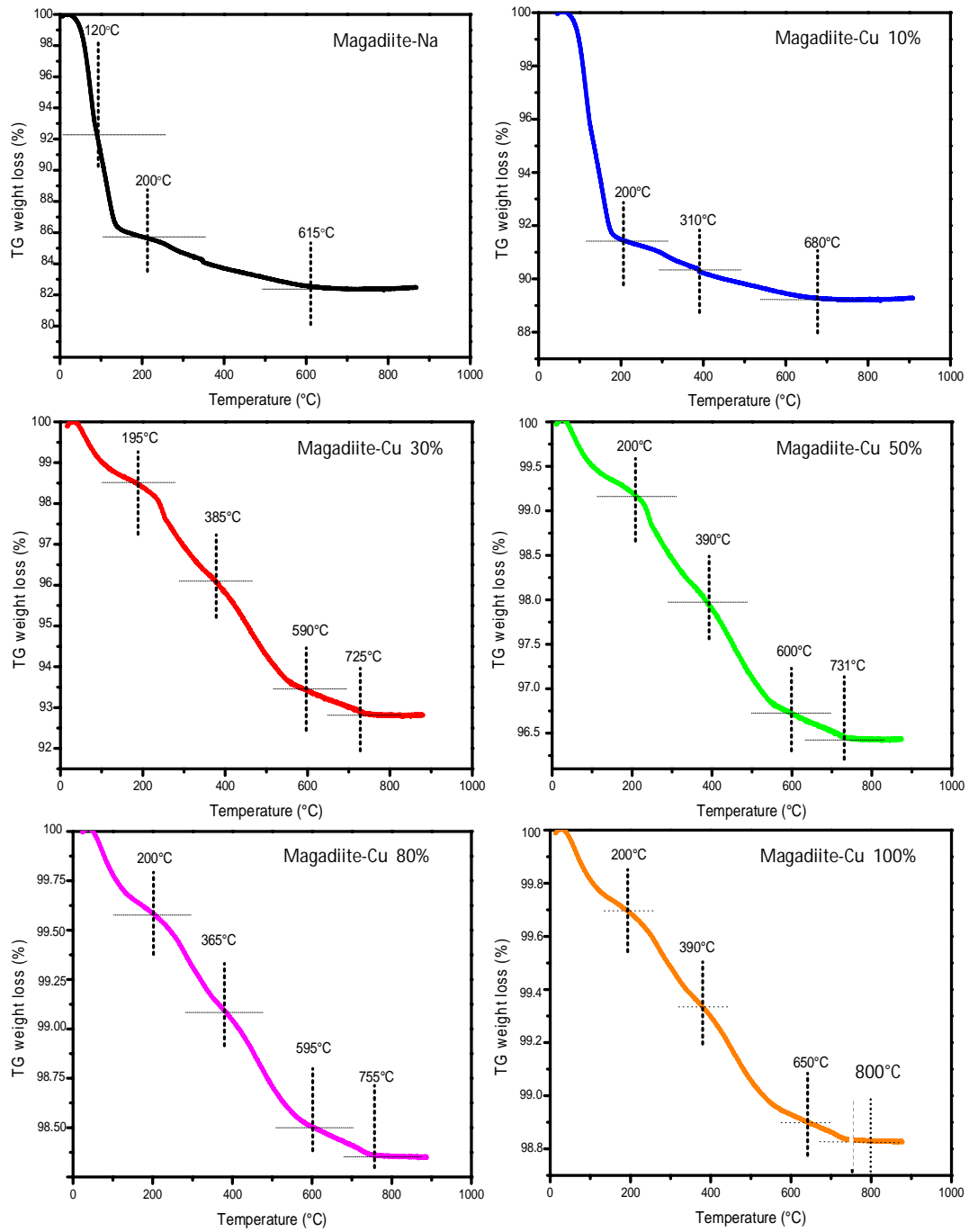


Figure 7-2: Thermogramme TG des magadiite-Cu(X) avec X= 10, 30,50,80 et 100%.

La combinaison des résultats de l'analyse TG et des analyses chimiques a permis la détermination des formules chimiques des mailles élémentaires des matériaux magadiites-Cu(X). Celles-ci sont données dans le Tableau 7.2. Il en ressort que l'échange de la magadiite avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  s'accompagne d'une déshydratation de la magadiite échangée. Cette déshydratation augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre du matériau. Ce résultat constitue une preuve supplémentaire qui montre que les cations  $\text{Cu}^{2+}$  échangés sont non hydratés et sont par conséquent directement liés aux groupements  $\equiv\text{Si-O-}$  interfoliaires auxquels sont aussi fortement liés comme prédit par l'analyse par diffraction X. L'analyse chimique montre aussi que la structure chimique  $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  est respectée ce qui montre que la structure en feuillets de la magadiite-Na de départ est préservée.

Tableau 7.2- Résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques pour les matériaux magadiite-Cu(X)

| Taux théoriques (%) | Analyses chimique |       |      |      | TG                     | Formule chimique de la maille  |
|---------------------|-------------------|-------|------|------|------------------------|--|
|                     | O%                | Si%   | Cu%  | Na%  | $\text{H}_2\text{O}^*$ |  |
| 10                  | 51.43             | 42.54 | 0.68 | 3.30 | 9.52                   | $\text{H}_{0.48}\text{Cu}_{0.099}\text{Na}_{1.32}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 5.06\text{H}_2\text{O}$ |
| 30                  | 50.50             | 41.25 | 1.76 | 2.90 | 6.31                   | $\text{H}_{0.27}\text{Cu}_{0.264}\text{Na}_{1.20}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 3.37\text{H}_2\text{O}$ |
| 50                  | 52.30             | 39.55 | 3.10 | 2.10 | 3.83                   | $\text{H}_{0.13}\text{Cu}_{0.485}\text{Na}_{0.90}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 2.01\text{H}_2\text{O}$ |
| 80                  | 50.80             | 41.30 | 4.97 | -    | 1.86                   | $\text{H}_{0.51}\text{Cu}_{0.745}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 1.02\text{H}_2\text{O}$                 |
| 100                 | 50.89             | 37.74 | 5.94 | -    | 1.09                   | $\text{H}_{0.05}\text{Cu}_{0.977}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 0.90\text{H}_2\text{O}$                 |
| Na-mag              | 50.58             | 42.30 | -    | 5.10 | 15.1                   | $\text{Na}_{2.06}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} 8.83\text{H}_2\text{O}$                                 |

### 7.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 7-3 donne les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na (Figure 7-3a) et du matériau magadiite-Cu(50) (Figure 7-3b). L'échantillon échangé montre que la structure en feuillets est préservée après l'échange d'ions. D'autres parts, les paquets de feuillets bien espacés dans le cas de la magadiite-Na deviennent plus compacts pour le taux d'échange expérimental en cuivre de 48%. Ceci est aussi observé dans le cas de la magadiite échangé par l'euporium [63]. Ces résultats en accord avec ceux de la diffraction de rayons X et de

l'analyse chimique est probablement dus aux fortes interactions du cation  $\text{Cu}^{2+}$  intercalé avec les feuillets silicates.

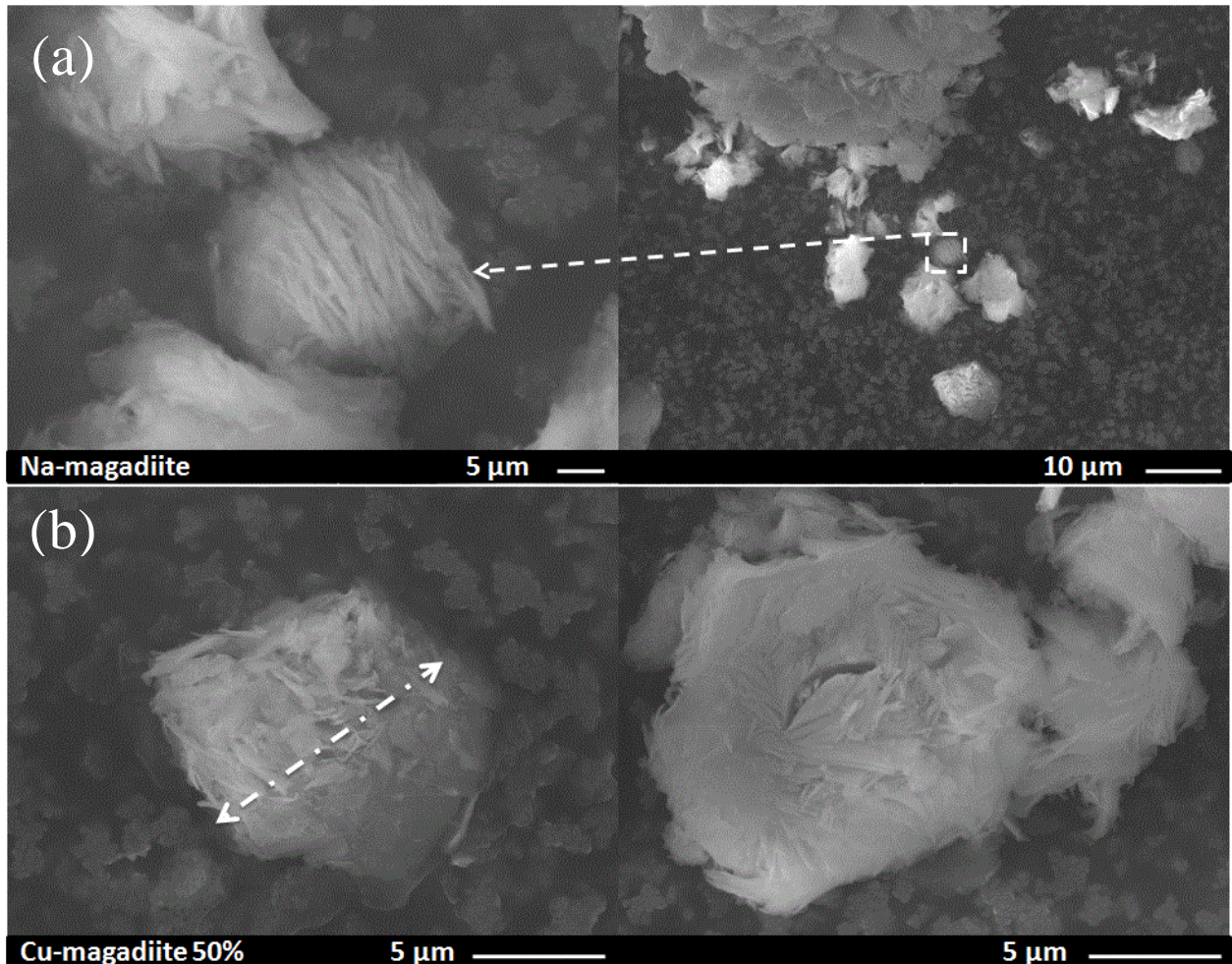


Figure 7-3: Images de microscopie électronique à balayage de la magadiïte-Na (a) et de la magadiïte-Cu(50) (b).

Rapport-gratuit.com  
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

#### 7.4 Spectroscopie infrarouge (IR) pour les échantillons magadiïte-Cu

Les spectres infrarouge (FTIR) des matériaux magadiïte-Cu(X) (X = 10, 30, 50, 80 et 100 %) sont donnés sur la Figure 7-4. Il est aussi donné sur cette figure le spectre de la magadiïte-Na pour comparaison (tableau ). Les spectres FTIR des matériaux de magadiïte-Cu(X) montrent la présence de toutes les bandes de vibration de la magadiïte-Na de départ. Ce résultat suggère que la structure en feuillets de la magadiïte est préservée après échange d'ions avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$ . Cependant, au fur et à mesure que le taux de change en cuivre

augmente, la bande à  $1110\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupement  $\text{Si}-\text{O}^-$  interlamellaires se déplace progressivement vers les nombres d'onde plus élevés. Ces résultats s'expliquent par le remplacement progressif des ions de sodium par des ions de cuivre suggérant la présence, aux taux d'échange intermédiaires, des espèces  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'espace interlamellaire des matériaux correspondants, les résultats sont en très bon accord avec l'analyse de la diffraction des rayons X et l'analyse chimique. En outre, ce déplacement vers les plus grands nombres d'onde indique que les ions de cuivre échangés interagissent plus fortement avec les groupements  $\text{Si}-\text{Si}$  inter-couches, qui est en accord avec les analyses précédentes [49, 130]. L'intensité de la bande très large située à  $3435\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupement  $\text{O}-\text{H}$  des molécules d'eau interlamellaires diminue graduellement puis disparaît lorsque la teneur en cuivre augmente. Ces résultats confirment que l'introduction d'ions de cuivre dans l'espace interlamellaire conduit à une déshydratation progressive des matériaux échangés en cuivre ce qui signifie également que ces cations ne sont pas hydratés.

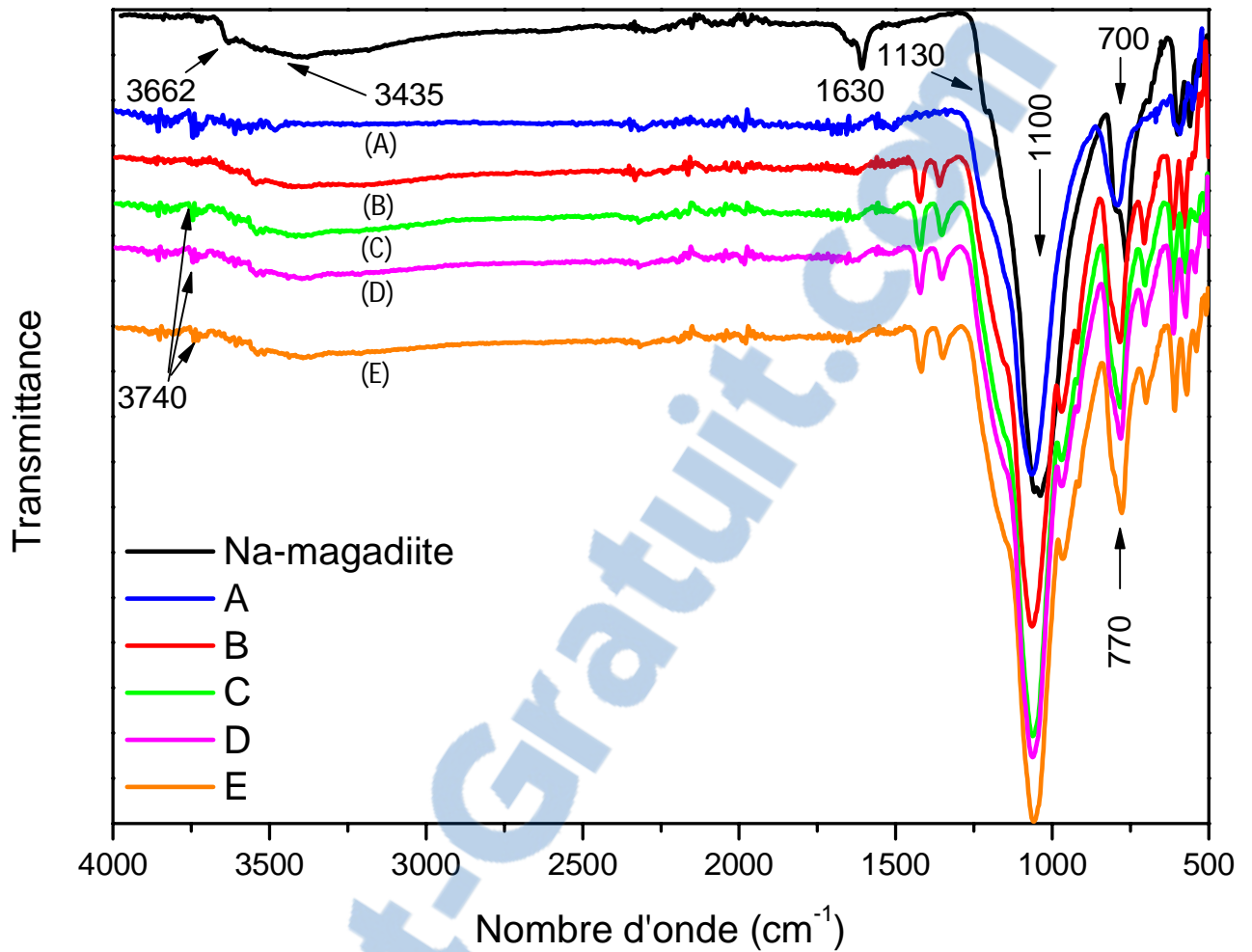


Figure 7-4: Spectres infrarouges (FTIR) de la magadiite-Na et des magadiite-Cu(X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80 (D) et 100% (E).

Le tableau 7-3 résume tous les positions des bandes ainsi que les groupements correspondants pour les échantillons échangés avec le cuivre.

Tableau 7.3- Positions des bandes de vibration des matériaux magadiite-Cu(X)

| Taux échange expérimental | Taux échange théorique (%) | Bonds du groupement OH | Eau absorbée | Vibration des bands d'eau | Si-O-Si Vibration asymétrique | Si-O-Si vibration symétrique |
|---------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 0.09                      | 10                         | 3652.50                | 3385.99      | 1631.60                   | 1031.60                       | 781.99                       |
| 0.26                      | 30                         | 3653.30                | 3400.01      | 1630.66                   | 1031.90                       | 781.99                       |
| 0.48                      | 50                         | 3653.31                | 3400.10      | 1630.77                   | 1061.01                       | 782.01                       |
| 0.74                      | 80                         | 3660.47                | 3395.06      | 1632.45                   | 1061.10                       | 782.10                       |
| 0.96                      | 100                        | 3660.40                | 3396.49      | 1632.55                   | 1060.11                       | 782.16                       |

### 7.5 Spectres de transmission UV-visibles des matériaux échangés magadiite-Cu

La spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse est une méthode de choix pour comprendre le type d'interaction des ions métalliques avec le support et de déterminer la nature des espèces et leur coordination. Les spectres UVRD des matériaux magadiite-Na et magadiite-Cu(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100 %) sont représentés sur la Figure 7-5. La magadiite-Na de départ présente une bande d'absorption à 200 nm avec un épaulement à environ 225 nm qui sont attribués à la région de longueur d'onde de silice [49, 130]. Les matériaux magadiite-Cu présentent deux bandes d'absorption dans la région de 200 à 1000 nm. L'intensité de ces deux bandes augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre des échantillons étudiés confirmant la présence des cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans la structure. La première bande observée entre 220-260 nm peut être attribuée à des transitions de transfert de charge  $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  des cations  $\text{Cu}^{2+}$  isolés en coordination avec l'oxygène du réseau. Elle est due fort probablement à l'interaction des cations  $\text{Cu}^{2+}$  avec les oxygènes des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  interfoliaires du feuillet silicate. L'emplacement de cette bande est fonction de la teneur en cuivre de l'échantillon. En effet, lorsque la teneur en cuivre dans les matériaux échangés augmente de 10 à 30 %, la bande d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde élevées, probablement en raison de la formation d'amas de cuivre (Cu cluster) [131-133]. Ce résultat est confirmé par l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire centrée autour de 330 nm dans le spectre DRUV de l'échantillon magadiite-Cu(50) et attribué à la formation de amas de cuivre (Cu cluster) sous forme mono-pontés ou doublement-pontés [131, 132, 134-136]. Ce qui indique que l'échange avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  n'est pas homogène dans les échantillons avec des teneurs intermédiaires. Pour les échantillons à teneurs en cuivre élevées un décalage vers le bleu est observé. Ce phénomène est expliqué par la désagrégation des amas de cuivre formé indiquant la formation d'espèces cuivriques fortement dispersées. Des comportements similaires ont été observés dans la littérature [131, 136, 137]. Ces résultats indiquent que pour les échantillons à taux d'échange élevés, les ions de cuivre sont répartis de manière homogène dans la structure de la magadiite qui est en très bon accord avec l'analyse DRX. La deuxième bande plus large et moins intense observée dans la région spectrale 680-800 nm est attribuée à la transition d-d des cations  $\text{Cu}^{2+}$ . Selon la littérature, la bande de transition d-d dans la région 750-800 nm est assignée au  $\text{Cu}^{2+}$  dans une coordination octaédrique parfaite, un déplacement vers le bleu de cette bande dans la région située entre 600 et 750 nm est dû à la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en configuration octaédrique déformée (presque

carré plan) [132, 133, 138]. A partir des spectres DRUV, il apparaît clairement que pour les échantillons à faible teneur en cuivre (10, 30 %), l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est dans une configuration octaédrique déformée, probablement dans une configuration plane (presque carrée). Lorsque la teneur en cuivre augmente à 50 %, une très large bande d'absorption est observée dans la région 600-900 nm suggérant la présence de deux espèces  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}$  en forte configuration déformée (plane presque carrée) et  $\text{Cu}^{2+}$  en configuration octaédrique parfaite [134, 137]. Pour les échantillons à forte teneur en cuivre (80, 100 %), un décalage vers le bleu est observé. Cette diminution vers les petites longueurs d'onde indique la formation d'espèces  $\text{Cu}^{2+}$  dans une configuration octaédrique très déformée, fort probablement carrée plan.

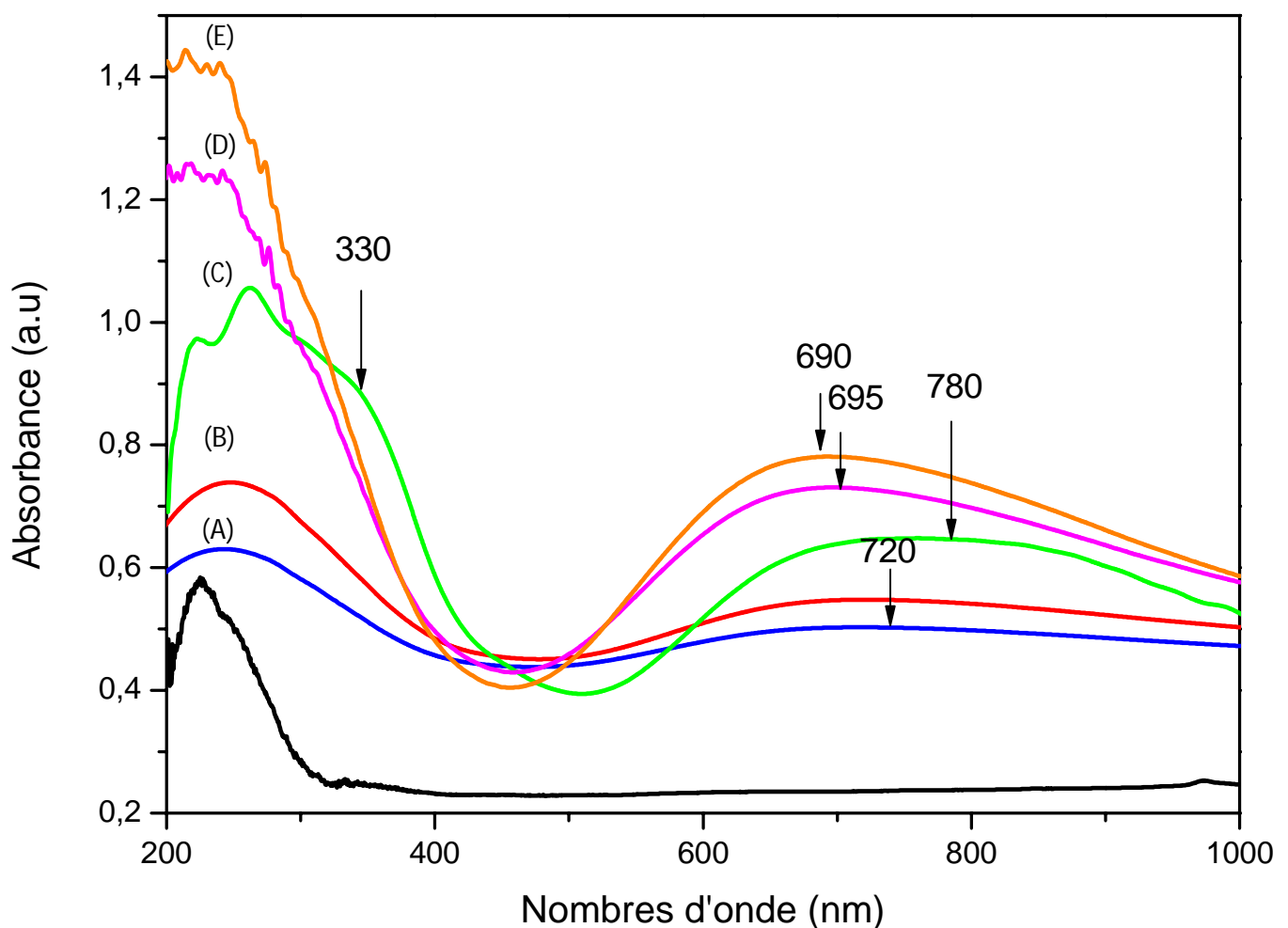


Figure 7-5: Spectre UV-Visible à reflectance diffuse de la magadiite-Na et des magadiite-Cu(X= 10 (A), 30 (B), 50 (C), 80 (D) et 100% (E))

### 7.6 Microscope électronique à transmission (MET)

Les images TEM de la Na-magadiite et des matériaux magadiite-Cu(X) (X= 50 et 100 %) sont données dans la figure 7-6. Elles montrent la présence des plaquettes rectangulaires nanométriques caractéristiques de la magadiite-Na [62, 95]. Ce qui montre que la structure en feuillets de la magadiite-Na de départ est préservée avec les réactions d'échange d'ions. Par ailleurs, les matériaux magadiite-Cu montrent la présence de très petites particules de diamètre environ ~ 5 nm, fortement dispersées et distribuées de manière homogène dans la matrice silicate en feuillet. Ces nanoparticules peuvent être facilement attribuées à des espèces d'oxyde de cuivre formée par l'interaction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec les oxygènes des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  terminaux interfoliaire du feuillet silicate de la magadiite, comme décrit précédemment par l'analyse UV-Vis DR. Des résultats comparables sont observés dans la littérature [82]. La morphologie et la population de ces nanoparticules dépendent de la teneur en cuivre du matériau magadiite-Cu(X).



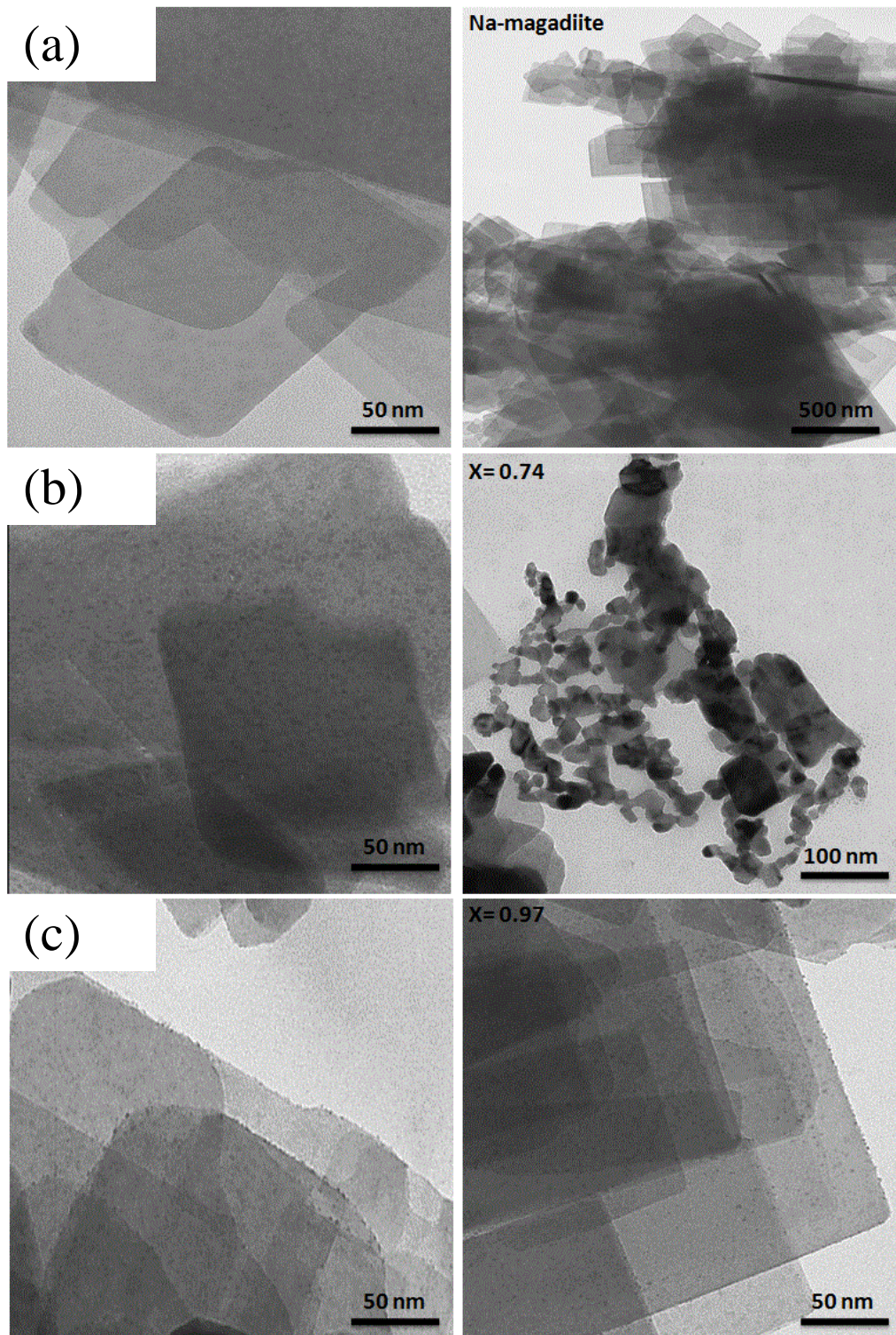


Figure 7-6: Images de microscopie électronique à transmission (MET) de magadiite-Na (a) et des magadiite-Cu (50) (b) et magadiite-Cu(100) (c).

## 8 Caractérisation des matériaux de magadiite échangés en zinc

Comme dans le cas des matériaux magadiite-Cu(X), les matériaux magadiite-Zn(Y) sont caractérisés par diffraction de rayons X (XRD), par des analyses chimiques et thermiques, par microscopie électronique à balayage et à transmission, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et UV-visible reflectance diffuse (DRUV).

### 8.1 Diffraction de rayons X (DRX)

Le tableau 8.1 donne la variation de la périodicité  $d_{001}$  en fonction du taux d'échange théorique en zinc.

Tableau 8.1-Résultats de diffraction de rayons X des matériaux magadiite-Zn(X).

| Échantillons | Taux théoriques % | $d_{001}$ (Å) | $2\Theta$ (°) |
|--------------|-------------------|---------------|---------------|
|              |                   | Magadiite-Zn  |               |
| magadiite-Na | 0                 | 15.65         | 5.598         |
| F            | 10                | 15.77         | 5.768         |
| G            | 30                | 15.31         | 6.478         |
| H            | 50                | 13.63         | 6.613         |
| I            | 80                | 13.35         | 6.445         |
| J            | 100               | 13.70         | 6.475         |

On constate que, comme dans le cas de l'échange avec du cuivre, la périodicité  $d_{001}$  des matériaux magadiite-Zn diminue lorsque le taux d'échange en zinc augmente (figure 8-1). En effet, celle-ci passe graduellement de 15,65 Å dans le cas de la magadiite-Na à 13,63 Å dans le cas du matériau magadiite-Zn(80) puis augmente légèrement à 13.70 Å pour le matériau magadiite-Zn(100). Cette diminution est aussi expliquée comme pour le cuivre, par l'échange de gros cations sodium tétrahydratés par des cations zinc faiblement hydratés ou non hydratés (le rayon ionique du zinc étant beaucoup plus petit que celui du sodium) [139]. Les cations  $Zn^{2+}$  sont aussi probablement directement et fortement liés aux groupements  $\equiv Si-O^-$  interfoliaires. D'autres part, la raie 001 fine et intense dans le cas de la magadiite-Na, s'élargie et diminue d'intensité en fonction du taux d'échange en zinc pour atteindre une valeur minimale pour le matériau magadiite-Zn(80); puis elle devient de nouveau plus intense et fine pour le matériau-Zn(100). Cependant, comparées à celles des matériaux magadiite-Cu, les raies de diffraction (001) des matériaux magadiite-Zn sont beaucoup plus large impliquant la présence probable de feuillets non intercalés. Par conséquent, l'échange avec le zinc se fait de manière moins homogène que dans le cas du cuivre.

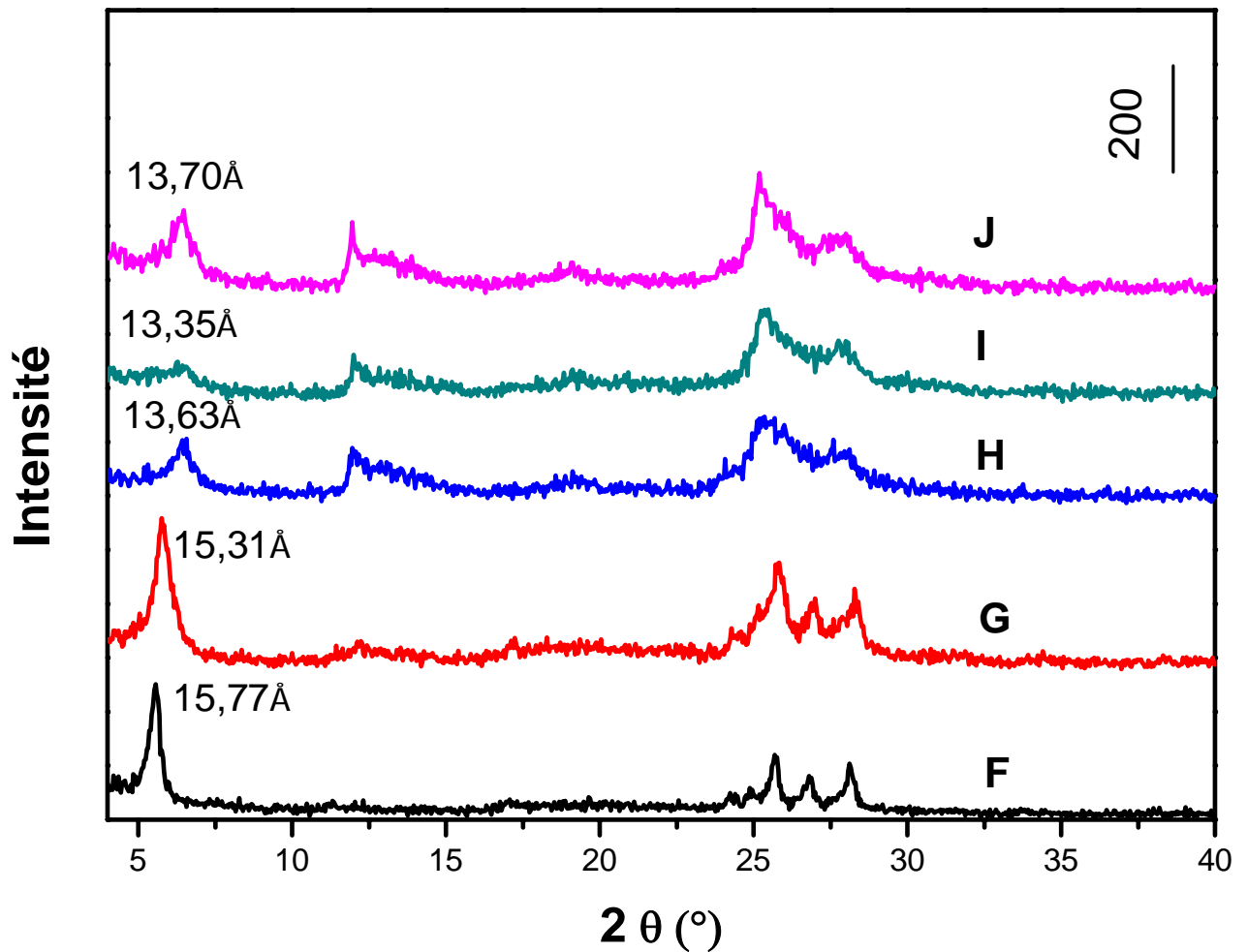


Figure 8-1: Diffractogramme de rayons X des magadiite-Zn(X=X= 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et 100% (J)).

## 8.2 Variation du décroissement $\Delta d/d$ en fonction du taux d'échange en cuivre et en zinc

Nous avons tracé sur les figure 8-2, respectivement, les courbes donnant le décroissement relatif  $\Delta d/d$  de la périodicité des matériaux échangés avec du cuivre et du zinc en fonction du taux d'échange théorique et celles correspondant à la variation de l'intensité relative de la raie  $d_{001}$  de ces matériaux en fonction de ce même taux d'échange. La Figure montre que, pour un même taux d'échange, la périodicité  $d_{001}$  décroît très rapidement dans le cas des matériaux échangés avec du cuivre. Ceci est probablement du, comme le montre l'analyse chimique, à l'affinité plus élevée que présente la magadiite pour ce métal et qui a pour conséquence la formation de liaisons fortes entre le cuivre interfoliaire et les feuillets silicate. Au-delà de 80% d'échange en cuivre, la périodicité  $d_{001}$  se stabilise autour de 13,55 Å ; celle des matériaux échangés avec du zinc continue, par contre, à décroître

graduellement pour atteindre  $13,70 \text{ \AA}$  pour le matériau correspondant à un taux d'échange théorique de 100%. Ceci laisse penser à priori que l'échange se fait de manière plus homogène avec le cuivre qu'avec le zinc.

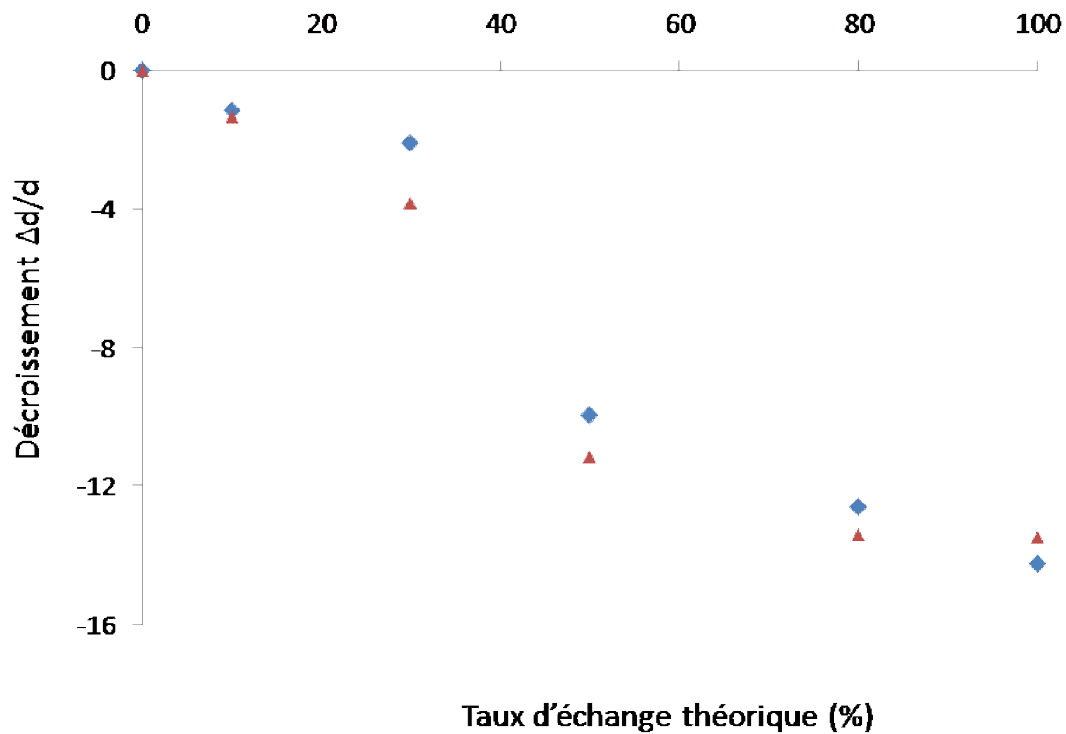


Figure 8-2: Variation du décroissement  $\Delta d/d$  en fonction du taux d'échange en cuivre (▲) et en zinc (◆).

### 8.3 Analyses thermogravimétrique (TG) et chimique (EDX) pour les composites magadiite-Zn

Les courbes TG des matériaux magadiite-Zn(X) (X=10, 30, 50, 80 et 100) sont données sur la figure 8-3. Il est aussi donné sur cette figure celle de la magadiite-Na pour comparaison. Tous les matériaux présentent une seule perte de masse au dessous de  $200^\circ\text{C}$  attribuée au départ de l'eau physisorbée et de l'eau interfoliaire. Cependant, contrairement à la magadiite-Na, la déshydroxylation des groupements silanols terminaux,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , de tous les matériaux magadiite-Zn(X) se déroulent en trois étapes distinctes dues probablement à la présence de trois types de cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) dans des environnements différents. En outre, par comparaison avec la magadiite-Na, la déshydroxylation se produit de plus en plus vers les hautes températures de décomposition lorsque le taux d'échange en zinc augmente. En effet, la température de fin de réaction de condensation passe de  $650^\circ\text{C}$  dans le cas de

magadiite-Na à environ 800°C dans le cas du matériau magadiite-Zn(100). Par conséquent, en se liant fortement aux groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  interfoliaires, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont tendance à empêcher la condensation des groupements silanols et stabiliser par la structure du matériau.

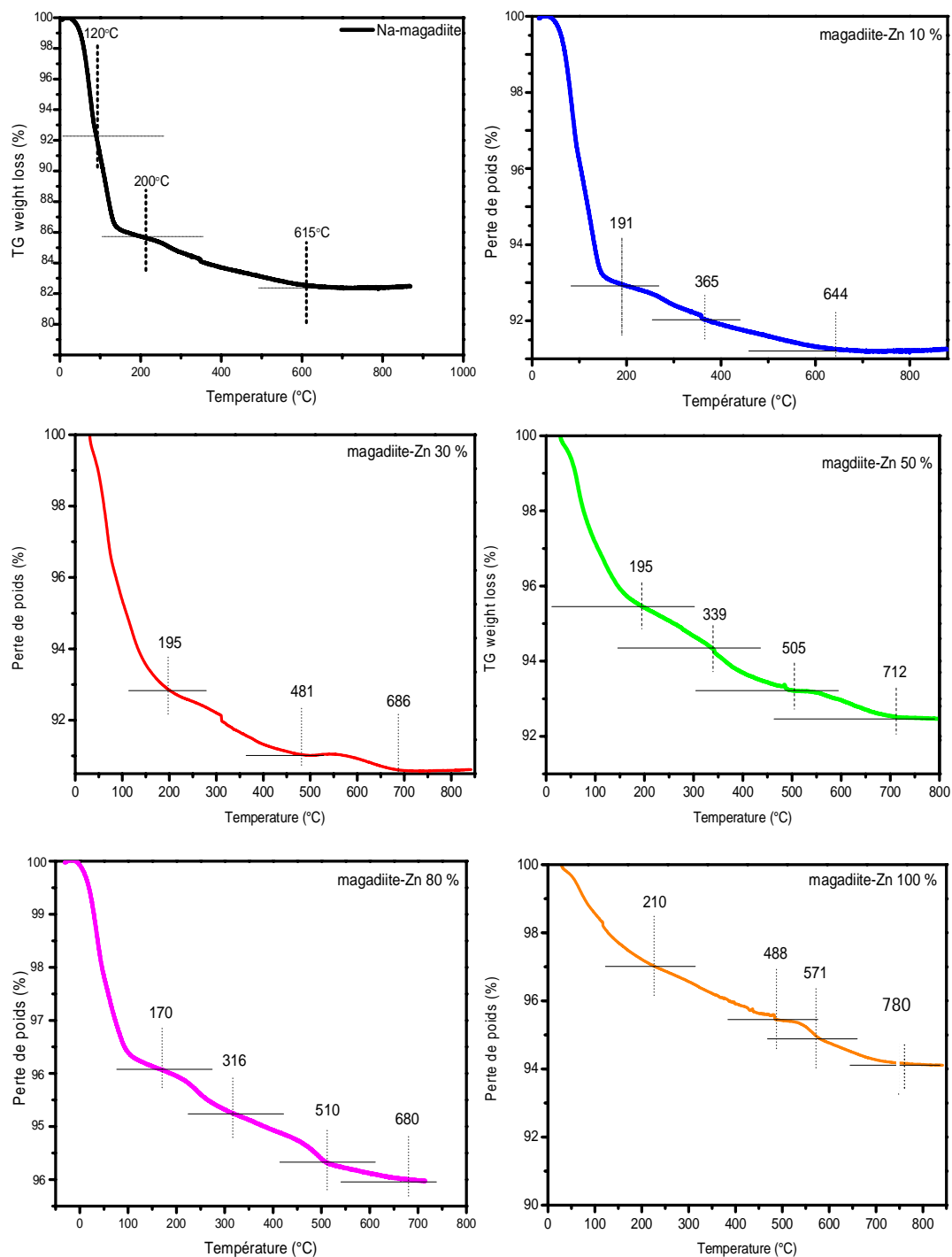


Figure 8-3: Thermogrammes TG des matériaux magadiite-Zn(X) avec (X= 10,30,50,80 et 100%).

Le Tableau 8.2 donne les compositions chimiques des matériaux magadiite-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100%) ainsi que leurs formules chimiques correspondantes. On constate que comme dans le cas du cuivre, l'échange avec les ions  $Zn^{2+}$  conduit à une déshydratation progressive des matériaux magadiite-Zn(X) lorsque la teneur en zinc augmente. Par conséquent, les cations  $Zn^{2+}$  intercalés sont

faiblement hydratés ou non hydratés et sont directement liés aux groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  avec lesquels ils sont probablement fortement liés. Le tableau 8.2 montrent aussi que la formule chimique  $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  du feuillet silicate n'est pas altérée par les réactions d'échange et par conséquent la structure en feuillet du matériau est préservée.

Tableau 8.2-Les résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques pour les matériaux magadiite-Zn(X).

| Taux théoriques (%) | Analyses chimique |       |      |      | TG                | Formule chimique de la maille   |
|---------------------|-------------------|-------|------|------|-------------------|---|
|                     | O%                | Si%   | Zn%  | Na%  | H <sub>2</sub> O* |   |
| magadiite-Na        | 50.58             | 42.30 | -    | 5.10 | 15.1              | $\text{Na}_{2.06}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 8.83\text{H}_2\text{O}$                                  |
| 10                  | 51.43             | 42.54 | 0.68 | 3.30 | 9.68              | $\text{H}_{0.11} \text{Zn}_{0.06}\text{Na}_{1.83}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5.51\text{H}_2\text{O}$  |
| 30                  | 50.50             | 41.25 | 1.76 | 2.90 | 7.95              | $\text{H}_{0.26} \text{Zn}_{0.21}\text{Na}_{1.53}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4.68\text{H}_2\text{O}$  |
| 50                  | 52.30             | 39.55 | 3.10 | 2.10 | 6.56              | $\text{H}_{0.42} \text{Zn}_{0.35}\text{Na}_{1.23}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.91\text{H}_2\text{O}$  |
| 80                  | 50.80             | 41.30 | 4.97 | -    | 5.51              | $\text{H}_{0.65} \text{Zn}_{0.57}\text{Na}_{0.78}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$  |
| 100                 | 50.89             | 37.74 | 5.94 | -    | 5.25              | $\text{H}_{0.91} \text{Zn}_{0.82} \text{Na}_{0.27}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.10\text{H}_2\text{O}$ |

L'étude de la variation du nombre de cations de sodium sortants en fonction du nombre total de cations entrants  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  peut donner des informations importantes concernant l'affinité de la magadiite vis-à-vis de chacun de ces cations. En effet, si la courbe donnant cette variation est linéaire, la magadiite a une affinité comparable pour les trois cations. Si la courbe présente une concavité par rapport à la ligne médiane, la magadiite a une grande affinité pour les cations entrants. Cependant, si la courbe est convexe, la magadiite a une affinité pour les cations sortants. Comme le montre la figure 8-4, la courbe montrant cette variation est linéaire et, par conséquent, la magadiite a une affinité comparable vis-à-vis des cations  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}^+$ .

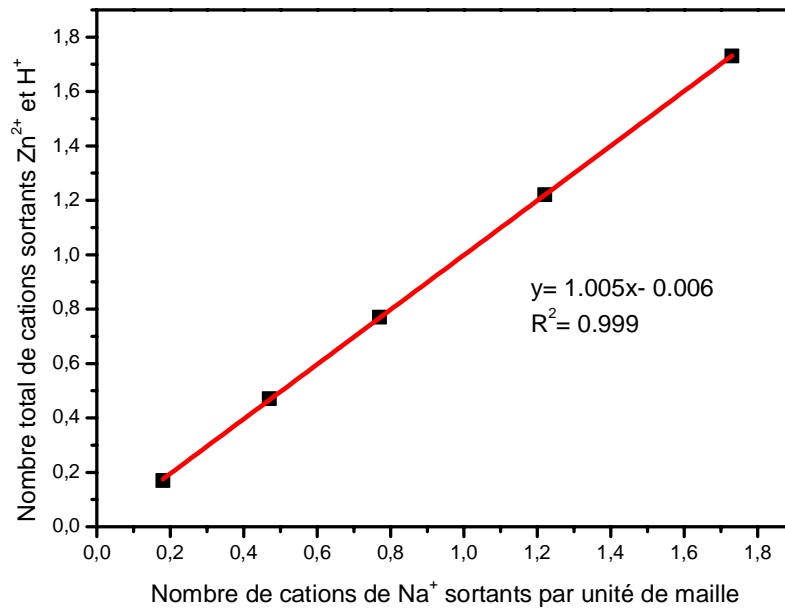


Figure 8-4: Courbe donnant la variation du nombre de proton et ions Zn<sup>2+</sup> en fonction du nombre d'ions sodium sortants.

Par ailleurs, à partir des formules chimiques données du tableau 8.2, on constate que le nombre d'ions H<sup>+</sup> augmente à mesure que le nombre d'ions zinc augmente. Pour comprendre ce phénomène nous avons tracé les courbes donnant la variation le nombre de protons et ions Zn<sup>2+</sup> en fonction du nombre d'ions sodium sortants (figure 8-5). Cette figure montre clairement que la magadiite possède pratiquement la même affinité vis-à-vis des ions H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Par conséquent, une compétition entre ces deux ions se produit au cours de l'échange; ce qui explique la limitation observé dans le cas de l'échange avec le zinc et principalement aux taux d'échange élevés.



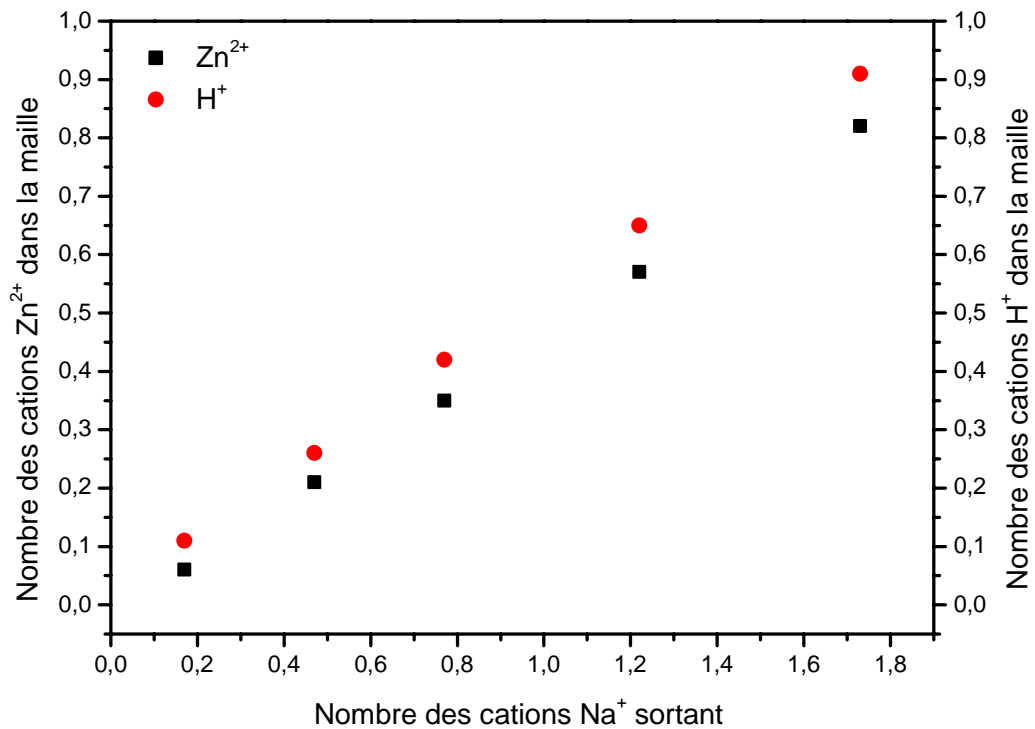


Figure 8-5: Courbes donnant la variation due nombre de proton H<sup>+</sup> et des ions Zn<sup>2+</sup> dans la maille en fonction du nombre d'ions sodium sortants.

#### 8.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 8.5 donne les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage. Il est donné aussi sur cette figure la micrographie de la magadiite-Na à titre de comparaison (Figure 8-6 a). Les micrographies des échantillons (Figure 8-6 c,d) montrent que la structure en feuillets est préservée après échange ionique avec du zinc. D'autres parts, les paquets de feuillets bien espacé dans le cas de la magadiite-Na deviennent plus compacts dans le cas du matériau magadiite-Zn(50). Ces résultats sont en accord avec ceux de la diffraction de rayons X et de l'analyse chimique et sont probablement dus aux fortes interactions des cations Zn<sup>2+</sup> intercalés avec les feuillets silicates.

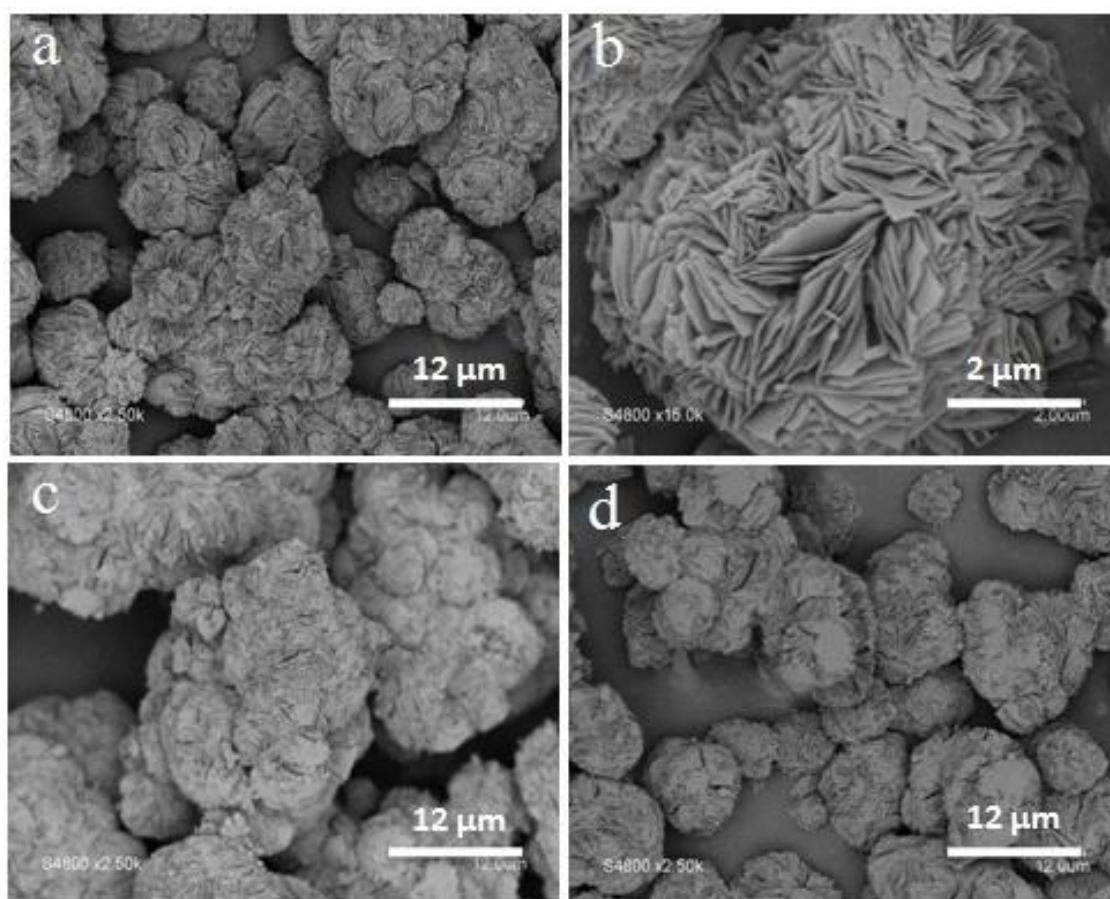


Figure 8-6: Analyse par microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na (a), (d) magadiite-Zn a échange ionique égal a 50%.

### 8.5 Spectres de transmission UV-visibles des matériaux échangés magadiite-Zn

Les spectres UVRD des matériaux magadiite-Na et magadiite-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100 %) (Figure 8-7) ont été effectués pour examiner la nature de la coordination des ions  $Zn^{2+}$  présents dans l'espace interfoliaire et le type d'interaction exercée avec le feuillet silicate. La magadiite-Na de départ présente une seule bande d'absorption vers 223 nm [49, 130].

Les spectres UVDR des matériaux magadiite-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100 %) montrent l'apparition d'autres bandes d'adsorption dans la région 200-600 nm. Celles-ci sont regroupées dans le Tableau 8-3. On constate que le nombre, la position et l'intensité de ces bandes d'absorption sont fonction de la teneur en zinc des échantillons étudiés. Ce qui peut être expliqué par la présence d'une ou plusieurs espèces de zinc intercalées. La bande la plus intense observée dans région 200-300 nm dans tous les échantillons échangés est du probablement à la forte interaction des ions  $Zn^{2+}$  avec les groupements  $Si-O^-$  terminaux du

feuillelet silicate. Cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde dans le cas du matériau magadiite-Zn(50) puis se déplace de nouveau vers les petites longueurs d'ondes pour les échantillons à fortes teneurs en zinc. Ce phénomène observé aussi dans la littérature [60, 140-142], peut-être expliqué par l'agglomération des particules de Zn qui se désagglomèrent de nouveau pour former de petites particules de zinc finement dispersées lorsque le taux d'échange en zinc augmente. Les bandes observées vers 330, 340 et 348 nm sont attribuées à l'oxyde de zinc ZnO et celles à environ 433 et 445 nm sont dues à la présence de clusters de zinc [60, 142].

Tableau 8.3-Les bandes d'absorption des matériaux magadiite-Zn(X).

| Échantillons      | $\lambda_{\text{ads}}$ (nm) |
|-------------------|-----------------------------|
| magadiite-Na      | 223                         |
| magadiite-Zn(10)  | 242                         |
| magadiite-Zn(30)  | 227, 277, 330               |
| magadiite-Zn(50)  | 298                         |
| magadiite-Zn(80)  | 246, 340, 433               |
| magadiite-Zn(100) | 252, 348, 445               |

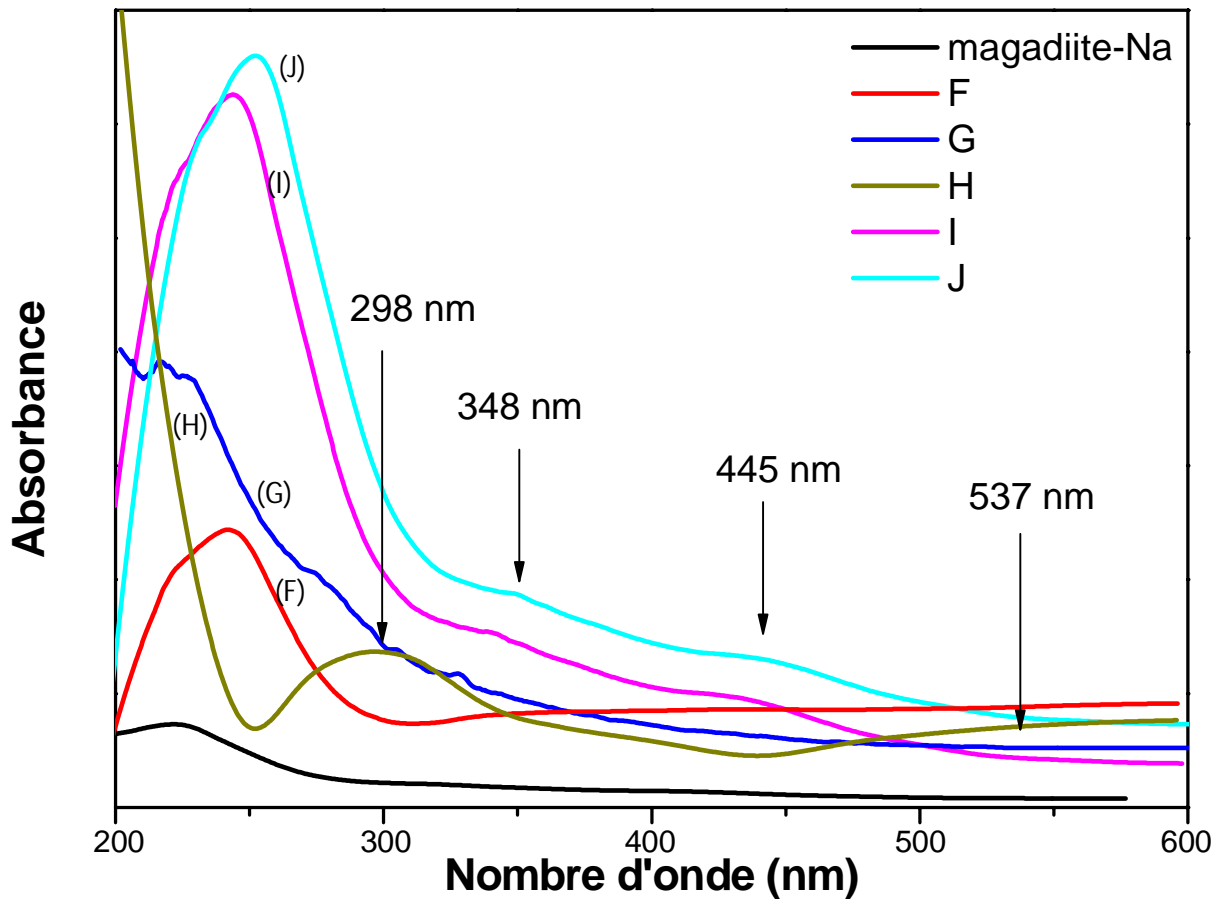


Figure 8-7: Spectre UV-Visible à réflectance diffuse de la magadiïte-Na et des magadiïtes-Zn(X) (X = 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et 100% (J)).

### 8.6 Spectroscopie infrarouge (IR) pour les échantillons magadiïte-Zn

Les spectres infrarouges FTIR des matériaux magadiïte-Zn(X) (X=10, 30, 50, 80 et 100%) montrent la présence de toutes les bandes de vibrations caractéristiques de la magadiïte-Na (Figure 8.8). Ce résultat suggère que la structure en feuillets de la magadiïte est préservée après échange d'ions avec les cations  $Zn^{2+}$ . Cependant, au fur et à mesure que le taux de change en zinc augmente, la bande à  $1070\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements  $Si-O^-$  interlamellaires se déplace progressivement vers les nombres d'onde plus élevés. Ces résultats s'expliquent par le remplacement progressif des ions sodium par des ions zinc suggérant la présence, aux taux d'échange intermédiaires, des espèces  $Na^+$  et  $Zn^{2+}$  dans l'espace interlamellaire des matériaux correspondants, en très bon accord avec l'analyse par diffraction des rayons X et par analyse chimique. En outre, ce déplacement vers les plus grands nombres d'ondes indiquait que les ions de zinc échangés interagissent plus fortement avec les groupements  $\equiv Si-O^-$

interfoliaires, en accord avec la littérature [49, 143]. En outre, les intensités de la bande très large située à  $3435\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'eau interfoliaire formant des liaisons d'hydrogènes avec les groupements silanols du feuillet silicate et de la bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  due à l'eau physisorbée diminuent graduellement puis disparaît dans le cas de l'échantillon magadiite-Zn(100). Ces résultats confirment que l'augmentation de la teneur en zinc conduit à une déshydratation progressive des matériaux magadiite-Zn(X) correspondants. Ce qui signifie fort probablement que les cations zinc échangés sont faiblement hydratés ou non hydratés.

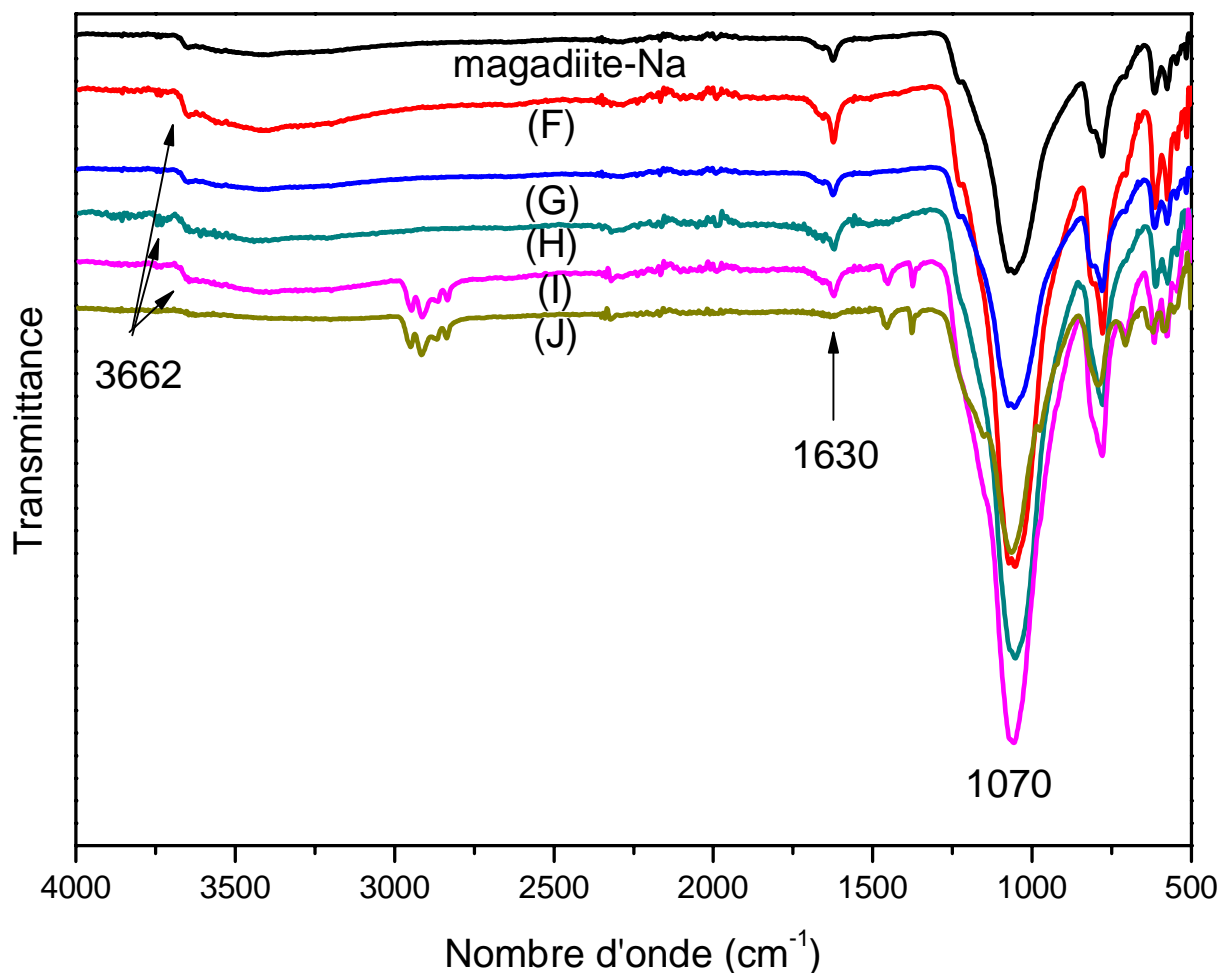


Figure 8-8: Spectres infrarouges (FTIR) de la magadiite-Na et des magadiite-Zn(X) (X= 10 (F), 30 (G), 50 (H), 80 (I) et 100% (J)).

8.7 Illustration schématique proposée pour les matériaux échangés (magadiite-Cu et magadiite-Zn)

Pour résumer, les diagrammes schématiques de la magadiite-Na et la magadiite modifiée par la réaction d'échange avec les ions du cuivre et du zinc sont illustrés dans les 8-9 et 8-10. L'addition de  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  la structure du cristal primaire dans le cas du taux de change théorique égal (30, 50 et 80%), nous avons expliqué cette perturbation de la structure dans la diffraction des rayons X, par la présence de deux pics de diffraction, on correspond à magadiite-Na et l'autre est dû à la phase échangée aux ions [63]. Cependant, dans le cas du taux d'échange théorique égal à 100%, la structure cristalline primaire était ordonnée.

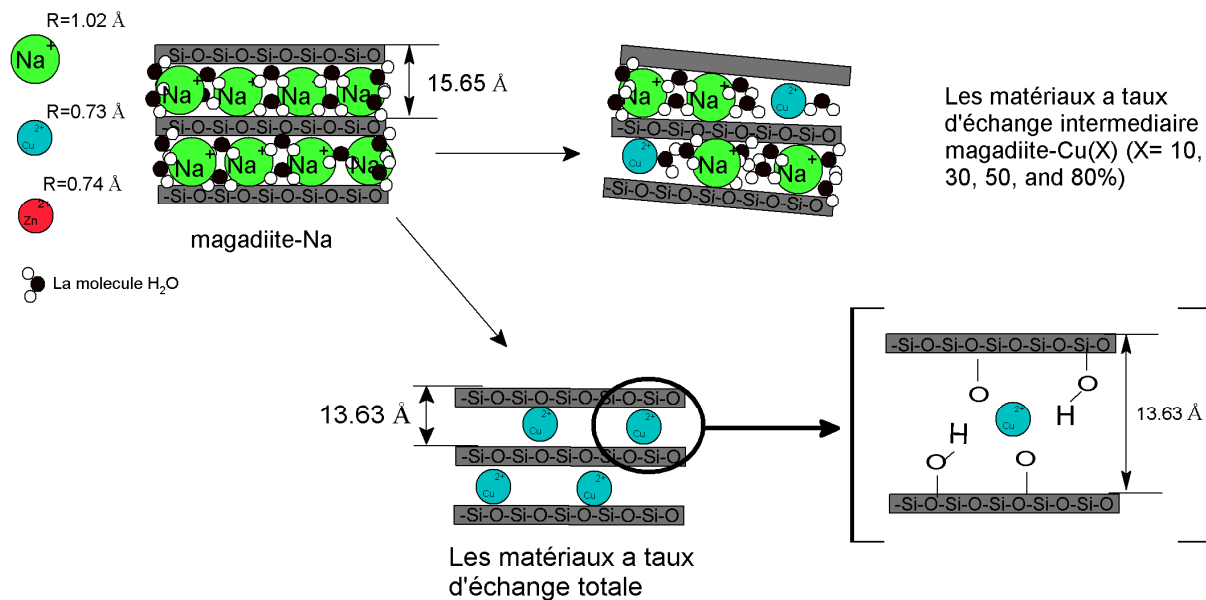


Figure 8-9: Représentation schématique de la magadiite avant et après l'échange ionique avec le cuivre.

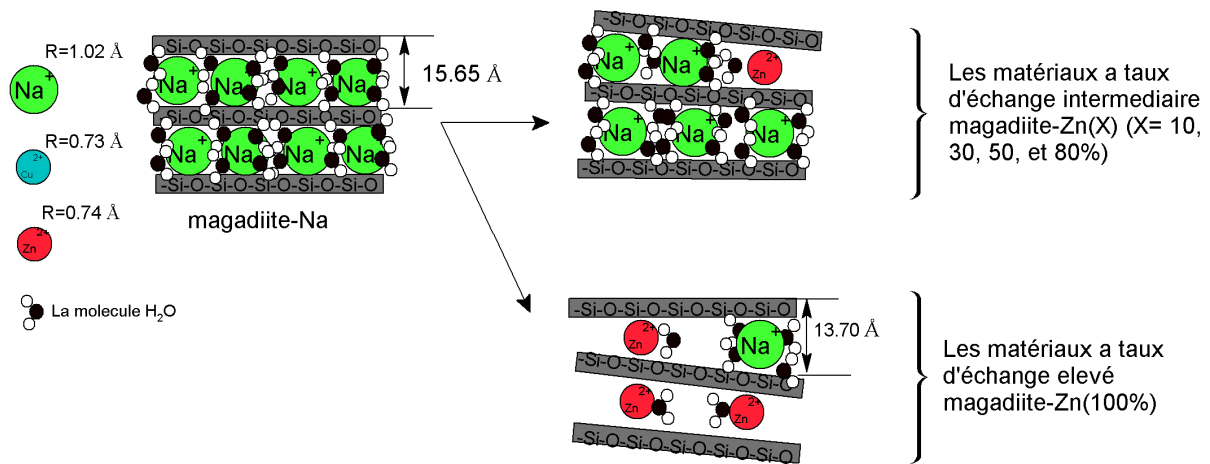


Figure 8-10: Représentation schématique de la magadiite avant et après l'échange ionique avec le zinc.

## 9 Préparation du matériau composite magadiite-Ampicilline

Le matériau composite magadiite-Ampicilline échantillon a été préparé comme suite : 0.5g magadiite-H est dispersé dans la solution d'ampicilline (protocole de l'intercalation, chapitre II), la suspension est agitée pendant vingt-quatre heures à température ambiante. Le produit de la réaction est récupéré par filtration et lavé avec l'éthanol puis caractérisé.

### 9.1 Analyse par diffraction de rayon X

Le diffractogramme de rayons X de la magadiite-Amp est donné sur la Figure 9-1. Il est donné aussi sur cette figure avec celui de l'échantillon magadiite-H. On remarque que la périodicité  $d_{001}$  augmente après échange avec de l'ampicilline de 11.71 Å dans le cas de la magadiite-H à 14,88 Å pour l'échantillon magadiite-Amp. D'autre part, la raie 001 devient fine et intense lorsqu'on passe de la magadiite-H à la magadiite-AMP. Ces deux résultats montrent que l'ampicilline a bien été intercalée entre les feuillets de la magadiite-H.

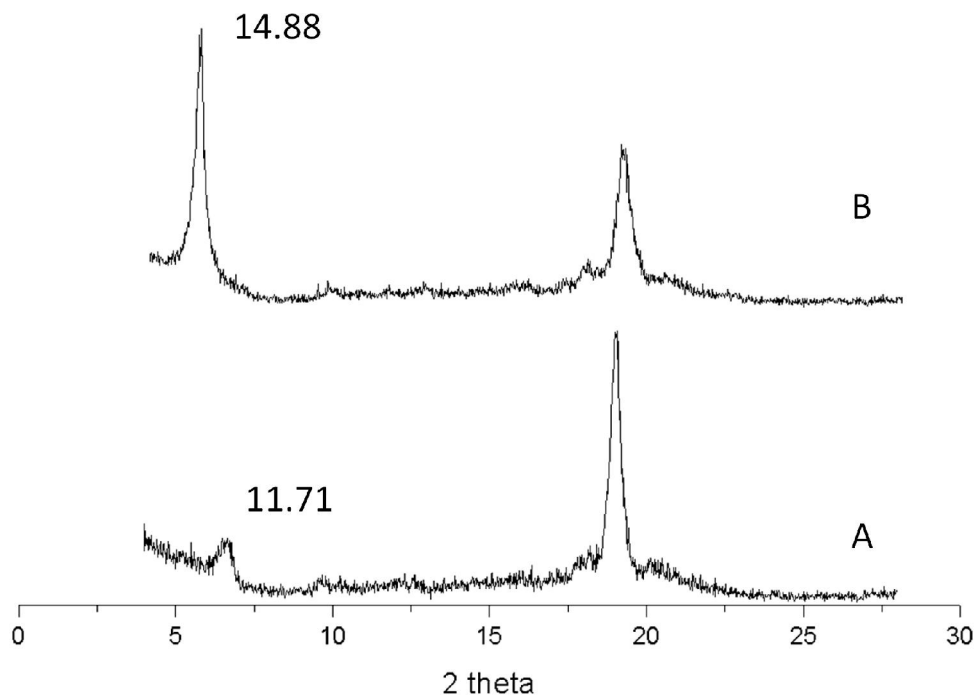


Figure 9-1: Diffractogramme des rayons X de la magadiite-H (A) et la magadiite-Amp (B).

## 9.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

La Figure 9-2 donne le spectre infrarouge de magadiite-AMP ainsi que celui de la magadiite-H, le spectre de la magadiite-AMP montre la présence de toutes les bandes de vibrations caractéristiques de la magadiite-H, (chapitre II, Tableau 5.1), mais on remarque la disparition de la bande à  $3541\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations des groupements OH. Ce ci laisse suggérer que l'ampicilline a été intercalée entre les feuillets silicate de magadiite-H par une réaction de greffage de cette molécule avec les oxygènes des groupements  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  terminaux. Ceci est confirmé par l'appariation des bandes de vibrations caractéristiques de l'ampicilline à  $1650\text{cm}^{-1}$  la bande  $\nu$  C=O du groupement acétone, à  $3200\text{cm}^{-1}$  la bande du groupement amine  $\nu$  N-H. ainsi que, dans la région à environ  $2929\text{cm}^{-1}$  et  $2855\text{cm}^{-1}$  correspondant aux étirements asymétriques et symétriques respectivement ; ceci confirme la présence des chaînes organiques dans la région interlamellaire de la magadiite.



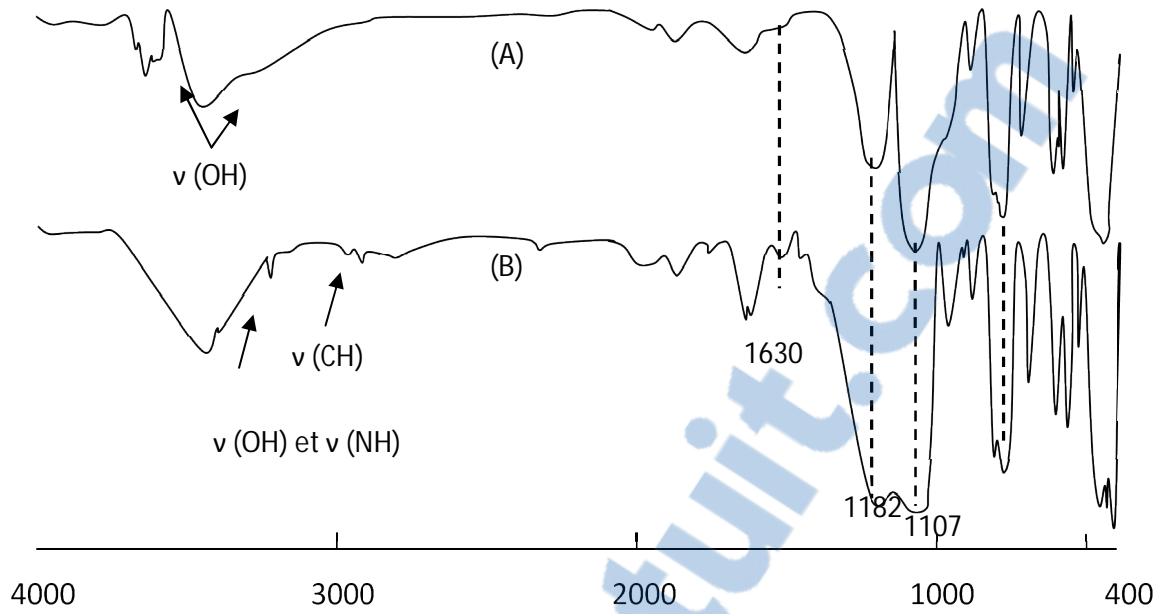


Figure 9-2: Spectre infrarouge de la magadiite-H (A) et la magadiite-Amp (B).

Rapport-Gratuit.com

### 9.3 Analyse thermique gravimétrique TG-DSC

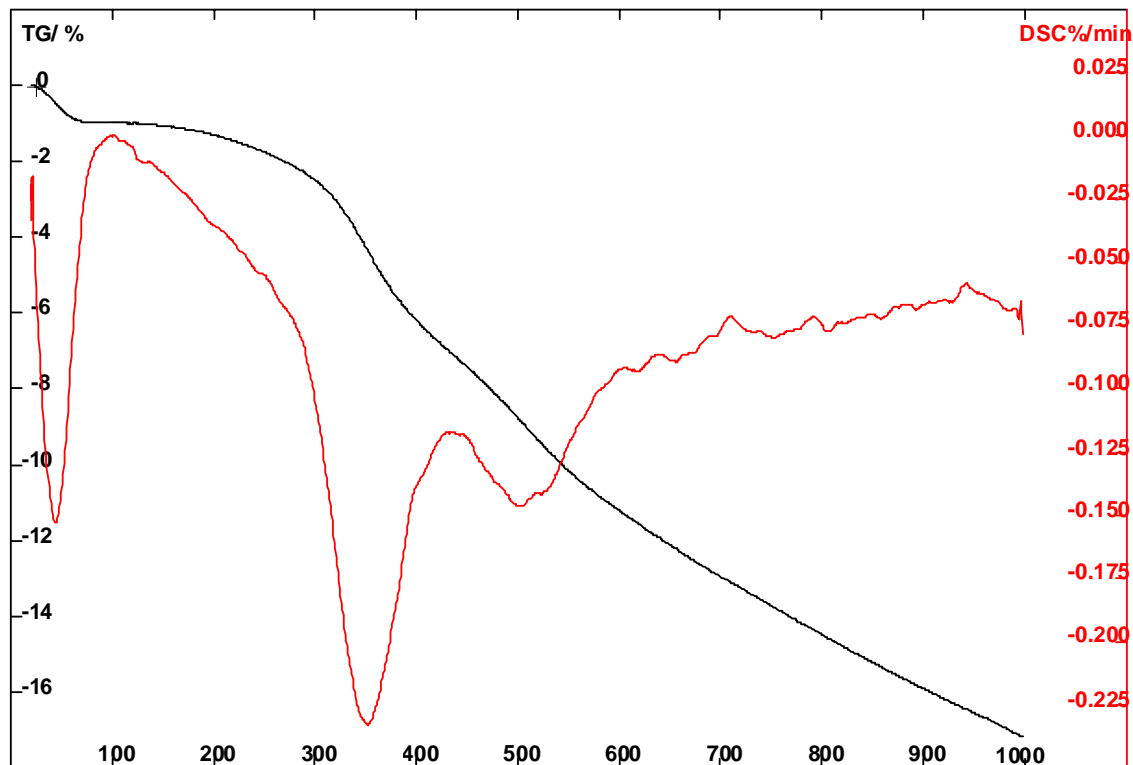


Figure 9-3: La courbe TG-DSC de la magadiite-Ampicilline.

Les courbes TG-DSC de la magadiite-AMP sont présentées sur la Figure 9-3. La courbe TG de magadiite-Amp montre une première perte de masse d'environ 1.924% pour des températures inférieures à 100°C qui est associée à la perte d'eau physisorbée. La deuxième perte de masse d'environ 12.1% se produit à des températures bien au-dessus de la température d'ébullition pour la molécule d'ampicilline qui est 200°C ; ceci peut être attribué à la présence de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles et nitriles de la molécule intercalée. Une troisième perte de masse d'environ 2.16 % est observée au-delà de 450 °C due aux réactions de dehydroxylation des groupements silanols, Si—OH, présents dans la région interlamellaire de la magadiite.

## Partie IV

# Application biologique

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

## **Chapitre IV: Application biologique**

La synthèse et l'application des matériaux antibactériens à base d'argile, silicates en feuillets ou des zéolithes ont suscité un grand intérêt ces dernières années en raison de la préoccupation mondiale concernant la santé publique. Cependant, l'abus ou la surexploitation des antibiotiques provoque différents effets secondaires et entraîne également l'émergence et l'augmentation de bactéries résistantes aux antibiotiques [144]. Il est nécessaire de développer de nouveaux types d'agents antibactériens.

La magadiite est facile à synthétiser, elle possède un espacement basal expansible, une capacité d'échange cationique élevé et des cations de compensations facilement échangeables pouvant être remplacés par des ions antibactériens. Ce qui fait de ce matériau un bon candidat pour adsorber ou inhiber les bactéries, les bactéries et d'autres substances nocives sur leur surface.

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. Le reflet des interactions matériaux antibactériens-bactéries 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 magadiite-Na, magadiite- Cu(X), magadiite- Zn(X) préparés sur les bactéries suivante :

- ❖ Escherichia coli
- ❖ Staphylocoque
- ❖ Rhizobium Sp

## 10 Application biologique

### 10.1 Matériel et méthodes

La magadiite intercalée ou échangée avec des sels de cations minéraux tels que  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à différentes concentrations a été testée sur les phénomènes de croissance ou bien d'inhibition des bactéries citées précédemment. Des disques de 7mm de diamètre des matériaux suivants : magadiite-Na, Cu/magadiite-Na, et Zn/magadiite-Na ; sont déposés à la surface du milieu YEM ou PDA solide ensemencé en masse avec une culture bactérienne pure. Les bactéries étudiées sont l'Escherichia coli (E. coli) et Rhizobium Sp provenant de Laboratoire de Biotechnologie (Université d'Oran) et Staphylocoque provenant de Laboratoire de Biologie (Université Es-Senia).

#### 10.1.1 IV.3 Technique de travail

##### 10.1.1.1 Préparation du milieu YEM

Un volume de 0.5 ml de culture ( $10^5$  cellule/ml) obtenue après incubation à 37 °C pendant 18 h est mélangé avec 20 ml du milieu YEM liquide à 40 °C. Celui-ci, probablement solide, est fondu par chauffage puis refroidit avant de le mettre en contact avec la suspension microbienne. Le mélange est mis dans des boîtes de Pétri de 90 mm. Les disques des matériaux à tester sont ensuite déposés dans le milieu bactérien.

##### 10.1.1.2 Préparation du milieu PDA

Un volume de 0.5 ml de culture ( $10^8$  cellule/ml) obtenue après incubation à 37 °C pendant 24 h est mélangé avec 10 ml de milieu (PDA) liquide à 40°C, Celui-ci, probablement solide, est fondu par chauffage puis refroidit avant de le mettre en contact avec la suspension microbienne. Le mélange est mis dans des boîtes de Pétri de 90 mm. Les disques des matériaux échangés par du cuivre, préalablement stérilisés à 180°C pendant 30 minutes, sont ensuite déposés dans le milieu bactérien PDA contenant la bactérie staphylocoque.

### 10.1.2 Conduite des expériences

Les boîtes de pétri, contenant les mélanges, sont ensuite incubées à 37°C jusqu'à apparition des zones d'inhibition ou de stimulation due 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.

### 10.1.3 Lecture des résultats

La Figure 10-1 donne la photo de la boîte de pétri contenant les matériaux de départ (matériaux témoins) pour le milieu YEM, à savoir les échantillons correspondant à la magadiite-Na. Aucune zone d'inhibition ou de stimulation n'est présente autour du disque. Ces matériaux sont inertes dans le milieu et ne présentent ainsi aucune activité bactérienne.

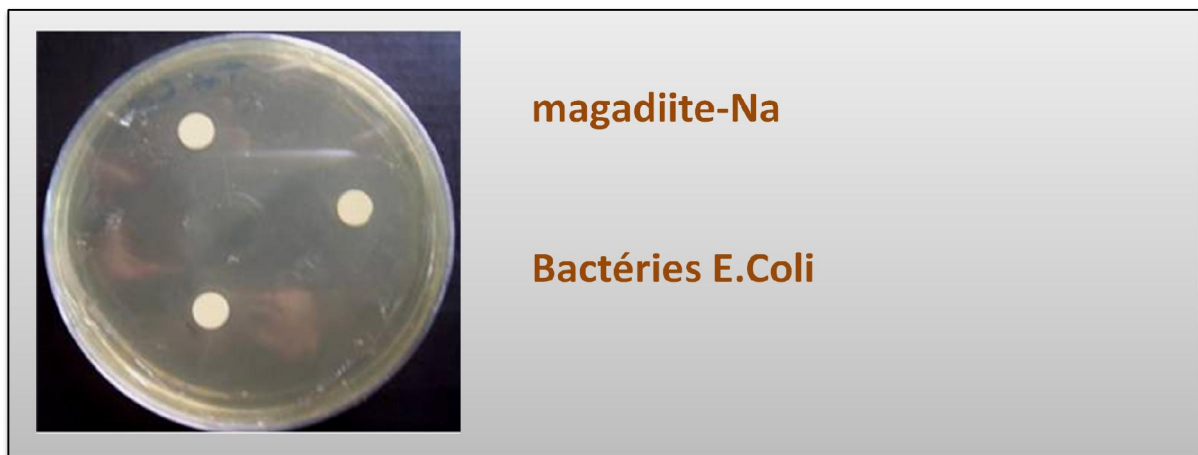


Figure 10-1: Photographie des boîtes de pétri contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas de l'échantillon magadiite-Na.

## 10.2 Matériaux échangés

### 10.2.1 Cas du milieu YEM

Les Figures 10-2 montrent les photos des boîtes de pétri pour les matériaux échangés avec du cuivre et celle de la magadiite-Na pour comparaison. Aucune activité antibactérienne n'est observée pour l'échantillon à faible pourcentage en cuivre (échantillon A, la teneur en cuivre expérimentale 10% (Figure 10-2 a)) comme dans le cas de la magadiite-Na. Lorsque la teneur en cuivre devient supérieure à 10%, les échantillons respectifs présentent une forte activité antibactérienne. Celle-ci se montre sous forme d'halo clairs autour des disques dont la force est fonction des rayons de ces halos (Figure 10-2 b, c).



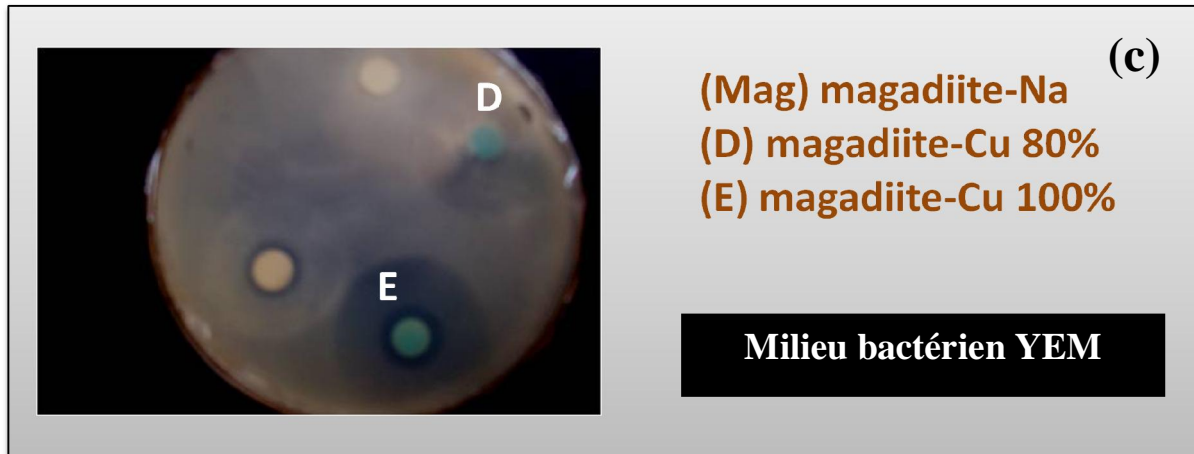


Figure 10-2: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas des échantillons magadiite-Na et magadiite-Cu(X) X= 10, 30, 50, 80 et 100%).

Le diagramme de la Figure 10-3 donne la variation du diamètre d'inhibition en fonction de la teneur en cuivre de nos échantillons pour le milieu YEM. On constate que ce rayon augmente avec le teneur en cuivre de l'échantillon. Ainsi dans le cas de nos échantillons, cette force antibactérienne devient de plus en plus accentuée lorsque la teneur en cuivre de nos échantillons augmente. Ce phénomène a été observé aussi dans le cas des montmorillonites échangées au calcium et l'Argent ainsi que dans le cas des montmorillonites intercalé avec du (Acétate de Chlorhexidine) [145].



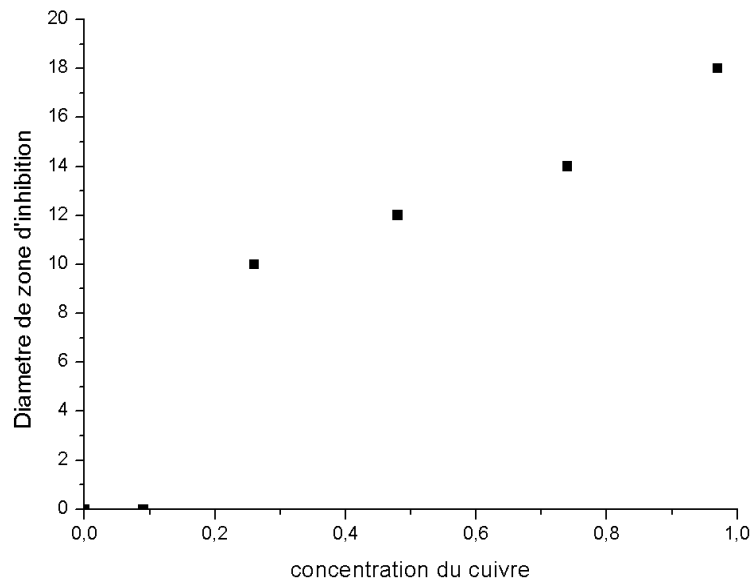


Figure 10-3: diagramme des zones d'inhibition en fonction de la teneur en cuivre contre les bactéries *Escherichia Coli* et *rhizobium Sp* milieu YEM.

### 10.2.2 Cas du milieu milieu PDA

La Figure 10-4 montre les photos des boites de pétri contenant les matériaux échangée par du cuivre, pour le milieu PDA contenant la bactérie *Escherichia coli*. Comme dans le cas du milieu YEM, à partir d'une teneur en cuivre supérieure ou égale à 30 %, les échantillons respectives présentent une forte activité antibactérienne. Celle-ci se montre sous forme d'halo claires autour des disques dont la force est fonction des rayons de ces halos.

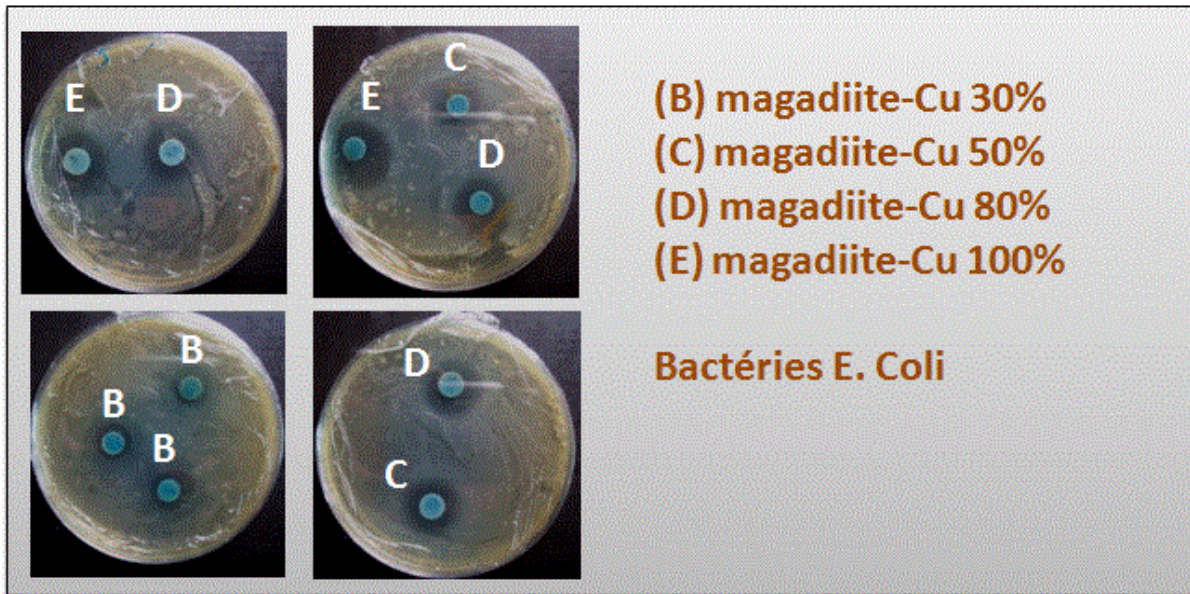


Figure 10-4: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu PDA après test antibactérien ca-s des échantillons magadiite-Cu(X) (X= 30, 50, 80 et 100%).

La Figure 10-5 donne la variation du diamètre d'inhibition en fonction de la teneur en zinc de nos échantillons pour le milieu PDA. On constate que ce rayon augmente rapidement avec la teneur en cuivre de nos échantillons et tend vers un plateau pour un pourcentage en cuivre supérieur à 80%. Ainsi comme dans le cas du milieu YEM, la force antibactérienne devient de plus en plus accentuée lorsque la teneur en cuivre de nos échantillons augmente.

Les matériaux échangés avec du cuivre à différents taux ont été aussi testés en milieu PDA sur la bactérie E-Coli, des résultats similaires à ceux de bactérie staphylocoque ont été obtenus. Cependant, comme le montre la Figure 10-5, ces matériaux présentent une meilleure activité antibactérienne pour le staphylocoque que pour l'E-Coli.

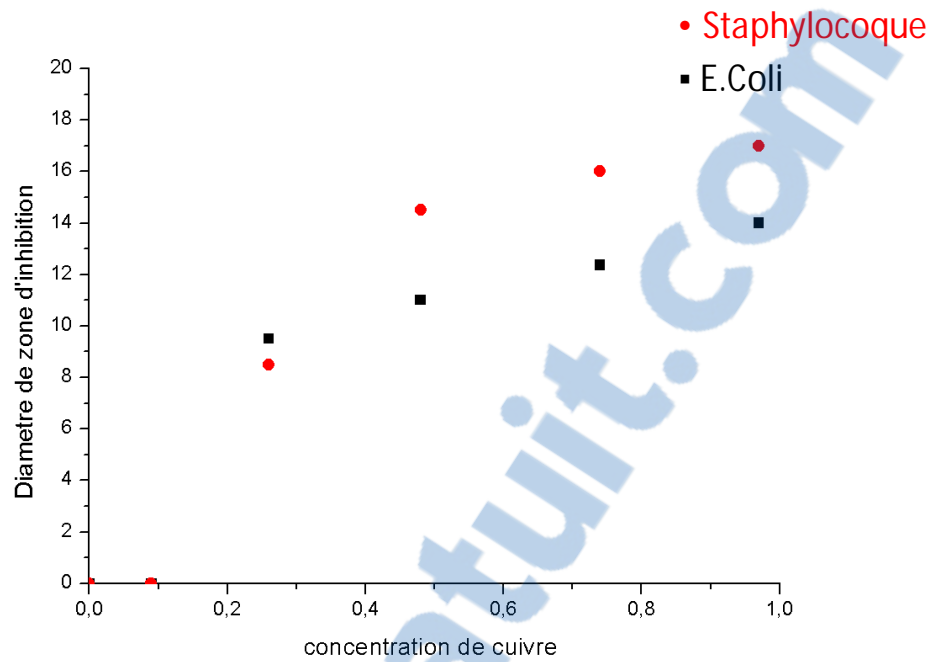


Figure 10-5: Diagrammes des zones d'inhibition en fonction de la teneur en cuivre contre les bactéries Escherichia coli et Staphylocoque dans le milieu PDA.

Les résultats de l'activité antibactérienne ainsi que les diamètres de zone d'inhibition pour les échantillons préparés magadiite-Cu(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100%) sont représentés dans le tableau 10.1.

Tableau 10.1: Diamètres de la zone inhibition pour les matériaux échangés avec du cuivre.

| magadiite-Cu (%) | Diametre initial (mm) | Diametre final de la zone inhibition (mm) | Zone inhibé |
|------------------|-----------------------|---|-------------|
| 10%              | 7                     | 0   | -           |
| 30%              | 7                     | 9.5                                       | 2.5         |
| 50%              | 7                     | 11.0                                      | 4           |
| 80%              | 7                     | 12.3                                      | 5.3         |
| 100%             | 7                     | 14.0                                      | 7           |

10.2.3 Matériaux échangés avec du zinc

La Figure 10-6 montre les photos des boîtes de pétri contenant les matériaux magadiite-Zn(X) avec le matériau de départ magadiite-Na à titre de comparaison. Les résultats de l'observation montrent à faible teneur en zinc, un phénomène de stimulation de la croissance bactérienne est observé (Figure 10-6 b). Celui apparaît sous forme de halos sombres autour des disques. Tandis que pour les fortes teneurs en zinc magadiite-Zn(X) (X= 50, 80 et 100%), comme dans le cas du cuivre, le phénomène d'inhibition apparaît (halos clairs).



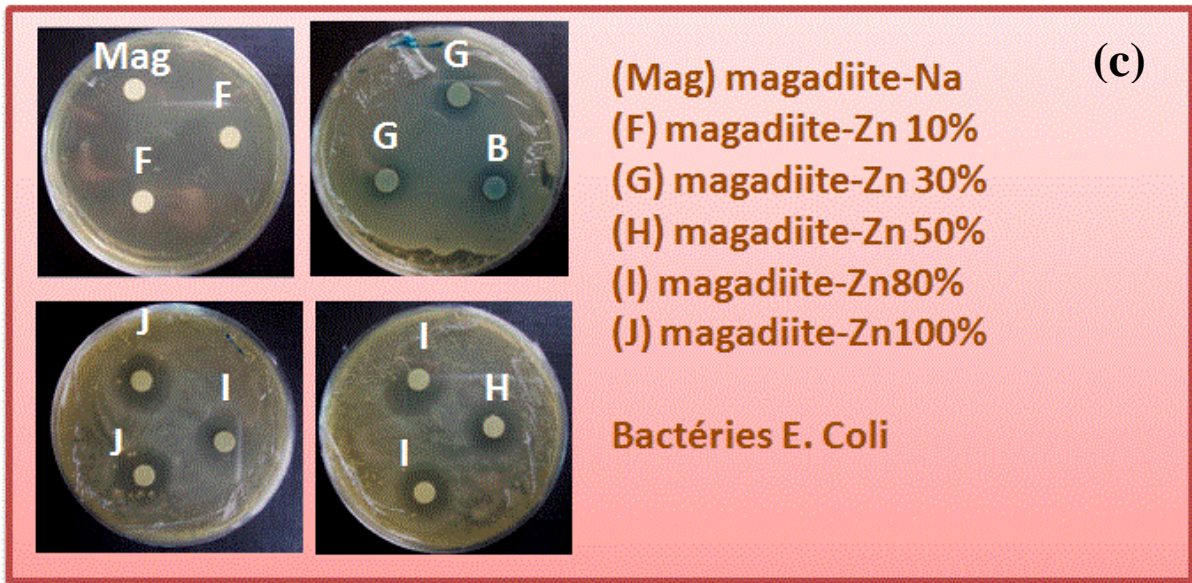


Figure 10-6: Photographies des boîtes de pétrie contenant le milieu YEM (a) (b) et milieu PDA (c) après tests antibactériens- cas des échantillons magadiite-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100%).

Le tableau 10.2 collecte Les résultats de l'activités antibactérienne ainsi que les diamètres de zone d'inhibition pour les échantillons préparés magadiite-Zn(X) (X= 10, 30, 50, 80 et 100%).

Tableau 10.2: Diamètres des zones d'inhibition pour les matériaux échangés avec du zinc.

| magadiite-Zn | Diametre initial (mm) | Diametre final de la zone inhibition (mm) | Zone inhibé |
|--------------|-----------------------|---|-------------|
| 10%          | 7                     | 0   | -           |
| 30%          | 7                     | 9   | 2           |
| 50%          | 7                     | 10  | 3           |
| 80%          | 7                     | 12.2                                      | 5.2         |
| 100%         | 7                     | 13  | 6           |

#### 10.2.4 Matériau intercalé par l'Ampicilline (milieu YEM)

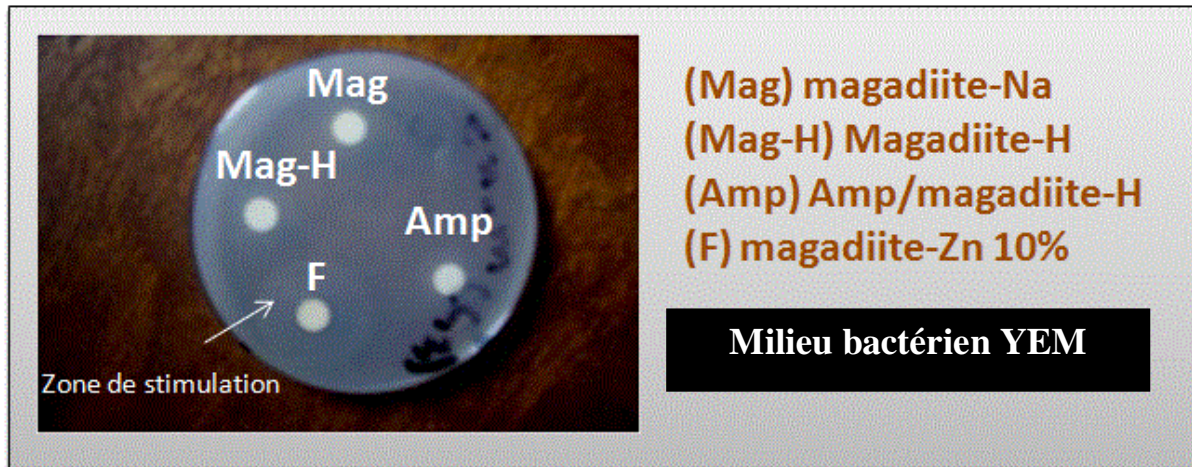


Figure 10-7: Photographie de boîte de pétri contenant le milieu YEM après test antibactérien- cas de l'échantillon magadiite-Amp.

La Figure 10-7 montre la photo d'une boîte de pétri contenant des matériaux de départ (magadiite-Na et magadiite-H) et le matériau intercalé par de l'ampicilline, à savoir l'échantillon. Aucune zone d'inhibition n'est présente autour du disque. Ainsi, l'intercalation de l'ampicilline entre les feuillets de la magadiite inhibe ses propriétés antibactériennes. Ceci nous permet d'expliquer les résultats obtenus dans le cas des matériaux à base du cuivre ou du zinc. En effet l'activité antibactérienne de ces matériaux peut être due à la force électrostatique très importante créée par de petits ions de charge électrique relativement élevées tels que le cuivre et le zinc. Ceci est conforme aux résultats de la comparaison où une argile de type montmorillonite échangée avec du cuivre ou du calcium a montré une grande activité antibactérienne [1, 120, 145].

### 10.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux échangés magadiite-Cu, magadiite-Zn ainsi que les produits de départ magadiite-Na en été testés comme agents antibactériens dans un milieu YEM contenant un mélange de deux bactéries, *Escherichia coli* et *rhyzobium Sp* ou dans un milieu PDA contenant soit la bactérie staphélocoque soit la bactérie E-Coli (cas des matériaux à base de cuivre seulement).

La magadiite-Na n'a montré aucune activité; La magadiite-Cu par contre a montré une forte activité antibactérienne. Celle-ci augmente avec la teneur en cuivre de nos échantillons. Le cas de la magadiite-Zn est particulier. A faible teneur en zinc un phénomène de stimulation de la croissance bactérienne est observé. Celui-ci diminue avec la teneur en zinc puis s'annule au profit du phénomène d'inhibition qui apparait pour les fortes teneurs en zinc de nos échantillons puis s'accroît en fonction de celles-ci. Les résultats nous permettent de stipuler que l'activité antibactérienne observée dans le cas des échantillons magadiite-Cu et magadiite-Zn est due probablement à la force électrostatique créée par le champs électrique très intense autour de petits cations de charges élevées tels que le cuivre et le zinc.

Il est à noter qu'en milieu PDA, les échantillons échangés avec du cuivre ont montré une meilleure activité antibactérienne pour le staphélocoque que pour l'E-Coli.

# Conclusion Générale & Perspectives



## Conclusion générale et perspective

Dans ce travail, le silicate en feuillets de type magadiite-Na de haute cristallinité et de grande pureté est synthétisé par voie hydrothermale. La magadiite-Na obtenue est ensuite utilisée comme matériau de base pour la préparation de matériaux magadiite-Cu(X) et magadiite-Zn(X) en utilisant des réactions d'échange d'ions avec des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Les composites obtenus sont caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre, spectroscopie infrarouge (FTIR), analyses thermiques et chimiques, par microscopie électronique à balayage et à transmission et par spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse.

Toutes les méthodes d'analyse concourent pour montrer que :

### ➤ Cas du cuivre :

- La magadiite possède une affinité vis-à-vis des ions entrants  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+$  plus grande que celle des ions  $\text{Na}^+$  sortants. Le phénomène de compétition entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  est en faveur des ions  $\text{Cu}^{2+}$  surtout pour les taux d'échange en cuivre élevés. Donc, la magadiite a une grande affinité pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  échangés sont non hydratés et sont en interaction directe avec les oxygènes des groupements  $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$  terminaux auxquels ils sont aussi fortement liés. Le taux d'échange expérimental est en très bon accord avec le taux d'échange théorique et par conséquent celui-là peut être facilement prédit. Les ions cuivre interfoliaires ont tendance à stabiliser thermiquement la structure de la magadiite. En effet, la déshydroxylation des groupements silanols terminaux se déplace vers les hautes températures de décomposition lorsque la teneur en cuivre du matériau augmente. Cette température passe d'environ  $650^\circ\text{C}$  pour la magadiite-Na à plus de  $750^\circ\text{C}$  pour la magadiite-Cu(100). Les espèces cuivriques interfoliaires sont sous forme de nanoparticules finement divisées de l'ordre de 5nm de diamètre distribuées de manière homogène dans la matrice magadiite. Celles-ci sont probablement sous forme d'espèces d'oxyde cuivre ou l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est en coordination octaédrique très déformée formant probablement un carré plan.

### ➤ Cas du zinc :

- La magadiite possède une affinité vis-à-vis des ions entrants  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+$  comparable à celle des ions  $\text{Na}^+$  sortants. Le phénomène de compétition entre les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  est légèrement en faveur des ions  $\text{H}^+$ . Ce qui laisse penser aussi que la magadiite a une affinité comparable vis-

à-vis des ions  $Zn^{2+}$  et  $H^+$ . Les ions  $Zn^{2+}$  échangés sont non hydratés ou faiblement hydratés et sont en interaction directe avec les oxygènes des groupements  $\equiv Si-O^-$  terminaux auxquels ils sont aussi fortement liés. Le taux d'échange expérimental n'est pas en accord avec le taux d'échange théorique et une limitation du taux d'échange est observée pour les matériaux ayant une teneur élevée en zinc. Ce qui laisse penser que l'échange n'est pas homogène dans le cas du zinc. Comme dans le cas du cuivre, les ions zinc interfoliaires ont tendance aussi à stabiliser thermiquement la structure de la magadiite. En effet, la déshydroxylation des groupements silanols terminaux se déplace vers les hautes températures de décomposition lorsque la teneur en zinc du matériau augmente. Cette température passe d'environ  $650^\circ C$  pour la magadiite-Na à plus de  $750^\circ C$  pour la magadiite-Zu(100).

En se basant sur ces résultats, deux modèles pour l'échange avec le cuivre et le zinc ont été proposés.

Des matériaux magadiite-ampicilline ont aussi été préparés et caractérisés.

Les matériaux composites magadiite-Cu, magadiite-Zn, magadiite-Ampicilline, ainsi que les produits de départ magadiite-Na et magadiite-H ont été testés comme agents antibactériens dans un milieu YEM contenant un mélange de deux bactéries, *Escherichia coli* et *Rhizobium Sp* ou dans un milieu PDA contenant les bactéries staphylocoques et les bactéries E-Coli (cas des matériaux à base de cuivre seulement).

Si la magadiite-Na et la magadiite-H n'ont montré aucune activité; La magadiite-Cu par contre a montré une forte activité antibactérienne. Celle-ci augmente avec la teneur en cuivre de nos échantillons. Le cas de la magadiite-Zn est particulier. A faible teneur en zinc un phénomène de stimulation de la croissance bactérienne est observé. Celui-ci diminue avec la teneur en zinc puis s'annule au profit du phénomène d'inhibition qui apparaît pour les fortes teneurs en zinc de nos échantillons puis s'accroît en fonction de celles-ci. Ceci permet de stipuler que l'activité antibactérienne observée dans le cas des échantillons magadiite-Cu et magadiite-Zn est due probablement à la force électrostatique créée par le champ électrique très intense autour de petits cations de charges élevées tels que le cuivre et le zinc. L'intercalation de l'ampicilline entre les feuillets de la magadiite inhibe ces propriétés antibactériennes.

*Perspectives***Perspectives**

Cette étude a démontré la préparation de nouveaux matériaux composites à partir d'un polysilicate lamellaire de type magadiite. Ces matériaux ont révélés des propriétés inédites pouvant mener à des applications très intéressantes. Ainsi, nous envisageons de développer dans le futur des géomatériaux de même nature et possédant des propriétés inédites pour applications dans le domaine de la santé (traitement du cancer, relargage des médicaments...) et aussi dans le domaine de l'environnement (piégeage des colorants et des métaux lourds, séquestration des gaz à effet de serre...)

# Contribution Scientifique

## Contribution scientifique

### *Publications*

1 **Adel Mokhtar**, Mohamed Sassi, Abdelkader Boudia, Amal Djelad and Abdelkader Bengueddach. Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  for antibacterial behavior. J Porous Mater (2017) 24:1627–1636 DOI 10.1007/s10934-017-0402-5

2 **Adel Mokhtar**, Zohra Aouali Kebir Medjhoua, Amal Djelad, Abdelkader Boudia, Abdelkader Bengueddach & Mohamed Sassi. Structure and intercalation behavior of the copper II on the layered silicate magadiite compounds. Chem. Pap. DOI 10.1007/s11696-017-0255-z

### *Publication 1*

#### **Abstract**

The purpose of this work is the synthesis of two series of layered silicate materials with different ratios (10, 30, 50, 80 and 100) of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , or  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  by ion-exchange method. Several analysis techniques have been used such as X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectroscopy. The results revealed that ion-exchange method of copper and zinc with different ratios did not affect the structure of Na-magadiite. The gap between the theoretical and experimental ion-exchange are in agreement. Antibacterial activity test against *Escherichia coli*, *Rhizobium* sp. and *Staphylococcus* demonstrate that when ratio was (30, 50, 80 and 100) the antibacterial activity of the layered silicate materials showed high antibacterial activity.

**Keywords:** Cu-magadiite; Zn-magadiite; Ion-exchange; Layer silicates; Antibacterial activity

#### **Résumé**

Le but de ce travail est la synthèse de deux séries de polysilicate lamellaires de type magadiite avec des rapports différents (10, 30, 50, 80 et 100 %) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  par une réaction d'échange d'ions. Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie des rayons X à dispersion énergétique, l'analyse thermogravimétrique, le microscope électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier. Les résultats ont révélé que la méthode d'échange d'ions de cuivre et de zinc avec des rapports différents n'affectait pas la structure de magadiite-Na. L'écart entre l'échange d'ions théorique et expérimental est en accord. Le test d'activité antibactérienne contre *Escherichia coli*, *Rhizobium sp* et *Staphylococcus* démontrent que lorsque le rapport d'échange était (30, 50, 80 et 100 %), l'activité antibactérienne des matériaux de silicate en couches présentait une activité antibactérienne élevée.

**Mots de clé:** magadiite-Cu; magadiite-Zn; Echange d'ions; Polysilicate lamellaires; Activité antibactérienne.

## *Publication 2*

### **Résumé**

Dans ce travail, on a étudié la réaction d'échange d'ions de polysilicate lamellaires sodique (magadiite-Na) avec des ions cuivriques et le mode d'interaction avec les feuillets de silicate. Pour ce faire, magadiite-Na a d'abord été synthétisé à l'aide d'une méthode hydrothermal et se caractérisait. Il est ensuite utilisé pour préparer des matériaux de magadiite échangés avec du cuivre à différentes teneurs en cuivre par des réactions d'échange d'ions. Les solides obtenus ont été caractérisés par des analyses chimiques et thermogravimétriques (TG), de la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), de la réflectance diffuse UV-Visible (UV-Visible DR) et de la Transformée de Fourier (FTIR), de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et de la Transmission Microscopie électronique (MET). Les résultats montrent que la magadiite a une forte affinité pour les ions de cuivre et que le taux de change expérimental peut être facilement prédit. Ils montrent également que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  intercalés ne sont pas hydratés et sont en interaction directe avec les groupements silanols interlamellaires  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ , auxquelles ils sont probablement fortement liés. En outre, la phase d'espèce d'oxyde de cuivre intercalaire formée est sous forme de petites particules dispersées de manière homogène. Enfin, l'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'espace intercalaire n'affecte pas sensiblement la structure des matériaux échangés en cuivre, mais tend plutôt à la stabiliser en augmentant la température de décomposition des groupements silanol.

**Mots de clé:** Echange d'ions; Copper; magadiite; Polysilicate lamellaires; Structure.

### **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 an hydrothermal method and characterized. It is then used to prepare Cu-exchanged magadiite materials with different copper contents by an ions exchange reactions. The solids obtained were characterized by chemical and thermogravimetric (TG) analyses, powder X-ray diffraction (DRX), UV-Visible diffuse reflectance (UV-Visible DR) and Fourier Transform (FTIR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (MET). 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.

**Key words:** ion-exchange, Copper, magadiite, layered silicate, Structure.

### *Communications*

1 Adel MOKHTAR, Mohamed SASSI, Abdelkader BENGUEDDACH, **Preparation and antibacterial properties of Cu-magadiite and Zn-magadiite composite materials**. V<sup>th</sup> International Workshop on Layered Materials, 27-29 August 2014, Mulhouse, France.

2 Mohamed SASSI, Adel MOKHTAR, Amal DJELAD, Abdelkader BENGUEDDACH, **"Etude de l'échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre"**. 7<sup>ème</sup> colloque du Groupe Français des Argiles 14-16 Avril 2009, Toulouse, France.

# Références



## Références

- 1 A. Top, and S. Ülkü, Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*. 27, 13-19 (2004)
- 2 K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, and O. Kozák, Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*. 53, 642-645 (2011)
- 3 S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of layered materials*, CRC Press, (2004)
- 4 H. P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert. *Science*. 157, 1177-1180 (1967)
- 5 J. D. Lee, *Concise inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, (2008)
- 6 F. W. Clarke, *The constitution of the natural silicates*, US Government Printing Office, (1914)
- 7 F. Liebau, *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification*, Springer Science & Business Media, (2012)
- 8 M. E. Davis, and R. F. Lobo, Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*. 4, 756-768 (1992)
- 9 T. P. Rooney, B. F. Jones, and J. T. Neal, Magadiite from alkali lake, Oregon. (1969)
- 10 R. C. Surdam, H. P. Eugster, and R. H. Mariner, Magadi-type chert in Jurassic and Eocene to Pleistocene rocks, Wyoming. *Geological Society of America Bulletin*. 83, 2261-2266 (1972)
- 11 H. P. Eugster, Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 22, 1-31 (1969)
- 12 A. Gude, and R. Sheppard, SILHYDRITE, 3SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NEW MINERAL FROM TRINITY COUNTY, CALIFORNIA. *American Mineralogist*. 57, 1053-& (1972)
- 13 Z. JOHAN, P. PICOT, R. PIERROT, and M. Kvacsek, La krutaïte, CuSe<sub>2</sub>, un nouveau minéral du groupe de la pyrite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 95, 475-481 (1972)
- 14 L. McCulloch, A new highly silicious soda—silica compound. *Journal of the American Chemical Society*. 74, 2453-2456 (1952)
- 15 T. Arimura, M. Kubota, T. Matsuda, O. Manabe, and S. Shinkai, Formation of solvent-separated ion pairs in calixarene ester–alkali picrate complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 62, 1674-1676 (1989)
- 16 S. H. Garofalini, and G. Martin, Molecular simulations of the polymerization of silicic acid molecules and network formation. *Journal of Physical Chemistry*. 98, 1311-1316 (1994)
- 17 R. A. Fletcher, and D. M. Bibby, Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions. *Clays and Clay Minerals*. 35, 318-320 (1987)
- 18 J. Tiercelin, R. Renault, G. Delibrias, J. Le Fournier, and S. Bideda, Late Pleistocene and Holocene lake level fluctuations in Lake Bogoria basin, northern Kenya rift valley: Palaeoecology of Africa, v. 13. (1981)
- 19 J.-J. Tiercelin, G. Perinet, J. Le Fournier, S. Bieda, and P. Robert, Lacs du rift est-africain, exemples de transition eaux douces–eaux salées: le lac Bogoria, rift Gregory, Kenya. *Soc. Géol. Fr. Mém., NS*. 144, 217-230 (1982)
- 20 J. McAtee, R. House, and H. Eugster, MAGADIITE FROM TRINITY COUNTY CALIFORNIA. *American Mineralogist*. 53, 2061-& (1968)
- 21 G. Lagaly, K. Beneke, and A. Weiss, Magadiite and H-Magadiite. 2. H-Magadiite and Its Intercalation Compounds. *American Mineralogist*. 60, 650-658 (1975)
- 22 Y.-R. Wang, S.-F. Wang, and L.-C. Chang, Hydrothermal synthesis of magadiite. *Applied Clay Science*. 33, 73-77 (2006)
- 23 K. Beneke, and G. Lagaly, Kenyaite; synthesis and properties. *American Mineralogist*. 68, 818-826 (1983)

- 24 H. Muraishi, Crystallization of silica gel in alkaline solutions at 100 to 180 degrees C; characterization of SiO<sub>2</sub>-Y by comparison with magadiite. *American Mineralogist*. 74, 1147-1151 (1989)
- 25 O.-Y. Kwon, S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, and J.-M. Lee, Hydrothermal syntheses of Na-magadiite and Na-kenyaite in the presence of carbonate. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*. 16, 737-737 (1995)
- 26 O.-Y. Kwon, and K.-W. Park, Synthesis of layered silicates from sodium silicate solution. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*. 25, 25-26 (2004)
- 27 I. Fujita, K. Kuroda, and M. Ogawa, Synthesis of interlamellar silylated derivatives of magadiite and the adsorption behavior for aliphatic alcohols. *Chemistry of materials*. 15, 3134-3141 (2003)
- 28 F. Feng, and K. J. Balkus, Synthesis of kenyaite, magadiite and octosilicate using poly (ethylene glycol) as a template. *Journal of Porous Materials*. 10, 5-15 (2003)
- 29 W. Schwieger, G. Lagaly, S. Auerbach, K. Carrado, and P. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, (2004)
- 30 M. Sassi, J. Miehé-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 Minerals*. 40, 369-378 (2005)
- 31 F. Feng, and K. J. Balkus, Recrystallization of layered silicates to silicalite-1. *Microporous and Mesoporous Materials*. 69, 85-96 (2004)
- 32 S. Song, Q. Gao, J. Jiang, L. Gao, and L. Yu, A novel kind of porous carbon nitride using H-magadiite as the template. *Materials letters*. 62, 2520-2523 (2008)
- 33 F. Wolf, and W. Schwieger, Zum ionenaustausch einwertiger kationen an synthetischen natriumpolysilicaten mit schichtstruktur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 457, 224-228 (1979)
- 34 T. Iwasaki, T. Kuroda, S. Ichio, M. Satoh, and T. Fujita, Seeding effect on crystal growth in hydrothermal synthesis of layered octosilicate. *Chemical Engineering Communications*. 193, 69-76 (2006)
- 35 D. Sebag, E. P. Verrecchia, S.-J. Lee, and A. Durand, The natural hydrous sodium silicates from the northern bank of Lake Chad: occurrence, petrology and genesis. *Sedimentary Geology*. 139, 15-31 (2001)
- 36 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>8</sub>·32H<sub>2</sub>O and derivatives with XPD-, NPD-, and SS NMR experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*. 107, 71-80 (2008)
- 37 S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, and H. Gies, Ab initio structure solution from X-ray powder data at moderate resolution: crystal structure of a microporous layer silicate. *The Journal of Physical Chemistry B*. 101, 1292-1297 (1997)
- 38 W. Schwieger, D. Heidemann, and K.-H. Bergk, High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicate hydrates. *Revue de chimie minérale*. 22, 639-650 (1985)
- 39 W. Schwieger, U. Brenn, P. Grabner, and H. Utschick, Thermoanalytische Untersuchungen an Schichtmaterialien: Der Einfluß der Kationen auf das thermische Verhalten. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 52, 21-32 (1998)
- 40 T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson, and M. Lipsicas, A <sup>29</sup>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>·nH<sub>2</sub>O) and in Na<sup>+</sup>-magadiite (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·nH<sub>2</sub>O). *Journal of Solid State Chemistry*. 63, 118-121 (1986)
- 41 Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. *Chemistry of Materials*. 10, 1820-1826 (1998)
- 42 C. Eypert-Blaison, E. Sauzéat, M. Pelletier, L. J. Michot, F. Villieras, and B. Humbert, Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite. *Chemistry of materials*. 13, 1480-1486 (2001)
- 43 G. G. Almond, R. K. Harris, and K. R. Franklin, A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. *Journal of Materials Chemistry*. 7, 681-687 (1997)

- 44 A. Brandt, W. Schwieger, and K. H. Bergk, Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite, and kenyaite. *Crystal Research and Technology*. 23, 1201-1203 (1988)
- 45 G. LlcLY, and K. BENnKr, Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *American Mineralogist*. 60, 642-649 (1975)
- 46 S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, and H. Gies, Structure solution from powder data of the hydrous layer silicate kanemite, a precursor of the industrial ion exchanger SKS-6. *European Journal of Mineralogy*. 125-134 (1999)
- 47 F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb, and R. Al-Faze, A novel synthetic route to obtain RUB-15 phase by pseudo solid-state conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*. 228, 116-122 (2016)
- 48 Y. Chen, B. Yao, Y. Zou, and Y. Yan, Intercalation of Tb (III) into magadiite and characterization of Tb-intercalated magadiites. *Clay Minerals*. 51, 697-706 (2016)
- 49 Y. Chen, G. Yu, F. Li, and J. Wei, Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. *Applied clay science*. 88, 163-169 (2014)
- 50 J. Yu, and Q.-X. Yang, Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine. *Applied Clay Science*. 48, 185-190 (2010)
- 51 W. Schwieger, O. Gravenhorst, T. Selvam, F. Roessner, R. Schlögl, D. Su, and G. T. Mabande, Preparation of highly loaded platinum nanoparticles on silica by intercalation of [Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ions into layered sodium silicate ilerite. *Colloid and Polymer Science*. 281, 584-588 (2003)
- 52 S. J. Kim, K.-D. Jung, O.-S. Joo, E. J. Kim, and T. B. Kang, Catalytic performance of metal oxide-loaded Ta-ilerite for vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. *Applied Catalysis A: General*. 266, 173-180 (2004)
- 53 Q. Sun, C. Zhang, H. Sun, and H. Zhang, Aluminated Derivatives of Porous Magadiite Heterostructures for Acid-Catalyzed tert-Butylation of Catechol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53, 12224-12237 (2014)
- 54 Y. Matsuo, and Y. Yamauchi, Preparation of microporous pillared magadiite from silylated magadiite and their unique inclusion behaviors of organic molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*. 168, 171-177 (2013)
- 55 Y. Ide, N. Ochi, and M. Ogawa, Effective and selective adsorption of Zn<sup>2+</sup> from seawater on a layered silicate. *Angewandte Chemie*. 123, 680-682 (2011)
- 56 J. M. Rojo, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky, and J. M. Serratosa, <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectra of lamellar silicic acid H-magadiite and its trimethylsilyl derivative. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 540, 227-233 (1986)
- 57 H. MURASHI, Effects of the exchangeable alkali metal ions on the thermal behavior of magadiite and kenyaite. *Journal of the Clay Science Society of Japan (in Japanese)*. 38, 188-196 (1999)
- 58 G. Brindley, Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. *American Mineralogist*. 54, 1583-& (1969)
- 59 C. Eypert-Blaison, L. J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Villiéras, and J.-B. d. E. d. I. C. §, 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. *The Journal of Physical Chemistry B*. 106, 730-742 (2002)
- 60 K. Ozawa, Y. Nakao, Z. Cheng, D. Wang, M. Osada, R. Okada, K. Saeki, H. Itoh, and F. Iso, Fabrication of novel composites of ZnO-nanoparticles and magadiite. *Materials Letters*. 63, 366-369 (2009)
- 61 Y. Chen, G. Yu, F. Li, and J. Wei, Structure and photoluminescence of composites based on CdS enclosed in magadiite. *Clays and Clay Minerals*. 61, 26-33 (2013)
- 62 K. Ozawa, F. Iso, Y. Nakao, Z. Cheng, H. Fujii, M. Hase, and H. Yamaguchi, Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*. 27, 2665-2669 (2007)
- 63 N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda, and M. Ogawa, Preparation and characterization of Eu-magadiite intercalation compounds. *Clays and Clay Minerals*. 50, 799-806 (2002)

- 64 Y. Ko, M. H. Kim, S. J. Kim, and Y. S. Uh, Synthesis of Co-silicalite-1 from a layered silicate. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 18, 392-395 (2001)
- 65 M. OGAWA, and Y. TAKAHASHI, Preparation and Thermal Decomposition of Co (ii)-Magadiite Intercalation Compounds. *Clay Science*. 13, 133-138 (2007)
- 66 S. T. Wong, and S. Cheng, Preparation and characterization of pillared magadiite. *Chemistry of materials*. 5, 770-777 (1993)
- 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. *Journal of Porous Materials*. 16, 641 (2009)
- 68 U. Brenn, W. Schwieger, and K. Wuttig, Rearrangement of cationic surfactants in magadiite. *Colloid & Polymer Science*. 277, 394-399 (1999)
- 69 H. M. Moura, F. A. Bonk, and H. O. Pastore, Pillaring cetyltrimethylammonium-magadiite: a stepwise method to mesoporous materials with controlled pores sizes and distribution. *European Journal of Mineralogy*. 24, 903-912 (2012)
- 70 S. Li, Y. Mao, and H. J. Ploehn, Interlayer functionalization of magadiite with sulfur-containing organosilanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 506, 320-330 (2016)
- 71 C. S. Kim, D. M. Yates, and P. J. Heaney, The layered sodium silicate magadiite: an analog to smectite for benzene sorption from water. *Clays and Clay Minerals*. 45, 881-885 (1997)
- 72 K. Isoda, K. Kuroda, and M. Ogawa, Interlamellar grafting of  $\gamma$ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. *Chemistry of materials*. 12, 1702-1707 (2000)
- 73 R. m. B. Vieira, and H. O. Pastore, Polyethylenimine-magadiite layered silicate sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Environmental science & technology*. 48, 2472-2480 (2014)
- 74 E. Ruiz-Hitzky, J. Rojo, and G. Lagaly, Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces. *Colloid & Polymer Science*. 263, 1025-1030 (1985)
- 75 S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Bouchekara, and A. Bengueddach, Lead (II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite. *Desalination and Water Treatment*. 57, 9383-9395 (2016)
- 76 K.-W. Park, J. H. Jung, S.-K. Kim, and O.-Y. Kwon, Interlamellar silylation of magadiite by octyl triethoxysilane in the presence of dodecylamine. *Applied Clay Science*. 46, 251-254 (2009)
- 77 Y. Mao, S. Li, and H. J. Ploehn, The role of interlayer grafting on the mechanical properties of magadiite/styrene-butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. (2017)
- 78 M. M. de Oliveira, M. M. Fernandes, M. G. Fonseca, E. C. da Silva Filho, A. G. de Souza, F. Gaslain, and M. Jaber, Direct grafting of ethylene sulfide onto silicic acid magadiite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 196, 292-299 (2014)
- 79 Y. Kalvachev, V. Kostov-Kytin, S. Todorova, K. Tenchev, and G. Kadinov, Synthetic kenyaite as catalyst support for hydrocarbon combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 66, 192-197 (2006)
- 80 T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, and T. Hanaoka, Preparation and crystal structure of RUB-18 modified for synthesis of zeolite RWR by topotactic conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*. 110, 488-500 (2008)
- 81 Z. Zhang, S. Saengkerdsud, and S. Dai, Intersurface ion-imprinting synthesis on layered magadiite hosts. *Chemistry of materials*. 15, 2921-2925 (2003)
- 82 W. Lim, J.-H. Jang, N.-Y. Park, S.-M. Paek, W.-C. Kim, and M. Park, Spontaneous nanoparticle formation coupled with selective adsorption in magadiite. *Journal of Materials Chemistry A*. 5, 4144-4149 (2017)
- 83 C. T. Pires, A. A. Pinto, K. S. Sousa, and C. Airoidi, Mercaptopropyl-grafted magadiite for lead and cadmium sorption and calorimetric determination. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 126, 1513-1520 (2016)

- 84 F. Kooli, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, Effect of alkali cations on the conversion of H-magadiite in tetramethylammonium hydroxide–water–1, 4-dioxane system. *Materials chemistry and physics*. 77, 134-140 (2003)
- 85 J. A. Rabo, *Zeolite chemistry and catalysis*, Amer Chemical Society, (1976)
- 86 A. Belhakem, and A. Bengueddach, Catalytic properties and acidity of modified MCM-41 mesoporous materials with low Si/Al ratio: Heptane isomerisation. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 20, 99-112 (2006)
- 87 M. Lafjah, F. Djafri, A. Bengueddach, N. Keller, and V. Keller, Beta zeolite supported sol–gel TiO<sub>2</sub> materials for gas phase photocatalytic applications. *Journal of hazardous materials*. 186, 1218-1225 (2011)
- 88 L. Belaroui, and A. Bengueddach, Study of the catalytic activity of Al-Fe pillared clays in the Baeyer–Villiger oxidation. *Clay Minerals*. 47, 275-284 (2012)
- 89 E. Winter, The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. *Journal of Catalysis*. 22, 158-170 (1971)
- 90 Y. Mitamura, Y. Komori, S. Hayashi, Y. Sugahara, and K. Kuroda, Interlamellar esterification of H-magadiite with aliphatic alcohols. *Chemistry of materials*. 13, 3747-3753 (2001)
- 91 S. J. Kim, M. H. Kim, G. Seo, and Y. S. Uh, Preparation of tantalum-pillared magadiite and its catalytic performance in Beckmann rearrangement. *Research on Chemical Intermediates*. 38, 1181-1190 (2012)
- 92 K.-W. Park, J. H. Jung, H.-J. Seo, and O.-Y. Kwon, Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*. 121, 219-225 (2009)
- 93 G. L. Paz, E. C. Munsignatti, and H. O. Pastore, Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2016)
- 94 S.-H. Ahn, S.-H. Kim, and H.-S. Hahm, Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas over metal-pillared ilerites. *Research on Chemical Intermediates*. 34, 793-801 (2008)
- 95 W. Schwieger, T. Selvam, O. Gravenhorst, N. Pfänder, R. Schlögl, and G. Mabande, Intercalation of [Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ions into layered sodium silicate magadiite: a useful method to enhance their stabilisation in a highly dispersed state. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 65, 413-420 (2004)
- 96 P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. Weitkamp, and H. K. Beyer, Shape-selectivity changes in high-silica zeolites. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 72, 353-369 (1981)
- 97 F. Feng, and K. J. Balkus, Direct synthesis of ZSM-5 and mordenite using poly (ethylene glycol) as a structure-directing agent. *Journal of Porous Materials*. 10, 235-242 (2003)
- 98 S. I. Zones, Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds. *ZEO Zeolites*. 9, 458-467 (1989)
- 99 I. A. Bakare, O. Muraza, S. A. Ganiyu, A. S. Hakeem, Z. H. Yamani, and A. M. Al-Amer, Synthesis of zeolite–magadiite composites: Effects of co-solvent and aluminum source. *Particuology*. 27, 34-39 (2016)
- 100 Y. Wang, T. Lv, Y. Ma, F. Tian, L. Shi, X. Liu, and C. Meng, Synthesis and characterization of zeolite L prepared from hydrothermal conversion of magadiite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 228, 86-93 (2016)
- 101 T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 63, 988-992 (1990)
- 102 S. Inagaki, Y. Yamada, and Y. Fukushima, Syntheses of mesoporous aluminosilicates from layered silicates containing aluminum. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 105, 109-116 (1997)
- 103 J. S. Dailey, and T. J. Pinnavaia, Silica-pillared derivatives of H+–magadiite, a crystalline hydrated silica. *Chemistry of Materials*. 4, 855-863 (1992)

- 104 S.-Y. Jeong, O.-Y. Kwon, J.-K. Suh, H. Jin, and J. M. Lee, Preparation of Silica-Pillared Molecular Sieve: Effects of Catalysts on Gelation of Intercalated Si (OC 2 H 5) 4. *Journal of colloid and interface science*. 175, 253-255 (1995)
- 105 D. Mochizuki, A. Shimojima, and K. Kuroda, Formation of a new crystalline silicate structure by grafting dialkoxysilyl groups on layered octosilicate. *Journal of the American Chemical Society*. 124, 12082-12083 (2002)
- 106 S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 680-682 (1993)
- 107 S. I. Zones, Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds. *Zeolites*. 9, 458-467 (1989)
- 108 S. I. Zones, Google Patents, (1987)
- 109 G. Onyestyák, G. Pál-Borbély, and L. V. Rees, Dynamic and catalytic studies of H-ferrierites made by hydrothermal and dry state syntheses. *Microporous and Mesoporous Materials*. 43, 73-81 (2001)
- 110 S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. M. Mihalyi, and H. K. Beyer, Transformation of intercalated layered silicates to zeolites in the solid state. *Advanced Materials*. 8, 759-762 (1996)
- 111 Y. Kiyozumi, M. Salou, and F. Mizukami, Synthesis of hybrid zeolite disc from layered silicate. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 142, 231-238 (2002)
- 112 Q. Yang, Z. Jiao, Y. Ouyang, and Y. Chen, Preparation and characterization of antibacterial Zn<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 25, 725-729 (2010)
- 113 M. Ogawa, Y. Ide, and M. Mizushima, Controlled spatial separation of Eu ions in layered silicates with different layer thickness. *Chemical Communications*. 46, 2241-2243 (2010)
- 114 J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, and T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*. 36, 122-132 (2007)
- 115 Z. Yamada, K. Ohta, S. TAKEUCHI, K. SUZUKI, and T. MORI, Preparation and properties of antibacterial clay interlayer compound. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. 17, 29-34 (1991)
- 116 N. Fong, A. Simmons, and L. Poole-Warren, Antibacterial polyurethane nanocomposites using chlorhexidine diacetate as an organic modifier. *Acta biomaterialia*. 6, 2554-2561 (2010)
- 117 C. Hu, Z. Xu, and M. Xia, Antibacterial effect of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism. *Veterinary microbiology*. 109, 83-88 (2005)
- 118 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 Journal of Chemistry*. 26, 865-869 (2008)
- 119 H. He, D. Yang, P. Yuan, W. Shen, and R. L. Frost, A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *Journal of colloid and interface science*. 297, 235-243 (2006)
- 120 B. Dizman, J. C. Badger, M. O. Elasri, and L. J. Mathias, Antibacterial fluoromicas: A novel delivery medium. *Applied Clay Science*. 38, 57-63 (2007)
- 121 P. Herrera, R. Burghardt, and T. Phillips, Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays. *Veterinary microbiology*. 74, 259-272 (2000)
- 122 S. Sohrabnezhad, M. M. Moghaddam, and T. Salavatiyan, Synthesis and characterization of CuO-montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 125, 73-78 (2014)
- 123 G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, Antibacterial effects of the Cu (II)-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis*. *Veterinary microbiology*. 105, 113-122 (2005)

- 124 L. Qian, Y. Guan, B. He, and H. Xiao, Modified guanidine polymers: synthesis and antimicrobial mechanism revealed by AFM. *Polymer*. 49, 2471-2475 (2008)
- 125 C. Dong, D. Song, J. Cairney, O. L. Maddan, G. He, and Y. Deng, Antibacterial study of Mg (OH) 2 nanoplatelets. *Materials Research Bulletin*. 46, 576-582 (2011)
- 126 C. Dong, J. Cairney, Q. Sun, O. L. Maddan, G. He, and Y. Deng, Investigation of Mg (OH) 2 nanoparticles as an antibacterial agent. *Journal of Nanoparticle Research*. 12, 2101-2109 (2010)
- 127 Y. Huang, Z. Jiang, and W. Schwieger, Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chemistry of Materials*. 11, 1210-1217 (1999)
- 128 Y. Bi, J. Blanchard, J.-F. Lambert, Y. Millot, S. Casale, S. Zeng, H. Nie, and D. Li, Role of the Al source in the synthesis of aluminum magadiite. *Applied Clay Science*. 57, 71-78 (2012)
- 129 D. L. Nunes, A. S. Franca, and L. S. Oliveira, Use of Raphanus sativus L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation. *Environmental technology*. 32, 1073-1083 (2011)
- 130 Y. Chen, and G. Yu, Synthesis and optical properties of composites based on ZnS nanoparticles embedded in layered magadiite. *Clay Minerals*. 48, 739-748 (2013)
- 131 S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, and S. Tomura, Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 54, 113-126 (2002)
- 132 Z. Ismagilov, S. Yashnik, V. Anufrienko, T. Larina, N. Vasenin, N. Bulgakov, S. Vosel, and L. Tsykoza, Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts. *Applied surface science*. 226, 88-93 (2004)
- 133 I. R. Iznaga, V. Petranovskii, G. R. Fuentes, C. Mendoza, and A. B. Aguilar, Exchange and reduction of Cu<sup>2+</sup> ions in clinoptilolite. *Journal of colloid and interface science*. 316, 877-886 (2007)
- 134 H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, and M. Primet, Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*. 16, 359-374 (1998)
- 135 M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, and R. A. Schoonheydt, Bis (μ-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. *Journal of the American Chemical Society*. 125, 7629-7640 (2003)
- 136 A. Jalil, M. Satar, S. Triwahyono, H. Setiabudi, N. Kamarudin, N. Jaafar, N. Sapawe, and R. Ahamad, Tailoring the current density to enhance photocatalytic activity of CuO/HY for decolorization of malachite green. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 701, 50-58 (2013)
- 137 Z. Ding, and R. L. Frost, Study of copper adsorption on montmorillonites using thermal analysis methods. *Journal of colloid and interface science*. 269, 296-302 (2004)
- 138 S. Velu, K. Suzuki, S. Hashimoto, N. Satoh, F. Ohashi, and S. Tomura, The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 11, 2049-2060 (2001)
- 139 D. L. Perry, *Handbook of inorganic compounds*, CRC press, (2016)
- 140 P. Pimchan, N. Khaorapong, M. Sohmiya, and M. Ogawa, In situ complexation of 8-hydroxyquinoline and 4, 4'-bipyridine with zinc (II) in the interlayer space of montmorillonite. *Applied Clay Science*. 95, 310-316 (2014)
- 141 Q. Wang, Y. Zhang, J. Zheng, Y. Wang, T. Hu, and C. Meng, Metal oxide decorated layered silicate magadiite for enhanced properties: insight from ZnO and CuO decoration. *Dalton Transactions*. 46, 4303-4316 (2017)
- 142 N. Khaorapong, and M. Ogawa, In situ formation of bis (8-hydroxyquinoline) zinc (II) complex in the interlayer spaces of smectites by solid-solid reactions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69, 941-948 (2008)

- 143 M. H. Farzana, and S. Meenakshi, Exploitation of zinc oxide impregnated chitosan beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye. *International journal of biological macromolecules*. 72, 900-910 (2015)
- 144 C. M. Kunin, Resistance to antimicrobial drugs—a worldwide calamity. *Annals of internal medicine*. 118, 557-561 (1993)
- 145 D. Yang, P. Yuan, J. Zhu, and H.-P. He, Synthesis and characterization of antibacterial compounds using montmorillonite and chlorhexidine acetate. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*. 89, 847 (2007)



# *Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Zn}^{2+}$ for antibacterial behavior*

**Adel Mokhtar, Amal Djelad, Abdelkader Boudia, Mohamed Sassi & Abdelkader Bengueddach**

**Journal of Porous Materials**

ISSN 1380-2224

Volume 24

Number 6

J Porous Mater (2017) 24:1627-1636

DOI 10.1007/s10934-017-0402-5

## *Journal of Porous Materials*

*Editor-in-Chief: Sridhar Komarneni*

VOLUME 24, NUMBER 6, DECEMBER 2017



 Springer

*Rapport-gratuit.com*  
LE NUMERO 1 ANNUEL DU MÉMOIRES

 Springer



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. 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)".**

# Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Zn}^{2+}$ for antibacterial behavior

Adel Mokhtar<sup>1</sup> · Amal Djelad<sup>1</sup> · Abdelkader Boudia<sup>1</sup> · Mohamed Sassi<sup>1</sup> · Abdelkader Bengueddach<sup>1</sup>

Published online: 19 March 2017  
© Springer Science+Business Media New York 2017

**Abstract** The purpose of this work is the synthesis of two series of layered silicate materials with different ratios (10, 30, 50, 80 and 100) of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , or  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  by ion-exchange method. Several analysis techniques have been used such as X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectroscopy. The results revealed that ion-exchange method of copper and zinc with different ratios did not affect the structure of Na-magadiite. The gap between the theoretical and experimental ion-exchange are in agreement. Antibacterial activity test against *Escherichia coli*, *Rhizobium* sp. and *Staphylococcus* demonstrate that when ratio was (30, 50, 80 and 100) the antibacterial activity of the layered silicate materials showed high antibacterial activity.

**Keywords** Cu-magadiite · Zn-magadiite · Ion-exchange · Layer silicates · Antibacterial activity

## 1 Introduction

Bacteria are microscopic living organisms, usually one-celled, that can be found everywhere and can cause dangerous diseases. During the last decade, new classes of inorganic composite materials with antibacterial properties were developed. The idea was to load by different methods a metallic cation with intrinsic antibacterial properties such

as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  in a solid matrix structure such clay minerals [1, 2], zeolites and other aluminosilicates. This material has been used as carriers with good results because their high ion exchange capacity, high surface area and absorptive capacity, negative surface charge [3–5], chemical inertness and low or null toxicity [5, 6]. Thus, various antibacterial materials such as montmorillonite was used as carriers of copper [7–11] and zinc ions [12]. Some applications of silver [5, 13], copper [1, 14] and zinc zeolites [1] were reported. The antibacterial effects of palygorskite, fluromicas and beidellite exchanged with silver were described and their antibacterial efficacy studied against several bacteria strains [15–17]. Many studies used clay minerals as a solid matrix. However, their use requires several expensive and long processing which will constitute a real disadvantage. Consequently, the development of new carriers becomes a necessity. In this context, Na-magadiite, a layered sodium silicate material, which possesses easily exchangeable sodium cations, can constitute a good alternative to clay as antibacterial solid matrix.

Magadiite, (ideal formula  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ), is a natural crystalline hydrated sodium silicate discovered by Eugster in lake Magadii (Kenya) [18]. The exact structure of magadiite is unknown because of the small dimensions of single crystals of both natural and synthetic magadiite. Still, it is clear that Na-magadiite is a charged layered structure in which solid layers are formed by the arrangement of silicon tetrahedra that contain terminal oxygen atoms neutralized by interlayer sodium ions and silanols groups (Si–OH) [19]. Consequently, most of the structural information was using techniques such as solid-state NMR and powder X-ray diffraction. Indeed, 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 [20]. Na-magadiite can be easily synthesized by hydrothermal

✉ Adel Mokhtar  
mokhtar.adel@edu.univ-oran1.dz

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences exactes et Appliquées, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella, BP 1524, El-Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

treatment of a dispersion of silica and sodium hydroxide in water [21, 22]. The basal spacing of Na-magadiite of 15.6 Å evolves with water content, thus revealing a swelling character. The latter combined to the negative charge of the silicate layer, the relatively high of the cation exchange capacity (~220 meq/100 g magadiite) and the properties of intercalation, ions exchange and interlamellar grafting displayed by this material, have been fruitfully exploited in developing new organic–inorganic nanocomposites materials which have found many applications [23]. Notably, these resulting materials are used as adsorbents [24–29], catalysts [30, 31], molecular sieves [32] and luminescent materials [33–37]. In an other hand, a wide variety of intercalation of guest molecules such as coordination compounds [38, 39], organo cations [40–45], dyes [42, 43] and polymers [46–48]. Na-magadiite was also exchanged by CTA<sup>+</sup> to extract copper [49], and exchanged with H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> to study the hydration behavior [50]. Well defined Au, Ag and Zn nanoparticles were prepared between interlayer space of the layered silicate [51–53]. Na-magadiite has been widely used as a precursor in the preparation of microporous materials such as zeolites [54–57].

In this work, the layered sodium silicate magadiite (Na-magadiite) was synthesized and characterized. Two series of layered silicate materials Cu-magadiite and Zn-magadiite were prepared from cation exchanged Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> form of Na-magadiite using increasing concentrations of copper and zinc. The resulting Cu-magadiite and Zn-magadiite composite materials were subjected to different characterization X-ray diffraction (XRD), chemical analysis (EDX) and thermal (ATD-TG) analyses (TG), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (MEB) and their antibacterial activity was evaluated.

## 2 Experimental

### 2.1 Synthesis of Na-magadiite

Na-magadiite was prepared by a method reported previously [21, 58]. A mixture of silica Ludox HS30 (Aldrich),

and hydrous sodium hydroxide (Fluka), with a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/NaOH/H<sub>2</sub>O = 9/3/162, was heated at 150 °C during 42 h under hydrothermal conditions. The final product was leached using NaOH 0.1 mol/L solution (pH = 9.0–9.5), and dried in air at 70 °C during 48 h.

### 2.2 Preparation of exchanged Cu-magadiite and Zn-magadiite

The intercalation of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions into Na-magadiite were carried out by ion-exchange method as follows: 1 g of Na-magadiite was suspended in deionized water and stirred for 30 min. Then, a copper or zinc solution prepared by dissolving the required amount of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in deionized water was added. The reaction mixture obtained was vigorously stirred at temperature of 30 °C for 24 h. To avoid undesirable proton exchange reaction, the pH of the reaction mixture was stabilized at 5 in the case of exchange with copper ions and 6 for the exchange with zinc ions. The resulting Cu-magadiite and Zn-magadiite composite samples were recovered by filtration, and then dried at a temperature of 60 °C for 24 h. For each metal ion, five samples with theoretical exchange rates of 10, 30, 50, 80 and 100 are obtained. The denominations of all samples are given in Table 1.

### 2.3 Characterization methods

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded in the 2θ range of 2°–70° at a scan rate 2°/min, model Philips PW 1830, with Ni-filtered Cu Kα (λ = 1.5406 Å) radiation operated at a tube voltage of 40 kV and a tube current of 30 mA. The chemical analyses were performed by EDX using a SEM model Philips XL 30 equipped with an OXFORD ISIS-300 ENERGY dispersive- X-ray detector. The thermal analysis (TG-DTA) was performed in air using a start Pyris DTA-TGA analyzer and all the samples were heated to 1000 °C at heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. The morphological features of composites were investigated using a scanning electron microscope (PHILIPS XL30) with an accelerating voltage 20 kV. The IR spectra were obtained

**Table 1** Denomination and XRD results of Cu-magadiite and Zn-magadiite materials

| Samples      |              | Theoretical rates (%) | Experimental (%) |              | d <sub>001</sub> (Å) |              |
|--------------|--------------|-----------------------|------------------|--------------|----------------------|--------------|
| Cu-magadiite | Zn-magadiite |                       | Cu-magadiite     | Zn-magadiite | Cu-magadiite         | Zn-magadiite |
| A            | F            | 10                    | 8                | 6            | 15.38                | 15.77        |
| B            | G            | 30                    | 22               | 21           | 15.17                | 15.31        |
| C            | H            | 50                    | 37               | 35           | 13.69                | 13.63        |
| D            | I            | 80                    | 60               | 57           | 13.40                | 13.35        |
| E            | J            | 100                   | 85               | 82           | 13.63                | 13.70        |
| Na-magadiite |              | 0                     | –                | –            | 15.65                | –            |

by the KBr method using a FT/IR-4200 type A Fourier transform spectrometer.

#### 2.4 Preparation of bacterial growth medium

The starting Na-magadiite material and the Cu-magadiite and Zn-magadiite composite samples were tested on the growth phenomena or inhibition of bacteria. Disks with 7 mm diameter of these materials are deposited on the surface of YEM medium or solid mass PDA seeded with pure bacterial culture. Studied bacteria are *Escherichia coli* (*E. coli*), *Rhizobium* sp and *Staphylococcus*.

0.5 ml culture ( $10^5$  cell/ml) obtained after incubation at 37 °C for 18 h is mixed with 20 ml of liquid (YEM) medium at 40 °C. This one, probably solid, is melted by heating and then cooled before putting in contact with the microbial suspension. The mixture was placed in Petri dishes of 90 mm. The test materials of the discs are then deposited in the bacterial medium.

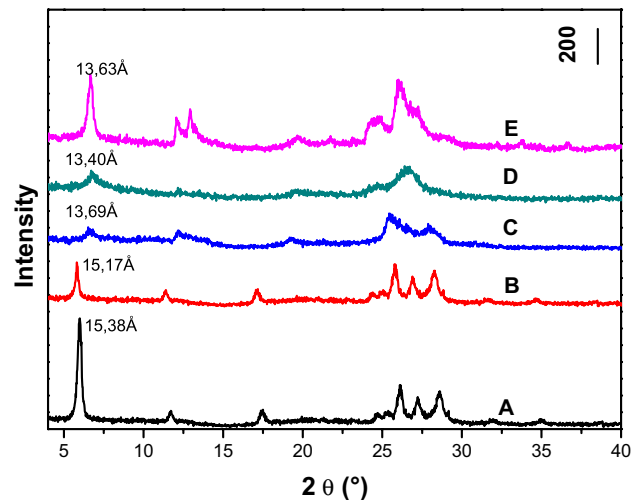
0.5 ml culture ( $10^8$  cell/ml) obtained after incubation at 37 °C for 24 h was mixed with 10 ml of medium (PDA) liquid at 40 °C. The latter, probably solid, is melted by heating and then cooled before putting in contact with the microbial suspension. The mixture was placed in Petri dishes of 90 mm. Discs materials exchanged by copper, previously sterilized at 180 °C for 30 min, and are then deposited in the bacterial PDA medium containing the bacterium *Staphylococcus*.

The Petri dishes containing the mixtures were then incubated at 37 °C until appearance of zones of inhibition of the bacterial growth. Inhibition appears as a clear halo around the discs. Stimulation against appears as dark halo around the discs. After 24 h of contact at

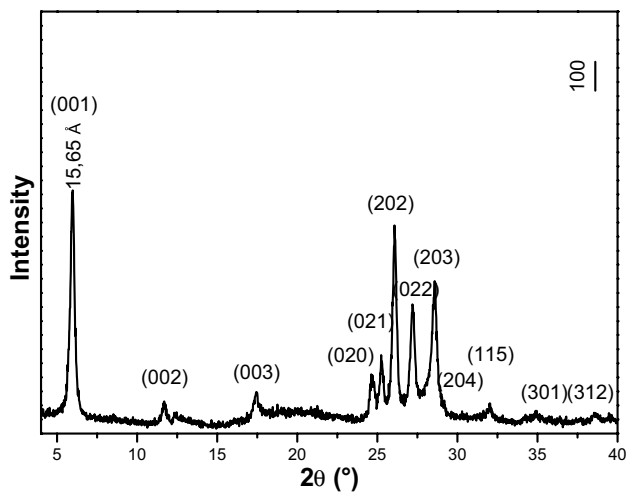
37 °C solid-bacterial environment, the Petri dishes were removed from the incubator and immediately photographed.

### 3 Results and discussion

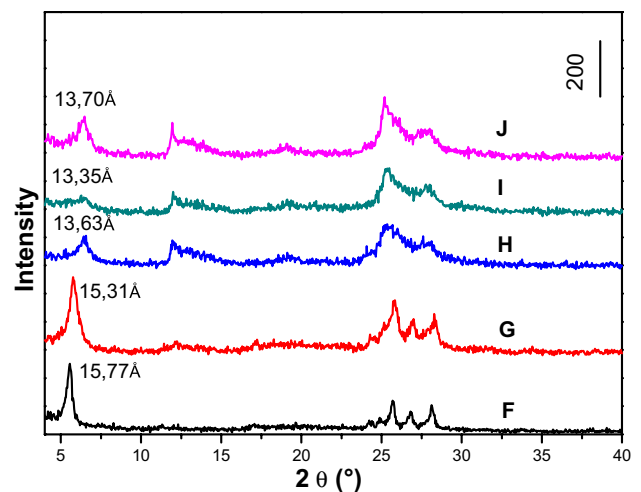
The product codes for all samples are summarized in Table 1. The exchanged  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  cations were almost quantitatively adsorbed on magadiite. The Experimental percentage indicates the percentage of molar ratio



**Fig. 2** Powder XRD patterns of Cu-magadiite: (A) sample A (10%), (B) sample B (30%), (C) sample C (50%), (D) sample D (80%) and (E) sample E (100%)

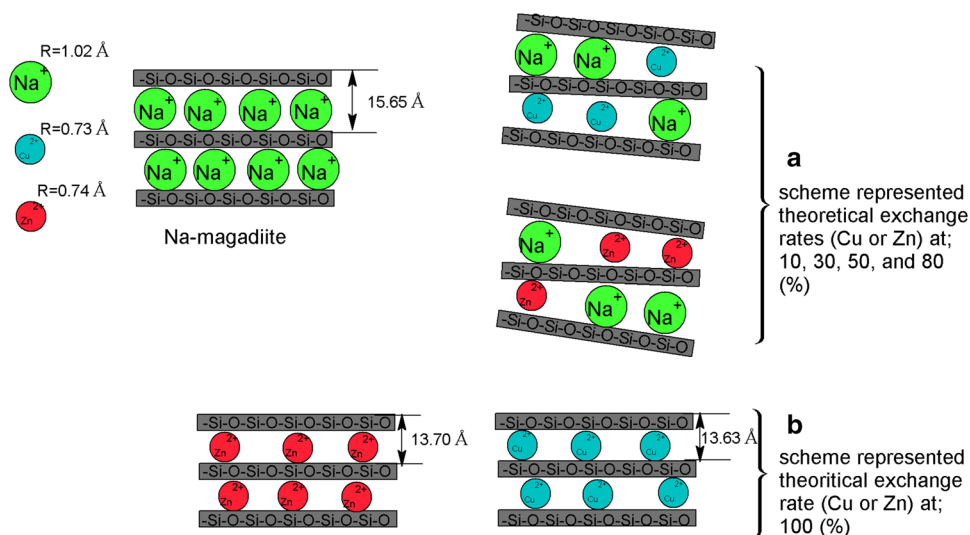


**Fig. 1** Powder XRD patterns of Na-magadiite

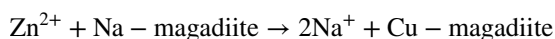
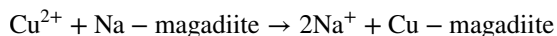


**Fig. 3** Powder XRD patterns of Zn-magadiite: (F) sample F (10%), (G) sample G (30%), (H) sample H (50%), (I) sample I (80%) and (J) sample J (100%)

**Scheme 1** Schematic representation of Cu-magadiite and Zn-magadiite materials



of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  cations in to the  $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  unit of magadiite. The ion-exchange reaction in an aqueous suspension of magadiite and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  could be described as follows:



### 3.1 X-ray diffraction

The X-ray powder diffraction pattern of the as-synthesized Na-magadiite sample, shown in Fig. 1, indicates several (001) reflections characteristic of Na-magadiite which corresponds to a basal spacing of 15.65 Å. This pattern is characteristic of Na-magadiite and agrees well with previous works [59, 60]. It also shows that a material with high

crystallinity is obtained and no impurity is detected. The powder XRD patterns of Cu-magadiite samples (A, B, C, D and E) and Zn-magadiite (F, G, H, I and J) are shown in Figs. 2 and 3 respectively. The basal spacing  $d_{001}$  decreased from 15.65 Å for Na-magadiite to 13.63 Å for sample E. this behavior is explained by the exchange of large sodium cations with small copper ions, these results were also observed in the case of europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ions exchanged with magadiite [37]. Taking into account the thickness of silicate layer 11.2 Å, as estimated from the basal spacing of the dehydrated H-magadiite [19, 61], and the average size of hydrated copper(II) ions. The later agrees well with the experimental d-value of 13.63 Å confirming the formation of Cu-magadiite composite materials. In Parallel, it shows also that, as a function of copper exchange rate, the intense and fine  $d_{001}$  line observed for Na-magadiite widens

**Table 2** The results of EDX analysis and thermogravimetric analysis for Cu-magadiite samples

| Samples      | Theoretical exchange rate (%) | Wt% <sup>a</sup> |      |       |      | TG H <sub>2</sub> O weight loss <sup>b</sup> | Molar ratio/formula  |
|--------------|-------------------------------|------------------|------|-------|------|--|--|
|              |                               | O                | Na   | Si    | Cu   |  |  |
| Na-magadiite | –                             | 55.41            | 4.49 | 39.30 | 0    | 14.20  | Na:Si:O = 2.07:14.89:36.74<br>Na <sub>2.07</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·8.37 H <sub>2</sub> O                           |
| A            | 10                            | 54.43            | 4.01 | 40.54 | 0.45 | 8.52   | Cu:Na:Si:O = 0.8:1.85:15.34:36.09<br>Cu <sub>0.08</sub> Na <sub>1.85</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·5.02H <sub>2</sub> O  |
| B            | 30                            | 54.50            | 3.38 | 40.25 | 1.35 | 7.83   | Cu:Na:Si:O = 0.22:1.56:15.25:36.13<br>Cu <sub>0.22</sub> Na <sub>1.56</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·4.61H <sub>2</sub> O |
| C            | 50                            | 55.30            | 2.73 | 39.55 | 2.25 | 5.76   | Cu:Na:Si:O = 0.37:1.26:14.98:36.66<br>Cu <sub>0.37</sub> Na <sub>1.26</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·3.39H <sub>2</sub> O |
| D            | 80                            | 54.80            | 1.73 | 40.30 | 3.61 | 4.64   | Cu:Na:Si:O = 0.6:0.8:15.27:36.33<br>Cu <sub>0.60</sub> Na <sub>0.8</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·2.73H <sub>2</sub> O    |
| E            | 100                           | 55.89            | 0.65 | 37.74 | 5.10 | 3.48   | Cu:Na:Si:O = 0.85:0.3:14.30:37.06<br>Cu <sub>0.85</sub> Na <sub>0.3</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·2.05H <sub>2</sub> O   |

<sup>a</sup>Calculated (determinate): O, Na, Si and Cu analyzed by EDX

<sup>b</sup>Calculated from TG data in percentage of the total weight

and its intensity decreases for intermediate exchange rate and then intensifies again and becomes fine for high exchange rates this phenomenon confirms replacement of sodium cations with copper ions and that exchange with copper is homogenous. As shown in Fig. 3 ion exchange with zinc (II) leads to decrease in basal spacing. Indeed, the latter passes from 15.65 Å for Na-magadiite (theoretical exchange rate=0) to 13.70 Å for sample J (theoretical exchange=100). Like exchange with copper ions, this

phenomenon can be explained by formation of Zn-magadiite composite materials. In the other hand, as a function of copper exchange rate, the intense and fine  $d_{001}$  line observed for Na-magadiite widens and its intensity decreases for intermediate exchange rate and then intensifies again. However compared to Cu-magadiite composite materials, this line remains much wider, indicating the ions exchange is more homogenous in the case of copper. After exchange with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , it is observed the presence

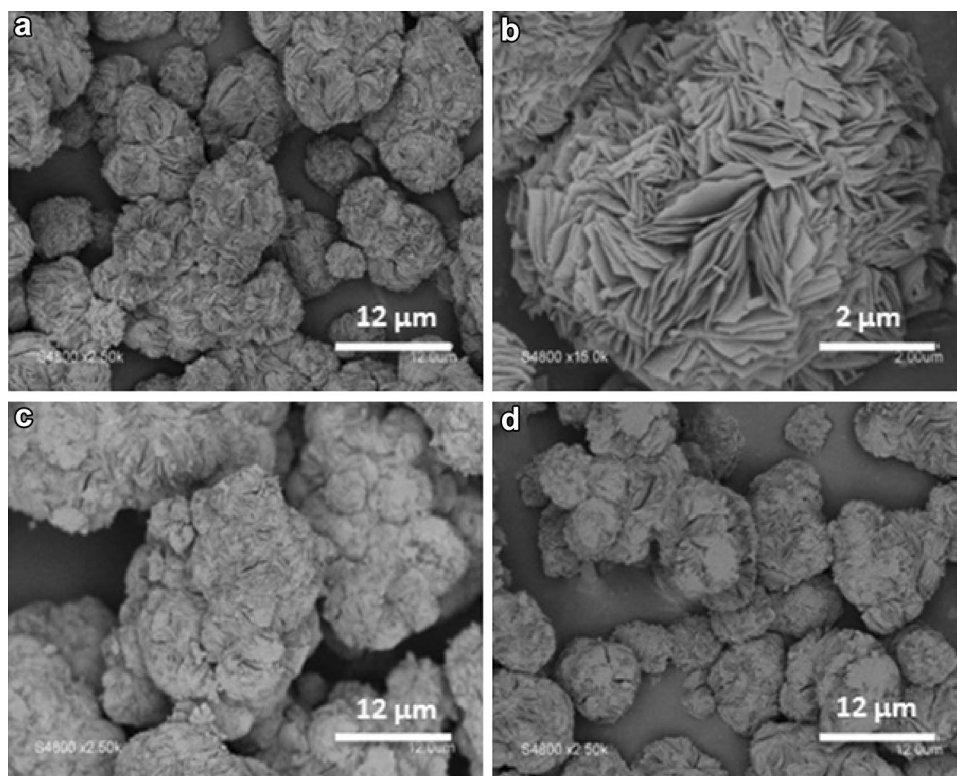
**Table 3** The results of EDX analysis and thermogravimetric analysis for Zn-magadiite samples

| Samples      | Theoretical exchange rate (%) | Wt% <sup>a</sup> |      |       |      | TG weight loss $\text{H}_2\text{O}^b$ | Molar ratio/formula   |
|--------------|-------------------------------|------------------|------|-------|------|---------------------------------------|---|
|              |                               | O                | Na   | Si    | Zn   |                                       |   |
| Na-magadiite | –                             | 55.41            | 4.49 | 39.30 | 0    | 14.20                                 | Na:Si:O=2.07:14.89:36.74<br>$\text{Na}_{2.07}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 8.37 \text{H}_2\text{O}$                           |
| F            | 10                            | 55.50            | 3.98 | 40.13 | 0.39 | 9.68                                  | Zn:Na:Si:O = 0.8:1.85:15.2:36.8<br>$\text{Zn}_{0.06}\text{Na}_{1.83}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5.51 \text{H}_2\text{O}$    |
| G            | 30                            | 56.67            | 3.32 | 38.75 | 1.26 | 7.95                                  | Zn:Na:Si:O=0.22:1.56: 14.68: 37.57<br>$\text{Zn}_{0.21}\text{Na}_{1.53}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4.68 \text{H}_2\text{O}$ |
| H            | 50                            | 56.45            | 2.67 | 38.66 | 2.21 | 6.56                                  | Zn:Na:Si:O=0.37:1.26:14.64:37.43<br>$\text{Zn}_{0.35}\text{Na}_{1.23}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.91 \text{H}_2\text{O}$   |
| I            | 80                            | 55.43            | 1.71 | 39.32 | 3.54 | 5.51                                  | Zn:Na:Si:O=0.6:0.8:14.89:36.75<br>$\text{Zn}_{0.57}\text{Na}_{0.78}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.25 \text{H}_2\text{O}$     |
| J            | 100                           | 56.35            | 0.61 | 37.97 | 5.06 | 5.25                                  | Zn:Na:Si:O=0.85:0.3:14.38:37.36<br>$\text{Zn}_{0.82}\text{Na}_{0.27}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 3.10 \text{H}_2\text{O}$    |

<sup>a</sup>Calculated (determinate): O, Na, Si and Cu analyzed by EDX

<sup>b</sup>Calculated from TG data in percentage of the total weight

**Fig. 4** SEM images of samples Na-magadiite (a, b), Cu-magadiite sample C (c), and Zn-magadiite sample H (d)



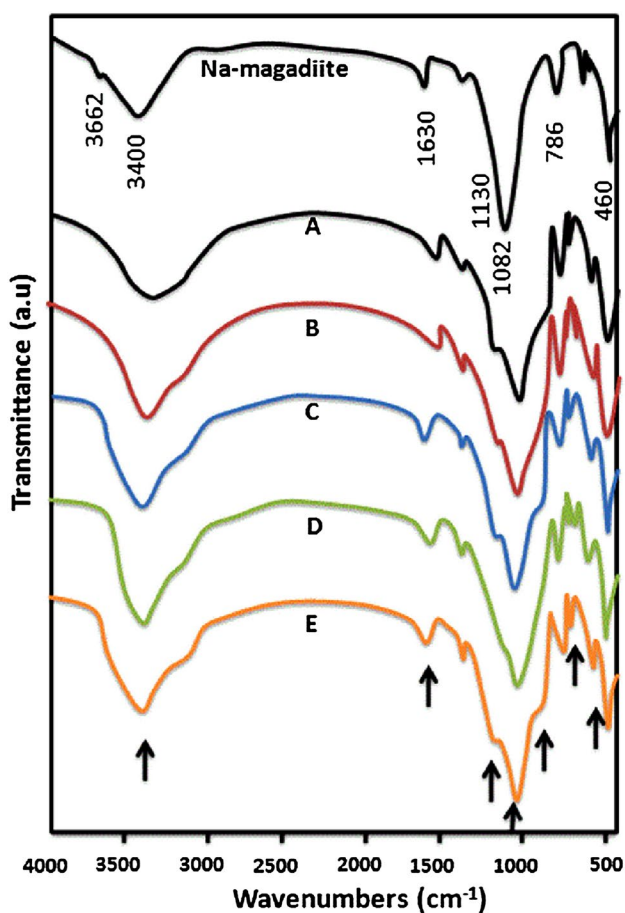
of the characteristics diffractions peaks of magadiite in all samples which confirms that the structure of layered silicate magadiite was preserved.

To sum up, the schematic diagrams of Na-magadiite and the modified magadiite by cooper or zinc illustrated in Scheme 1. The addition of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  damaged the primary crystal structure in the case of the theoretical exchange rate equal (30, 50, and 80%), we have explained this disturbance of the structure in X-ray diffraction, by the presence of two diffractions peaks, one corresponds to the Na-magadiite and the other is due to the ions exchanged phase. However, in the case of the theoretical exchange rate of 100% kept the primary crystal structure orderly.

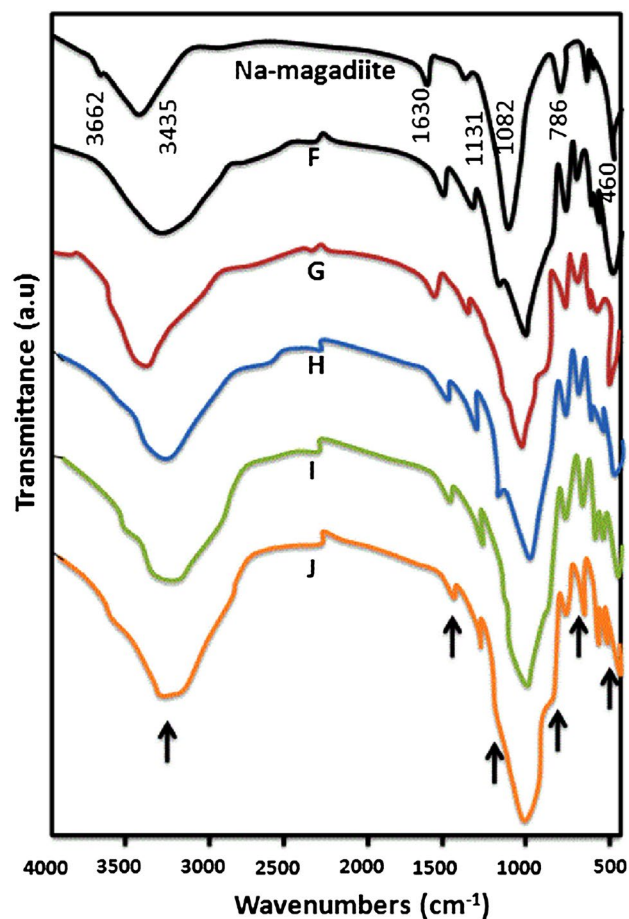
### 3.2 Chemical composition

The chemical composition of the as-synthesized Na-magadiite sample was determined by combining the EDX analysis and thermal analysis results. The chemical

formula proposed is  $\text{Na}_{2.07}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 8.37\text{H}_2\text{O}$ . This seems to comply well with the idealized formula of the chemical  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  described in the literatures [62]. The chemical compositions and the corresponding chemical formulae of Cu-magadiite samples (A, B, C, D and E) and Zn-magadiite (F, G, H, I and J) are given in Tables 2 and 3, respectively. Determining the chemical formulae confirms the presence of copper ions and zinc ions in the corresponding samples and shows, as observed by X-ray diffraction, that all these materials retain the structure of the silicate layer of the starting Na-magadiite sample is preserved after ion exchange reaction. It shows also that the experimental ion-exchange rates are relatively in good agreement with the theoretical ones. Whatever the exchanged cations ( $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  ions) the amount of adsorbed interlayer water molecules  $\text{H}_2\text{O}$  in these solids decreases as the exchange rate increases. These results can be explained by the replacement of  $\text{Na}^+$  cations, large and high hydrated cations, by  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$ , small and less hydrated cations.



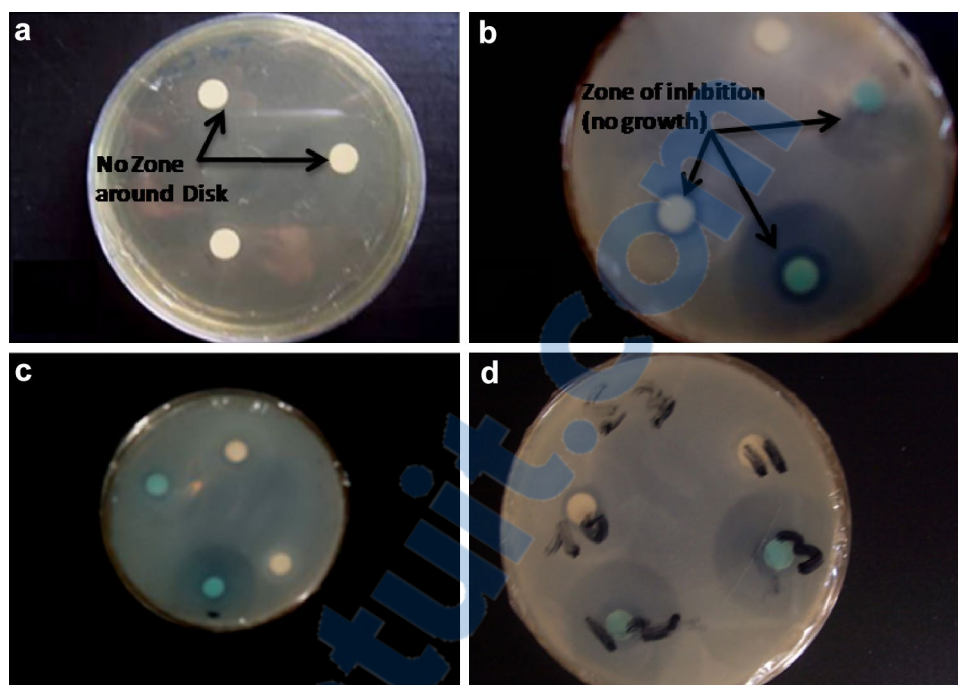
**Fig. 5** FT IR spectra of Na-magadiite and Cu-magadiite samples: A, B, C, D and E



**Fig. 6** FT IR spectra of Na-magadiite and Zn-magadiite: F, G, H, I and J



**Fig. 7** Inhibition zone images of Na-magadiite (a), Cu-magadiite and Zn-magadiite samples



**Table 4** The diameter of inhibition zone from different samples

| Samples      | Initial diameter (mm) | Final inhibition zone diameter (mm) | Diffusion zone (mm) |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Na-magadiite | 7                     | 0                                   | 0                   |
| A            | 7                     | 0                                   | 0                   |
| B            | 7                     | 9.5                                 | 2.5                 |
| C            | 7                     | 11.0                                | 4                   |
| D            | 7                     | 12.3                                | 5.3                 |
| E            | 7                     | 14.0                                | 7                   |
| F            | 7                     | 0                                   | 0                   |
| G            | 7                     | 9.0                                 | 2                   |
| H            | 7                     | 10.0                                | 3                   |
| I            | 7                     | 12.2                                | 5.2                 |
| J            | 7                     | 13.0                                | 6                   |

### 3.3 Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 4 displays the micrographs of as-synthesized Na-magadiite and Cu-magadiite sample C and Zn-magadiite sample H. The synthesized Na-magadiite sample possessed the typical cauliflower morphology with open aggregation of plates of around 12–15  $\mu\text{m}$  (Fig. 5a, b), indicating that the product is crystalline. No impurities were detected. Micrographs of samples C (Fig. 4c) and H (Fig. 4d) show that layered structure is preserved after ion exchange reactions and seem to be small on the basis of SEM images, confirming the X-ray diffraction and chemical analysis results.

### 3.4 Infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectrum of Cu-magadiite samples (A, B, C, D and E) and Zn-magadiite (F, G, H, I and J) are presented in Figs. 6 and 7, together with that of the Synthesized Na-magadiite respectively. The IR spectrum of as-synthesized Na-magadiite sample are similar to those described in the literatures [63–65]. The bands centered at 3400 and 1630  $\text{cm}^{-1}$  were attributed to presence of the O–H stretching and loading modes of silanol groups and water molecules [24, 36, 66]. The antisymmetric stretching modes of Si–O–Si bridges were observed at 1082  $\text{cm}^{-1}$  [24, 67], while the band at 460  $\text{cm}^{-1}$  was associated with the very strong symmetric stretching vibrations of Si–O–Si bridges [67]. The vibrational mode near 786  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to Si–O–Si mixed with Si–Si motion [67, 68]. For the FTIR spectrum of Cu-magadiite samples (A, B, C, D and E) different bands were appeared at different frequencies form, with the exception of the bands at 3400 and 1630  $\text{cm}^{-1}$ . When the intercalation of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  ions at different theoretical rates in the interlayer space of the magadiite, did not markedly affect the bands related to the layered silicate magadiite framework, suggesting that the layered framework structure was preserved. The major differences observed are the bands at 3600  $\text{cm}^{-1}$  assigned to the (O–H) groups of interlayer water is becoming more intense and wide when the exchange rate of the ions copper or zinc was increased, this phenomenon was already observed in the literature [26, 50]. This is due to increased the movement of vibration bonds in layer silicate, and can be explained by the polarizability and small size of the ions exchanged

[50, 69], the radius of copper and zinc ions are less than the radius of sodium ion. In addition, the change in the region of the bands 400–1500  $\text{cm}^{-1}$  probably due to different interlayer guests [35, 70], and also due to the strong interactions of the ion exchanged with the silicon atoms of the layer silicate.

### 3.5 Antibacterial test

The inhibitory zone tests for Na-magadiite and Cu-magadiite samples (A), Zn-magadiite (F, G) are shown in Fig. 7 and all the samples results are given in Table 4. Na-magadiite and Cu-magadiite sample (A), Zn-magadiite (F, G) did not show clear bacterial inhibition zone for *E. coli*, *Rhizobium* sp. and *Staphylococcus*, reflecting no antibacterial activity for these materials. However, the Cu-magadiite samples (B, C, D, E and F), Zn-magadiite (H, I and J) display a very clear halo circles around the specimen for *E. coli*, *Rhizobium* sp. and *Staphylococcus* (Fig. 7). This reflects that the antibacterial activity of the exchanged materials are strongly depends on the copper or zinc loading, this antibacterial activity was observed when the montmorillonite clay modified with zinc, cerium and chlorhexidine acetat [71, 72]. The layer silicate materials exchanged with copper or zinc possessed good antibacterial activity. This property will be very favorable to the applications of the novel antibacterial material.

## 4 Conclusion

In summary, two series of Cu-magadiite ( $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and Zn-magadiite ( $\text{Zn}_y\text{Na}_{2-y}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) layered silicate composites materials were successfully synthesized by ion-exchange method at different theoretical ion-exchange rates. The molecular formulas of the layered silicate composites materials were determined  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.08, 0.22, 0.37, 0.60$  and  $0.85$ ),  $\text{Zn}_y\text{Na}_{2-y}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $y=0.06, 0.21, 0.35, 0.57$  and  $0.82$ ) and confirmed by combining between EDX and TG analysis, and The experimental ion-exchange rates are in good agreement with the theoretical ones. All the results show that the structure of layered silicate magadiite is not affected by the introduction of  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$  ions into interlayer space. Indicating the stability of the host matrix under the exchange condition used and the Na-magadiite has an affinity for copper than for zinc. The layered silicate composites materials  $\text{Cu}_x\text{Na}_{2-x}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.22, 0.37, 0.60$  and  $0.85$ ) and  $\text{Zn}_y\text{Na}_{2-y}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $y=0.35, 0.57$  and  $0.82$ ) displays good antibacterial activity, which may potentially be applied in antibacterial materials and will be very favorable to the applications of the novel antibacterial material.

## References

1. A. Top, S. Ülkü, Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Appl. Clay Sci.* **27**, 13–19 (2004)
2. K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, O. Kozák, Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **53**, 642–645 (2011)
3. X. Rong, Q. Huang, X. He, H. Chen, P. Cai, W. Liang, Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite: a combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids Surf. B* **64**, 49–55 (2008)
4. H. Chen, X. He, X. Rong, W. Chen, P. Cai, W. Liang, S. Li, Q. Huang, Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. *Appl. Clay Sci.* **46**, 102–108 (2009)
5. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, CRC Press, (2004)
6. M.I. Carretero, Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Appl. Clay Sci.* **21**, 155–163 (2002)
7. C. Hu, Z. Xu, M. Xia, Antibacterial effect of  $\text{Cu}^{2+}$ -exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism. *Vet Microbiol* **109**, 83–88 (2005)
8. C.-H. Hu, M.-S. Xia, Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K 88. *Appl. Clay Sci.* **31**, 180–184 (2006)
9. T. Guo, S. Cao, R. Su, Z. Li, P. Hu, Z. Xu, Adsorptive, property of  $\text{Cu}^{2+}$ -loaded montmorillonite clays for *Escherichia coli* K 88 in vitro. *J. Environ. Sci.* **23**, 1808–1815 (2011)
10. S. Sohrabnezhad, M.M. Moghaddam, T. Salavatiyan, Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochim. Acta A* **125**, 73–78 (2014)
11. J.F. Martucci, R.A. Ruseckaite, Antibacterial activity of gelatin/copper (II)-exchanged montmorillonite films. *Food Hydrocolloids* **64**, 70–77 (2017)
12. S.Z. Tan, K.H. Zhang, L.L. Zhang, Y.S. Xie, Y.L. Liu, Preparation, and characterization of the antibacterial  $\text{Zn}^{2+}$  or/and  $\text{Ce}^{3+}$  loaded montmorillonites. *Chin. J. Chem.* **26**, 865–869 (2008)
13. M. Rivera-Garza, M. Olguin, I. Garcia-Sosa, D. Alcántara, G. Rodríguez-Fuentes, Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous Mesoporous Mater.* **39**, 431–444 (2000)
14. G. Čífk, H. Bujdánková, F. Šeršeň, Study of fungicidal and antibacterial effect of the Cu(II)-complexes of thiophene oligomers synthesized in ZSM-5 zeolite channels. *Chemosphere* **44**, 313–319 (2001)
15. B. Dizman, J.C. Badger, M.O. Elasmri, L.J. Mathias, Antibacterial fluoromicas: a novel delivery medium. *Appl. Clay Sci.* **38**, 57–63 (2007)
16. D. Zhao, J. Zhou, N. Liu, Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior. *Appl. Clay Sci.* **33**, 161–170 (2006)
17. V. Maurin, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, J. Brendlé, J. Bessières, A. Merlin, E. Masson, UV powder coatings containing synthetic Ag-beidellite for antibacterial properties. *Appl. Clay Sci.* **96**, 73–80 (2014)
18. H.P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert. *Science* **157**, 1177–1180 (1967)
19. M. Ogawa, K. Saito, M. Sohmiya, A controlled spatial distribution of functional units in the two dimensional nanospace of layered silicates and titanates. *Dalton Trans.* **43**, 10340–10354 (2014)

20. C. Eypert-Blaison, E. Sauzéat, M. Pelletier, L.J. Michot, F. Villiéras, B. Humbert, Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite. *Chem. Mater.* **13**, 1480–1486 (2001)
21. R.A. Fletcher, D.M. Bibby, Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions. *Clay Clay Minerals* **35**, 318–320 (1987)
22. Y.-R. Wang, S.-F. Wang, L.-C. Chang, Hydrothermal synthesis of magadiite. *Appl. Clay Sci.* **33**, 73–77 (2006)
23. M. Ogawa, Y. Ide, M. Mizushima, Controlled spatial separation of Eu ions in layered silicates with different layer thickness. *Chem. Commun. (Camb)* **46**, 2241–2243 (2010)
24. A.R. Nunes, A.O. Moura, A.G. Prado, Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. *J. Therm. Anal. Calorim.* **106**, 445–452 (2011)
25. S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Bouchequera, A. Bengueddach, Lead (II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite. *Desalin. Water Treat.* **57**, 9383–9395 (2016)
26. S. Peng, Q. Gao, Z. Du, J. Shi, Precursors of TAA-magadiite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **31**, 229–237 (2006)
27. D.L. Guerra, A.A. Pinto, J.A. de Souza, C. Airolidi, R.R. Viana, Kinetic and thermodynamic uranyl (II) adsorption process into modified Na-Magadiite and Na-Kanemite. *J. Hazard Mater.* **166**, 1550–1555 (2009)
28. Y. Ide, N. Ochi, M. Ogawa, Effective and selective adsorption of  $Zn^{2+}$  from seawater on a layered silicate. *Angew. Chem.* **123**, 680–682 (2011)
29. I. Fujita, K. Kuroda, M. Ogawa, Synthesis of interlamellar silylated derivatives of magadiite and the adsorption behavior for aliphatic alcohols. *Chem. Mater.* **15**, 3134–3141 (2003)
30. G.L. Paz, E.C. Munsignatti, H.O. Pastore, Novel catalyst with layered structure: metal substituted magadiite. *J. Mol. Catal. A* (2016)
31. S.J. Kim, M.H. Kim, G. Seo, Y.S. Uh, Preparation, of tantalum-pillared magadiite and its catalytic performance in Beckmann rearrangement. *Res. Chem. Intermed.* **38**, 1181–1190 (2012)
32. X. Sun, J. King, J.L. Anthony, Molecular sieve synthesis in the presence of tetraalkylammonium and dialkylimidazolium molten salts. *Chem. Eng. J.* **147**, 2–5 (2009)
33. S.J. Kim, G. Lee, Y.K. Ryu, B.-Y. Yu, Preparation and photoluminescent properties of Eu (III) containing M-layered silicates (M = Li, Na, K, Rb, Cs). *Res. Chem. Intermed.* **38**, 1191–1202 (2012)
34. Y. Chen, G. Yu, Synthesis, and optical properties of composites based on ZnS nanoparticles embedded in layered magadiite. *Clay Miner.* **48**, 739–748 (2013)
35. Y. Chen, G. Yu, F. Li, J. Wei, Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. *Appl. Clay Sci.* **88**, 163–169 (2014)
36. Y. Chen, G. Yu, F. Li, J. Wei, Structure and photoluminescence of composites based on CdS enclosed in magadiite. *Clay Clay Miner.* **61**, 26–33 (2013)
37. N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda, M. Ogawa, Preparation and characterization of Eu-magadiite intercalation compounds. *Clay Clay Miner.* **50**, 799–806 (2002)
38. W. Schwieger, T. Selvam, O. Gravenhorst, N. Pfänder, R. Schlögl, G. Mabande, Intercalation of [Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 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 (2004)
39. J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, Intercalative reaction of a cobalt (III) cage complex, Co (sep)<sup>3+</sup>, with magadiite, a layered sodium silicate. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **13**, 47–61 (1992)
40. M. Ogawa, K. Kuroda, Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2593–2618 (1997)
41. M. Sassi, J. Miehé-Brendlé, J. Patarin, 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.* **40**, 369–378 (2005)
42. M. Ogawa, Photoisomerization of azobenzene in the interlayer space of magadiite. *J. Mater. Chem.* **12**, 3304–3307 (2002)
43. N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda, M. Ogawa, Intercalation of a cationic cyanine dye into the layer silicate magadiite. *Appl. Clay Sci.* **19**, 39–46 (2001)
44. M. Ogawa, Y. Takizawa, Intercalation of tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II) into a layered silicate, magadiite, with the aid of a crown ether. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5005–5009 (1999)
45. M. Ogawa, M. Yamamoto, K. Kuroda, Intercalation of an amphiphilic azobenzene derivative into the interlayer space of a layered silicate, magadiite. *Clay Miner.* **36**, 263–266 (2001)
46. Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Intercalation of poly (propyleneoxide) amines (Jeffamines) in synthetic layered silicas derived from ilerite, magadiite, and kenyaite. *J. Mater. Chem.* **13**, 2127–2131 (2003)
47. K. Isoda, K. Kuroda, M. Ogawa, Interlamellar grafting of  $\gamma$ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. *Chem. Mater.* **12**, 1702–1707 (2000)
48. M. Ogawa, M. Miyoshi, K. Kuroda, Perfluoroalkylsilylation of the interlayer silanol groups of a layered silicate, magadiite. *Chem. Mater.* **10**, 3787–3789 (1998)
49. Z. Zhang, S. Saengkerdsub, S. Dai, Intersurface ion-imprinting synthesis on layered magadiite hosts. *Chem. Mater.* **15**, 2921–2925 (2003)
50. C. Eypert-Blaison, L.J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Villiéras, J.-B. d. E. d. l. C. §, 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* **106**, 730–742 (2002)
51. K. Ozawa, F. Iso, Y. Nakao, Z. Cheng, H. Fujii, M. Hase, H. Yamaguchi, Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2665–2669 (2007)
52. K. Ozawa, Y. Nakao, Z. Cheng, D. Wang, M. Osada, R. Okada, K. Saeki, H. Itoh, F. Iso, Fabrication of novel composites of ZnO-nanoparticles and magadiite. *Mater. Lett.* **63**, 366–369 (2009)
53. Y. Ide, A. Fukuoka, M. Ogawa, Preparation of Au nanoparticles in the interlayer space of a layered alkali silicate modified with alkythiol groups. *Chem. Mater.* **19**, 964–966 (2007)
54. M. Cui, Y. Zhang, X. Liu, L. Wang, C. Meng, Changes of medium-range structure in the course of crystallization of zeolite omega from magadiite. *Microporous Mesoporous Mater.* **200**, 86–91 (2014)
55. Y. Wang, T. Lv, Y. Ma, F. Tian, L. Shi, X. Liu, C. Meng, Synthesis and characterization of zeolite L prepared from hydrothermal conversion of magadiite. *Microporous Mesoporous Mater.* **228**, 86–93 (2016)
56. Z. Shi, Y. Wang, C. Meng, X. Liu, Hydrothermal conversion of magadiite into mordenite in the presence of cyclohexylamine. *Microporous Mesoporous Mater.* **176**, 155–161 (2013)
57. Y. Wang, T. Lv, H. Wang, Y. Zhao, C. Meng, H. Liu, ZSM-5 and ferrierite synthesized by magadiite conversion method in 1,6-hexamethylenediamine system. *Microporous Mesoporous Mater.* **208**, 66–71 (2015)
58. K. Kosuge, A. Yamazaki, A. Tsunashima, and R. Otsuka, Hydrothermal synthesis of magadiite and kenyaite. *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/J. Ceram. Soc. Jpn.* **100**, 326–331 (1992)
59. W. Schwieger, D. Heidemann, K.-H. Bergk, High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance

- spectroscopic studies of synthetic sodium silicate hydrates. *Revue de chimie minérale* **22**, 639–650 (1985)
60. W. Schwieger, G. Lagaly, S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, *Handbook of layered materials* (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004)
  61. J.M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky, J. Sanz, Proton-sodium exchange in magadiite. Spectroscopic study (NMR, IR) of the evolution of interlayer OH groups. *Inorg. Chem.* **27**, 2785–2790 (1988)
  62. W. Schwieger, G. Lagaly, S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004)
  63. H. Karge, W. Schwieger, A. Brandt, K. Bergk, Chemical, characterization, structural features, and thermal behavior of sodium and hydrogen octosilicate. *Clay Clay Miner.* **39**, 490–497 (1991)
  64. S.J. Kim, K.-D. Jung, O.-S. Joo, E.J. Kim, T.B. Kang, Catalytic performance of metal oxide-loaded Ta-ilerite for vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. *Appl. Catal. A* **266**, 173–180 (2004)
  65. B. Li, X. Li, J. Xu, X. Pang, X. Gao, Z. Zhou, Synthesis and characterization of composite molecular sieves M 1-MFI/M 2-MCM-41 (M 1, M 2 = Ni, Co) with high heteroatom content and their catalytic properties for hydrocracking of residual oil. *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 199–207 (2010)
  66. S. Motke, S. Yawale, S. Yawale, Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses. *Bull. Mater. Sci.* **25**, 75–78 (2002)
  67. Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chem. Mater.* **11**, 1210–1217 (1999)
  68. R. Laughlin, J. Joannopoulos, Phonons in amorphous silica. *Phys. Rev. B* **16**, 2942 (1977)
  69. E. Kukulska-Zajac, J. Datka, Transformations of formaldehyde molecules in Cu-ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3471–3475 (2007)
  70. W. Supronowicz, F. Roessner, W. Schwieger, M. Meilikhov, D. Esken, Synthesis and Properties of SN-Containing Magadiite. *Clay Clay Miner.* **60**, 254–264 (2012)
  71. G. Applerot, A. Lipovsky, R. Dror, N. Perkas, Y. Nitzan, R. Lubart, A. Gedanken, Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 842–852 (2009)
  72. G. Tong, M. Yulong, G. Peng, X. Zirong, Antibacterial effects of the Cu(II)-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis*. *Vet. Microbiol.* **105**, 113–122 (2005)

## **Résumé**

*Dans le cadre de ce travail, nous avons intéressé à la synthèse de la magadiïte-Na par la méthode hydrothermale. La magadiïte-Na obtenue est ensuite utilisée comme matériau de base pour la préparation des matériaux composites magadiïte-Cu et magadiïte-Zn en utilisant des réactions d'échange d'ions avec des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , ou magadiïte-Ampicilline par réaction d'intercalation. Plusieurs techniques d'analyse ont été mises à contribution, telles que la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) et la spectroscopie UV-Visible à reluctance diffuse (DRUV) ainsi que les analyses thermiques (TG-ATD) et Chimique (EDX). Toutes les méthodes d'analyse concourent pour montrer que la magadiïte possède une affinité vis-à-vis des ions entrants  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{H}^+$  plus grande que celle des ions  $\text{Na}^+$  sortants. La magadiïte a une grande affinité pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  échangés sont non hydratés et sont en interaction directe avec les oxygènes des groupements silane terminaux auxquels ils sont aussi fortement liés et donne une stabilité thermique à la structure de la magadiïte. Pour les matériaux composites magadiïte-Zn le phénomène de compétition entre les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  est légèrement en faveur des ions  $\text{H}^+$ . Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  échangés sont non hydratés ou faiblement hydratés et sont en interaction directe avec les oxygènes des groupements silane terminaux auxquels ils sont aussi fortement liés. Une étude « in vitro » a été menée sur ces matériaux composites en effectuant des tests d'activités antibactérienne, sur trois souches de bactéries (*Escherichia coli*, *Staphylococcus* et *Rhizobium Sp*). Les résultats montrent que la magadiïte-Na et la magadiïte-H n'ont montré aucune activité; La magadiïte-Cu par contre a montré une forte activité antibactérienne. Celle-ci augmente avec la teneur en cuivre. Le cas de la magadiïte-Zn est particulier. A faible teneur en zinc un phénomène de stimulation de la croissance bactérienne est observé. Celui-ci diminue avec la teneur en zinc puis s'annule au profit du phénomène d'inhibition qui apparaît pour les fortes teneurs en zinc. L'intercalation de l'ampicilline entre les feuillets de la magadiïte inhibe ces propriétés antibactérienne.*

## **Mots clés:**

Magadiïte-Na; Synthèse hydrothermale; Echange d'ions; Magadiïte-Cu; Magadiïte-Zn; Intercalation; Magadiïte-Ampicilline; Activités antibactérienne; Polysilicates lamellaires; Bactéries.