

ABREVIATION

A.I.P.E.A : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972.

BM : bleu de méthylène.

Cyanex 272 : Acide bis (2, 4, 4-triméthylpentyl) phosphinique).

CCM : Chromatographie en couche mince.

DMF : Diméthylformamide.

ELL : extraction liquide-liquide.

RMN ^1H : résonance magnétique du proton.

RMN ^{13}C : résonance magnétique du carbone 13.

DRX : diffractométrie des rayons X,

MEB : la microscopie électronique à balayage.

FTIR : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ATD : analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

TPA-Br : Le brommure du tétrapropyl-ammonium.

ppm : Partie par million (mg/L).

ZSM-5 : Zeolite socony mobil –Five.

PCZ : Point de charge zéro (ou nulle)

Na-mag : Magadiite synthétisée

HTMDDP : le 1 –dodécanove, 1-(5-hydroxy-3-méthyl-1-p-tolyl-1H-pyrazol-4-yl).

Na-mag@HTMDDP: magadiite imprégnée par HTMDDP.

HCIMDDP : 1-(1-(4-chlorophyl)-5-hydroxy-3-méthyl-1H-pyrazol-4-yl) dodecan-1-one.

Na-mag@HCIMDDP: Magadiite imprégnée par HCIMDDP.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I:: Etude bibliographique

A/ GENERALITE SUR LES POLYSILICATES EN FEUILLETS

I. Introduction :	6
II. Classification cristallochimique des silicates	6
1. Nésosilicates :.....	6
2. Sorosilicates :.....	6
3. cyclosilicates :.....	6
4. inosilicates :.....	7
5. Tectosilicates :	7
6. phyllosilicates :	7
III. Polysilicates naturels : les argiles	7
1. Structure et classification	8
a) Structure des minéraux argileux :	8
b) Classification des argiles:.....	10
c) La montmorillonite :	11
d) kaolin :	11
2. Utilisation des argiles en environnement. :	12
IV. Les polysilicates lamellaire : la magadiite.....	13
1. Introduction :	13
2. Historique :	13
3. Modèles de structure :	14
4. Synthèse de la magadiite :	15
5. Caractérisations de la magadiite :	16
a) Diffraction de rayons X:	16
b) Analyse thermogravimétrique	17
c) Microscopie électronique à balayage :	18
d) Spectroscopie infrarouge :	19
6. Propriétés et applications de la magadiite :.....	20
a) Capacité d'échange cationique (CEC) :	20
b) Le point de charge nulle (PZC) :	20
c) Propriétés d'échange ionique :	21
d) L'eau interfoliaire	22
7. Modification des polysilicates (la magadiite)	22
a) Réaction d'intercalation et de pontage :	22
b) Réactions de greffage :	23
c) Imprégnation :	24
V. Applications :	25
1. Application de la magadiite en environnement :	25

SOMMAIRE

2. Application de la magadiite en catalyse :	26
3. Autres applications :	26
B/ LES ALUMINOSILICATES MICROPOREUX SYNTHETIQUES : ZEOLITHE ZSM-5	
<i>I. Généralité sur les zéolithes :</i>	<i>27</i>
<i>II. Connaissances actuelles sur la zéolithe ZSM-5</i>	<i>30</i>
1. Introduction	30
2. Structure de la zéolithe de type ZSM-5	30
<i>III. PROPRIETES DE LA ZEOLITHE ZSM-5 :</i>	<i>32</i>
1. Propriétés acides de la zéolithe ZSM-5 :	32
2. Echange ionique :	33
<i>VI. Application</i>	<i>33</i>
1. Application de la ZSM-5 en catalyse :	33
2. Application de la ZSM-5 en environnement :	33
C/ POLLUTION ET ENVIRONNEMENT	
<i>I. Introduction</i>	<i>35</i>
<i>II. Polluants minéraux - Métaux lourds :</i>	<i>35</i>
1. Toxicité des métaux lourds	35
2. Le Cuivre (Cu) :	35
a. La toxicité du cuivre :	35
<i>III. POLLUANTS ORGANIQUE- LES COLORANTS :</i>	<i>36</i>
1. Introduction	36
2. Définition des colorants	36
3. Classification des colorants	37
4. La toxicité des colorants	37
5. Procédés de traitement des colorants	37
a) Physique :	37
b) Chimique :	38
c) Biologique :	38
<i>IV. Le bleu de méthylène :</i>	<i>38</i>
1. Utilisation du bleu de méthylène :	38
2. Méthodes d'élimination du bleu de méthylène :	39
3. Adsorption du bleu de méthylène par les supports solides.....	39
<i>V. techniques de piégeage des polluants :</i>	<i>40</i>
4. POLLUANTS INORGANQUES (les métaux) :	40
<i>VI. Extraction liquide-solide</i>	<i>40</i>
1. Avantages	40
2. Principe et mise en oeuvre	40
3. Mécanismes d'interaction soluté-support d'extraction	41
4. Paramètres décrivant l'extraction liquide-solide	41
5. Supports d'extraction :	42
a) Caractères et propriétés :	42
b) Nature :	43

SOMMAIRE

VII. Polluants organique :	44
VII. Adsorption	44
1. Introduction	44
2. Type d'adsorption	44
a) Adsorption physique	44
b) Adsorption chimique	44
12. Principaux facteurs influant sur l'adsorption	45
IX. Modèles cinétiques d'adsorption	45
1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	46
2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	46
E/ APPLICATION CATALYTIQUE - REACTION DE KNOEVENAGEL	
1. Principe :	48
2. Réactifs utilisés :	48
3. Catalyseurs utilisés :	49
Références bibliographique	51

CHAPITRE II: Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

I. introduction	62
II. Synthèse de la magadiïte et de la magadiïte imprégnée.	62
1. Produits utilisés:	62
2. Synthèse de la Na-Magadiïte	62
3. Fonctionnalisation de la Na – mag :	64
III. Synthèse de la zéolithe ZSM-5:	64
1. Synthèse à partir des produits purs :	64
a) Produits utilisés :	64
b) Méthode de synthèse :	65
2. Synthèse de la zéolithe ZSM-5 à partir d'argiles naturelles :	67
a) Argiles utilisés :	67
b) Traitements des argiles :	68
3. méthode de synthèse de la ZSM-5 à partir d'argiles :	68
IV. méthodes de caractérisations :	69
1. Diffraction des rayons X :	69
a) Principe :	69
b) L'appareillage :	70
2. Spectrométrie infrarouge (FT-IR) :	71
a) Principe :	72
b) Appareillage :	72
3. Analyse thermique	72
a) Analyse thermique différentielle (ATD) :	72
b) Analyse thermogravimétrique (ATG) :	73
c) Appareillage :	73
4. adsorption d'azote (Méthode BET)	74

SOMMAIRE

a) Détermination de la surface spécifique:	74
b) Isotherme d'adsorption :	75
c) Isotherme de désorption	76
5. La microscopie Electronique à Balayage	77
a) Principe :	78
b) Appareillage :	80
6. Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	80
a) Principe :	80
b) Appareillage :	81
7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	81
a) Principe	81
b) Appareillage	82
Références bibliographique.....	83

CHAPITRE III: Caractérisations des solides

<i>I. Introduction</i>	<i>84</i>
<i>II. Caractérisation de la magadiïte et de la magadiïte imprégnée.....</i>	<i>84</i>
1. Détermination de la quantité de ligand piégé :	84
2. Diffraction des rayons X :	84
3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	85
4. Analyse thermique et gravimétrique :	86
5. Morphologie :	87
6. Imprégnation du ligand HCIMDDP.....	88
a) Diffraction des rayons X.....	89
b) Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) :	89
<i>I. Etude des paramètres de synthèse et caractérisation de la zéolithe ZSM-5 a partir de produits purs:</i>	<i>90</i>
1. Etude de l'influence de la température de cristallisation:	90
2. Etude de cristallisation à 130°C suivie par pH-métrie :	91
3. Caractérisations :	92
a) Diffraction des rayons X :	92
b) Analyse par spectroscopie infrarouge :	93
c) Surface spécifique :	94
d) Microscopie électronique à balayage :	95
<i>II. Synthèse de la zéolithe ZSM-5 a partir de produits naturelles :</i>	<i>96</i>
1. Influence de la nature de l'échantillon d'argile utilisée :	96
a) Morphologie et tailles des cristaux :	98
<i>III. Détermination du point de charge nulle (PZC) de Na-mag et Na-ZSM-5 :</i>	<i>102</i>
2. Mode opératoire :	102
3. Résultats :	102
<i>IV. Conclusion :</i>	<i>103</i>

SOMMAIRE

Références	105
------------------	-----

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

I-Introduction.....	106
A- Extraction du cuivre.....	106
1. Procédure d'extraction du cuivre (II).....	106
2. Remarque sur l'extraction liquide-solide.....	106
3. Adsorption des cations métalliques sur les matériaux en feuillets.....	107
4. Extraction du cuivre par Na-mag et Na-mag fonctionnalisée.....	107
5. Modèles cinétiques d'adsorption.....	109
a) Pseudo- premier ordre.....	109
b) Pseudo- second ordre.....	110
c) Effet du pH.....	110
d) Capacité d'extraction.....	112
e) Effet du radical.....	113
B- Adsorption du bleu de méthylène sur la Na-ZSM-5 et la Na-mag.....	114
1. Introduction	114
2. Effet du pH.....	114
3. Effet du temps de contact.....	116
4. Modélisation cinétique.....	117
a) Le modèle pseudo-premier ordre.....	117
b) Le modèle pseudo-second ordre.....	118
5. Effet de la concentration du BM.....	118
6. Effet de la masse de l'adsorbant.....	119
C- Réaction de condensation de Knoevenagel.....	120
Etude structurale du produit obtenu.....	122
II- Conclusion.....	127
CONCLUSION GENERALE.....	131
PERSPECTIVE.....	133
PUBLICATION.....	134

INTRODUCTION GENERALE :

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, c'est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographique et surtout du développement des nombreuses activités industrielles et agricoles qui se sont particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle. Mieux produire et moins polluer sont les défis aux quels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc... produisent des effluents très divers. Au sein du secteur industriel, un effort important visant à contrôler et réduire de façon importante les volumes et quantités de polluants rejetés par l'intermédiaire d'effluents s'est dessiné depuis de nombreuses années. Les problèmes liés au respect de l'environnement trouvent un écho grandissant dans l'opinion publique et poussent les industriels à intégrer la notion de développement durable à leurs procédés. En Algérie, une politique a été mise en place pour faire face à la dégradation de l'environnement qui se trouve étroitement liée à la gestion des déchets. En effet, la loi n°01-19 (2001) a pour objet de fixer les modalités de la gestion, de contrôle et de traitement des déchets. Tandis que le décret exécutif n°06-104 (2006) fixe la nomenclature des déchets, comprenant les déchets spéciaux dangereux. Les métaux lourds et les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs [1]. Il est donc indispensable d'éliminer totalement ces contaminants présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes [2]. Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide ...etc [3-6].

Les matériaux mésoporeux à base de silice sont des plateformes polyvalentes qui offrent une réponse aux besoins de domaines variés comme l'environnement, la santé et les énergies [7, 8]. Leurs fonctionnalisation avec des groupements organiques en fait des matériaux hybrides qu'il est aisé d'orienter vers une application spécifique. Ainsi, afin de fournir une alternative aux procédés industriels, dommageables pour l'environnement

actuellement utilisés pour l'extraction et la purification des métaux, à savoir l'extraction liquide-liquide (ELL) majoritairement, les silices mésoporeuses ont été sollicitées à titre d'adsorbant dans l'extraction sur phase solide [9, 10]. Cette dernière, en opposition à l'ELL, présente de nombreux avantages dont, la suppression des solvants organiques, le contrôle de la sélectivité envers et parmi le groupe des éléments de métaux lourds à travers l'ancrage du ligand sur un support solide et la possibilité de réutiliser plusieurs fois l'adsorbant. Ces matériaux mésoporeux ont également été utilisés comme catalyseur dans diverses réactions comme la conversion de gaz de synthèse, la synthèse des acétals, la transformation des biomasses, les réactions d'acylation, la réaction de Knoevenagel et Henry [11-13]. Ces réactions sont utilisées dans la préparation pharmaceutique, la parfumerie, comme conservateur, solvant et aussi comme agent réducteur de la viscosité dans plusieurs produits cosmétiques [14].

Dans le cadre de ce travail, deux types de matériaux poreux de propriétés structurales et texturales différentes, Na-ZSM-5 et Na-Magadiite, ont été synthétisées, utilisés dans un premier temps dans l'adsorption d'un colorant cationique le bleu de méthylène, dans un second temps la Na-magadiite a été fonctionnalisée avec un ligand approprié dans l'étude de l'extraction du cuivre. Enfin, les solides chargés ou non chargés en cuivre ont été testés dans la réaction de Knoevenagel.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le **chapitre 1** est consacré à l'étude bibliographique des différents matériaux utilisés, à savoir :
 - les argiles, la magadiite et la zéolithe ZSM-5.
 - une étude bibliographique sur les différents polluants minéraux comme les métaux lourds (en particulier le cuivre), et des polluants organiques comme les colorants (exemple du bleu de méthylène).
 - Un rappel bibliographique sur la réaction de Knoevenagel testé dans le dernier chapitre par nos matériaux synthétisés.
- Le **chapitre 2** décrit les protocoles de synthèses de la Na-magadiite et de la zéolithe ZSM-5 suivit des différentes méthodes physico-chimiques de caractérisations (DRX, FTIR, ATG/TD, BET et MEB).

- Le **chapitre 3** présente les différents résultats de synthèses et de caractérisations de la Na-magadiite et de la Na- ZSM-5 ainsi, qu'une étude cinétique à différentes températures de cristallisations de la Na-ZSM5
- Le **chapitre 4** représente les différents résultats expérimentaux d'applications de nos matériaux
 - les résultats de l'étude des paramètres d'extraction du cuivre (pH ; temps ; cinétique ; capacité)
 - l'absorption du bleu de méthylène par les différents solides préparés (pH, Temps, Cinétique, capacité)
 - Les résultats de l'application catalytique de nos solides dans la réaction de Knoevenagel.

Références :

1. Huang, P., et al., *Determining the mechanism and efficiency of industrial dye adsorption through facile structural control of organo-montmorillonite adsorbents*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(31): p. 26383-26391.
2. Habchi, L.K., *Le Régime Fiscal de L'environnement dans le Droit Algérien*. Majallat al-Fiqh wa-al-Qānūn, 2015. **170**(1805): p. 1-49.
3. Fatimah, I., S. Wang, and D. Wulandari, *ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue*. Applied Clay Science, 2011. **53**(4): p. 553-560.
4. Bali, M. and H. Tlili, *Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019. **16**(1): p. 249-258.
5. Noli, F., E. Kapashi, and M. Kapnisti, *Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes*. Journal of environmental chemical engineering, 2019. **7**(2): p. 102985.
6. Hamida, S. and Y.M. Hadjira, *Étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène Par l'électrocoagulation*. 2018.
7. Zahraoui, M., et al., *Preparation of Al-magadiite material, copper ions exchange and effect of counter-ions: antibacterial and antifungal applications*. Research on Chemical Intermediates, 2019. **45**(2): p. 633-644.
8. Attar, K., et al., *Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications*. Journal of environmental chemical engineering, 2018. **6**(4): p. 5351-5360.
9. Boudahri, M., et al., *Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal*. Research on Chemical Intermediates, 2018. **44**(10): p. 6105-6117.
10. Attar, K., et al., *Sorption and desorption studies of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by a new composite based on alginate and magadiite materials*. Polymers, 2019. **11**(2): p. 340.
11. Nibou, D. and S. Amokrane, *Catalyse de la réaction de dismutation du toluène par des zéolithes Y imprégnées des éléments des terres rares*.
12. Ötvös, S.B., I. Pálkó, and F. Fülöp, *Catalytic use of layered materials for fine chemical syntheses*. Catalysis Science & Technology, 2019. **9**(1): p. 47-60.

13. Manayil, J.C., A.F. Lee, and K. Wilson, *Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas: Tunable Hydrophobic Solid Acids for Biomass Conversion*. *Molecules*, 2019. **24**(2): p. 239.
14. N'Guettia, R.K., et al., *Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile*. *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 2019. **13**(1): p. 543-556.

La diversité des matériaux silicatés utilisés dans notre travail et leurs applications dans le domaine de l'environnement (extraction du cuivre, l'absorption des colorants et en catalyse), nous a mené à répartir le chapitre bibliographique en 5 parties.

Les deux premières parties A et B sont consacrées aux études structurales des matériaux silicatés à savoir : les polysilicates lamellaires naturels tels que les argiles, synthétiques comme la magadiite et des aluminosilicates microporeux zéolithique type MFI en particulier la zéolithe ZSM-5 avec leurs propriétés et leurs applications.

La partie C concerne des généralités sur le cuivre et le bleu de méthylène.

La partie D est un rappel bibliographique des techniques de piégeages des polluants minéraux et organiques en particulier l'extraction liquide – solide et l'adsorption.

La partie E de ce chapitre donne un rappel bibliographique sur la réaction de Knoevenagel .

A/ GENERALITE SUR LES POLYSILICATES EN FEUILLETS

I. INTRODUCTION :

Les silicates forment la classe la plus intéressante et la plus complexe des minéraux. Environ 30% de tous les minéraux sont des silicates. Des géo-scientifiques estiment que 90% de la croûte terrestre est composée de silicates. Ainsi, ils sont présents dans les matières premières de plusieurs produits industriels tels que le verre, le béton et de nombreux matériaux céramiques. Leurs applications à grande échelle sont dues à la grande variabilité de leurs propriétés qui est due à son tour au grand nombre de silicate avec différentes structures.

II. CLASSIFICATION CRISTALLOCHIMIQUE DES SILICATES

Les silicates sont classés selon leurs structures cristallographiques en six familles.

1. NESOSILICATES :

Dans cette famille le radical de base est $(\text{SiO}_4)^{4-}$, les tétraèdres sont isolés sous forme de monomères. Ils sont disposés dans un plan, tête – bêche, avec des cations qui s'intercalent entre eux. Parmi les nésosilicates, on trouve la famille des péridotites.

2. SOROSILICATES :

Cette famille est formée de tétraèdres dimères $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ liées par un atome d'oxygène. Les dimères se disposent ensuite en réseau sans liaisons entre eux avec intercalation des cations.

3. CYCLOSILICATES :

Le radical de base est $(\text{Si}_x\text{O}_{3x})$, où x étant le nombre des tétraèdres. Les minéraux de la famille des cyclosilicates sont assez rares, ils sont constitués de cycles à trois, quatre ou six

tétraèdres. Dans chaque cycle, chaque tétraèdre met en commun deux atomes d'oxygène avec deux autres.

4. INOSILICATES :

Dans cette famille les tétraèdres sont associés en chaîne (assemblage de groupement de un, deux ou trois tétraèdres). Elles peuvent être simples (cas des pyroxènes), le tétraèdre de base est $(\text{SiO}_3)_x$, deux chaînes (cas des amphiboles), le tétraèdre de base est $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, ou chaîne multiples.

5. TECTOSILICATES :

Cette famille est formée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres de silice liés par atomes d'oxygène, avec un radical de base $(\text{SiO}_2)_x$. Ce réseau peut se présenter de manière simple avec des alignements de tétraèdres où les cations (Ca^{2+} , Na^+ et K^+) peuvent s'y intercaler. Dans ce type de minéraux la substitution du silicium par l'aluminium est fréquente pour former des formes cristallines de la famille des zéolithes dont la structure sera détaillée dans la partie B de ce chapitre.

6. PHYLLOSILICATES :

Appelés aussi silicates lamellaires, ce sont des minéraux de la famille des silicates construits par l'empilement de feuillets tétraédriques (T) et octaédriques occupés par des métaux (Al, Mg, Fe, Ti). Ces feuillets forment des couches qui représentent l'unité de clivage des phyllosilicates. Les argiles constituent le groupe le plus abondant de la famille des phyllosilicates.

III. POLYSILICATES NATURELS : LES ARGILES

L'argile est une terre naturelle, c'est plus précisément une roche à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. Elle provient de la décomposition de roches préexistantes appelées roches mères, telles que le granit, les micas et surtout les feldspaths. De sa composition physique et chimique dépend sa couleur : elle peut être brune, verte, rouge, blanche, jaune ou grise. Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de fer, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium.

La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates [1-3]. On distingue deux types de polysilicates lamellaires : les polysilicates naturels et les polysilicates synthétiques.

1. STRUCTURE ET CLASSIFICATION

Depuis plus d'un demi-siècle, certains scientifiques internationaux ainsi que Grim (1953) [4], Brindley et Brown (1980) [5], Caillère et Hénin (1982) [6] et d'autres dont les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972), ont fixé une standardisation des termes structuraux et ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

On distingue 4 niveaux d'organisation :

- **Les plans** (planes) sont constitués par les atomes ;
- **Les couches** (sheets) tétraédriques ou octaédrique, sont formées par une combinaison de plans ;
- **Les feuillets** (layer) correspondent à des combinaisons de couches, la zone se situant entre les feuillets est appelée zone inter-foliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers... ;
- **Le cristal** (Crystal) résulte de l'empilement de plusieurs couches.

a) Structure des minéraux argileux :

Les argiles, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 (Figure I - 1) et d'une couche d'octaèdre alumineux, ferrique ou magnésien (Figure I - 2).

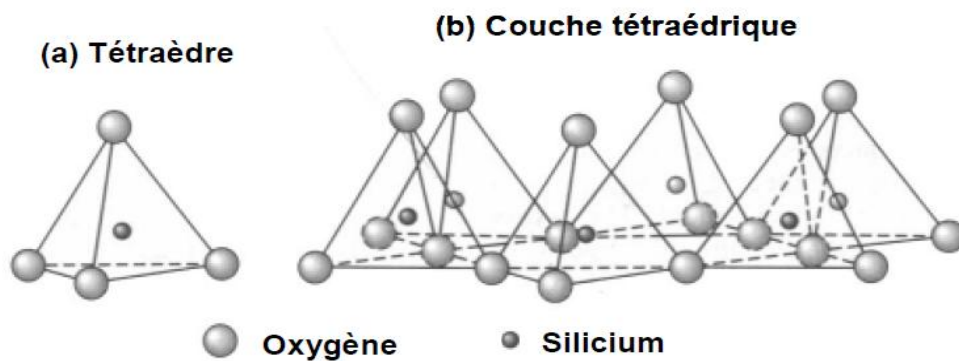


Figure I - 1 : (a) Représentation d'un tétraèdre de silicium, (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.

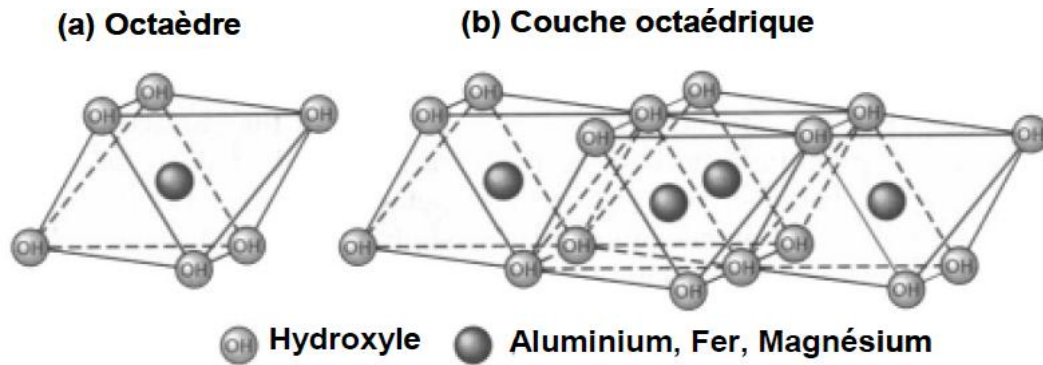


Figure I - 2 : (a) Représentation d'un octaèdre de silicium, (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.

L'espace situé entre les feuillets est appelé espace interfoliaire. Un feuillet est un espace interfoliaire constituant une unité structurale appelée distance interfoliaire d (Figure I - 3).

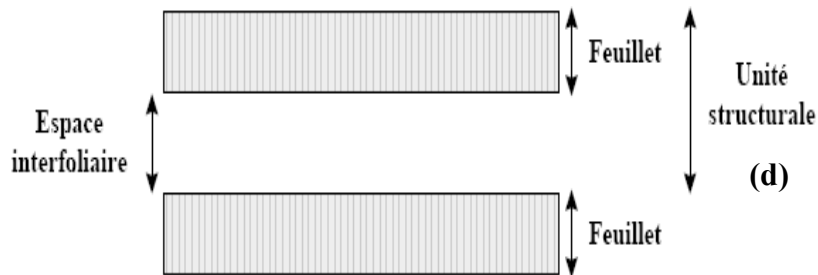


Figure I - 3 : Représentation de l'unité structurale d'un polysilicate lamellaire.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet (Figure I - 4).

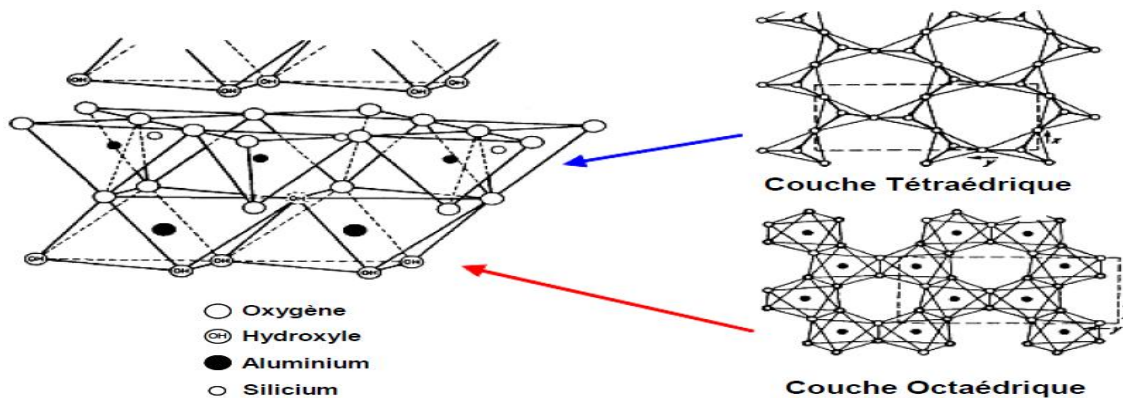


Figure I – 4 : Structure des phyllosilicates.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dite dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédrique est occupée par des ions métallique bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

b) Classification des argiles:

Les travaux de l'AIPEA et plus tard, ceux de Pédro (1994) [7], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur le type et la charge globale du feuillet ainsi que la nature des cations interfoliaires.

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 3 familles :

➤ Famille du Kaolin ou série 1 : 1 (T : O) minéraux à 7Å :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 : 1.

➤ Famille des Smectites et des Micas ou série 2 : 1 (T : O : T) minéraux à 10 Å:

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 : 1.

➤ Famille des Chlorites ou série 2 : 1 : 1 (T : O : T : O) minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T : O : T et de couche octaédrique interfoliaires.

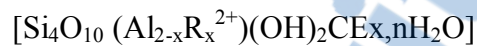
Comme les solides utilisés dans ce travail appartiennent à la famille des smectites (montmorillonite (argile de Maghnia)) et à la famille des kaolins (utilisé dans la synthèse de la Na-ZSM-5), on se limitera uniquement à la description de ces deux familles.

c) La montmorillonite :

L'étude de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, seule l'hypothèse de Hendricks a été retenue [8].

La montmorillonite est une smectite dioctaédrique avec des feuillets élémentaires de type 2 : 1 (figure I - 5) séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. D'autre part, il peut remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.

La formule générale pour la demi-maille est la suivante :



R : cation divalent (Mg, Fe, Mn, Cr, V), se loge dans la couche octaédrique.

CE : cations échangeables.

x : nombre de cations compensateurs qui varie entre 0.5 et 0.85.

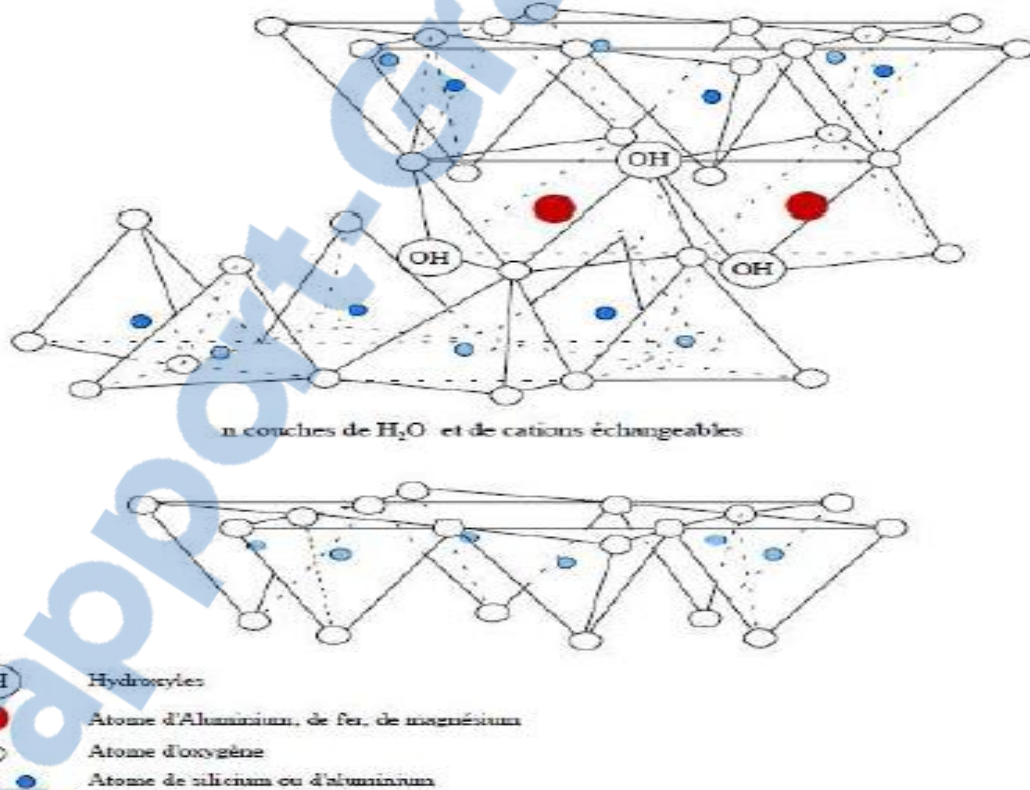


Figure I - 5 : Schéma structural de la montmorillonite.

d) kaolin :

Les kaolins sont des roches composées en grande partie de minéraux du groupe de série 1 : 1 (T : O), qui regroupe la kaolinite (l'élément le plus abondant), l'halloysite, la dickite et la nacrite (d=7Å). La kaolinite est constituée d'une couche octaédrique et

tétraédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison des tétraèdres SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres est approximativement coplanaire, et leurs sommets pointent dans la même direction. La couche octaédrique est formée par des octaèdres de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$. L'aluminium est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées pour former la structure de la kaolinite qui appartient au système triclinique, avec les paramètres cristallographiques[9] : $a = 0,5155 \text{ \AA}$; $b = 104,86 \text{ \AA}$; $c = 0,7105 \text{ \AA}$ et $\alpha = 91,7^\circ$; $\beta = 104,86^\circ$; $\gamma = 89,82^\circ$.

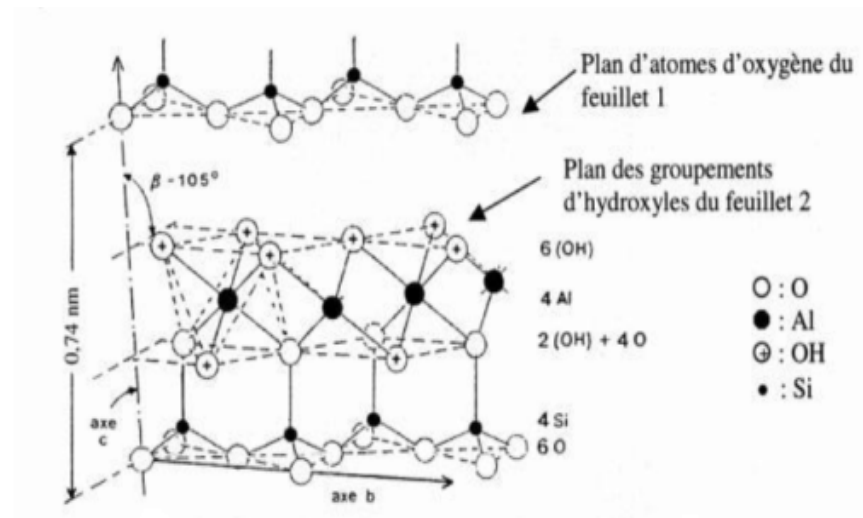


Figure I - 6 : Structure cristallographique de la kaolinite.

Le traitement thermique de la kaolinite de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, à 550°C provoque une déshydratation puis une perte des ions hydroxyles pour donner la méta-kaolinite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$).

2. UTILISATION DES ARGILES EN ENVIRONNEMENT :

Les argiles jouent un rôle significatif pour résoudre les problèmes environnementaux et le nombre de leurs applications ne cesse d'augmenter. Le pouvoir d'extraction des métaux lourds a été étudié par différentes argiles notamment la bentonite qui a donnée un taux de 90% d'extraction des ions du fer (Fe^{2+}) à $\text{pH} = 3$ [10]. La même argile a permis à Sevil et coll [11] d'extraire le cuivre (Cu^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}) avec des taux de 44,84 % et 80,64 % respectivement à $\text{pH} 7$ et 8 et des concentrations initiales des métaux de 100 mg/L . La montmorillonite sodée testée par Goussem et coll. a donné une bonne affinité vis-à-vis des ions cadmium (Cd^{2+}) qui atteint $10,77 \text{ mg/g}$. Dans le but d'augmenter la capacité des argiles vis-à-vis de certains polluants métalliques et organiques, la fonctionnalisation de ces matériaux a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches.

Bouazza et coll. ont montré que l'imprégnation par voie sèche par l'acide di (2,4,4 trimethyl pentyl) phosphinique (Cyanex 272) dans la bentonite de forage (Maghnia) a permis une meilleure extraction du zinc (Zn^{2+}). Les mêmes auteurs ont montré une meilleure extraction du cuivre par cette même bentonite fonctionnalisée par une pyrazolone (HTMDDP)(l'acide 1-dodécanone, 1- (5-hydroxy-3-méthyl-1-p-tolyl-1H-pyrazol-4-yl) [12]. Les argiles peuvent aussi être utilisées dans l'adsorption d'autres polluants organiques comme les colorants [13, 14] . L'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les argiles a fait l'objet de plusieurs études [13, 15, 16]. Karim et coll. [13] ont montré que la capacité d'adsorption du BM par la bentonite est de 50 mg/g et 70 mg/g pour la bentonite purifiée.

IV. LES POLYSILICATES LAMELLAIRE : LA MAGADIITE.

1. INTRODUCTION :

Les polysilicates lamellaires sont des composés siliceux pouvant être retrouvés dans la nature, mais aussi ils peuvent être préparés au laboratoire. Ils forment une famille qui comporte cinq membres avec la formule générale suivante :



La distance interfoliaire (d_{001}) spécifique pour chacun de ces matériaux est comprise entre 9 et 20 Å. Les cinq familles de silices lamellaires hydratées sont données dans le tableau I - 1. On remarque que plus la teneur en Si est élevée plus l'épaisseur de la couche de silicate est importante.

Tableau I - 1 : Formules des cinq silices lamellaires hydratées.

	Formule	Distance interfoliaire (d_{001}) Å
Makatite	$Na_2O.4SiO_2.5H_2O$	09,03
Kanémite	$Na_2O.4SiO_2.7H_2O$	10,30
L'octosilicate	$Na_2O.8SiO_2.9H_2O$	11,00
Magadiite	$Na_2O.14SiO_2.10H_2O$	15,60
Kenyaite	$Na_2O.22SiO_2.10H_2O$	20,00

2. HISTORIQUE :

La première découverte des polysilicate a été faite par Eugster en 1967 dans le lac Magadi au Kenya[17] d'où le nom de la magadiite et de la kenyaite. L'alcalinité élevée qui

caractérise ce lac permettrait la solubilité de grande quantité de silice qui précipiterait de nouveau sous forme de minéraux silicates cristallins. Par la suite la magadiite et la kenyaite ont été trouvées en Oregon [18] au Wyoming [19] et en Californie [20]. D'autres polysilicates ont été identifiés comme la makatite [21] et la kanemite [22].

L'intérêt porté aux silicates lamellaires repose en particulier sur leurs facilités de synthèses et leurs stabilités structurales en présence de solvants acides. Ce groupe de minéraux formés de feuillets silicates séparés par des cations de sodium hydratés possède des propriétés physico-chimiques de gonflement et d'interaction qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique.

3. MODELES DE STRUCTURE :

Les modèles de structures proposés pour la magadiite sont basés sur la structure de la makatite (figure I - 7) car de tous les polysilicates, seule la structure de celle-ci est connue avec précision. Ce sont Annehed et Falth qui l'ont élucidé en 1982 [23] par affinement en diffraction des rayons X.

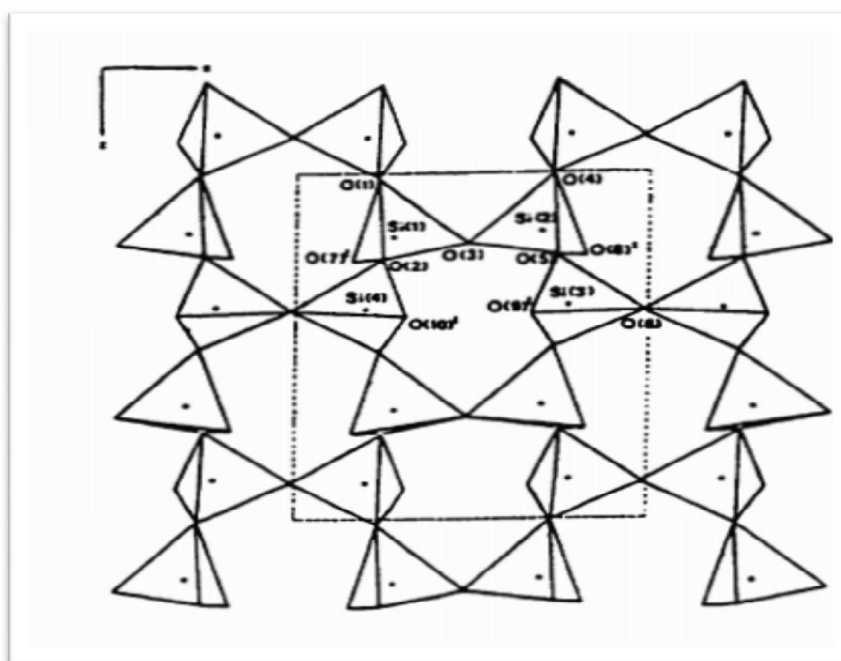
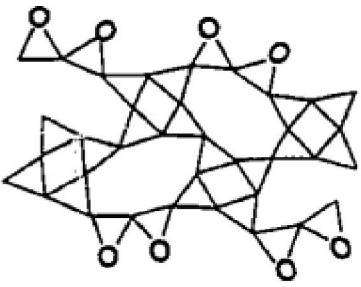
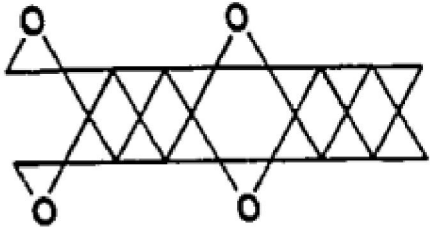
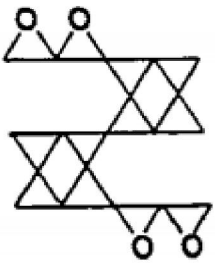
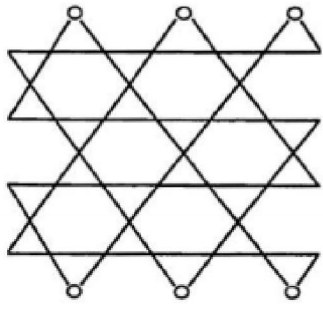


Figure I - 7 : Structure de la makatite synthétique.

Les modèles obtenus sont rassemblés dans le tableau I-2. Dans chacune des figures représentant les différents modèles, les triangles désignent les tétraèdres de silicates en projections.

Tableau I – 2 : Les modèles de structure proposées pour la magadiite par différents auteurs.

	Modèle de Schwieger et al. (1985) [24]
	Modèle de Pinnavia et al. (1986) [25]
	Modèle de Brandt et al. (1987) [26]
	Modèle de Almond et al. (1997) [27]

4. SYNTHÈSE DE LA MAGADIITE :

La magadiite peut être synthétisée au laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. Lagaly et coll [28] ont procédé à la synthèse de la magadiite en 1975 à partir d'un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau. Le mélange est

porté à une température de cristallisation de 100°C pendant 4 semaines dans des réacteurs étanches. La poudre blanche obtenue par filtration est ensuite lavée avec de petites quantités d'eau, en ajustant la valeur du pH à 9 afin d'éviter tout échange des ions sodium interfoliaires avec les protons H^+ de l'eau et former la H-magadiite. La Na-magadiite obtenue est séchée à une température ambiante.

Fletcher et coll. (1987) [29] ont effectué des synthèses hydrothermales à 150°C pendant 3 jours avec des rapports de $SiO_2/NaOH=1$ et $H_2O/NaOH=15$. Le produit est constitué d'un mélange de magadiite et kenyaite. Le remplacement de deux tiers de NaOH par Na_2CO_3 conduit à la formation unique de magadiite pour un rapport molaire de $H_2O/NaOH < 100$ et à la kenyaite pour $H_2O/NaOH > 150$. La conversion de la magadiite en kenyaite est plus rapide en présence de carbonate avec une meilleure cristallinité.

En 1995 Crone et coll [30] ont décrit pour la première fois de nouvelles voies de synthèse, moins consommatrices d'énergie que les synthèses hydrothermales. Ces dernières ont également été explorées dans un but technologique. Un mélange équimolaire de métasilicate de sodium et de silice précipitée sont mélangés dans un mortier pendant 15 minutes, transférés dans des tubes en silice et chauffés à des températures variables en four à moufles pendant 18 heures, conduit à la formation de magadiite lorsque la température est comprise entre 50°C et 200°C.

La kenyaite et la magadiite peuvent également être produites conjointement à la synthèse de zéolites riche en silice, de type ZSM-5 [31, 32].

Des études récentes ont montré la possibilité de synthèse de zéolithes riche en silice, en particulier, la zéolithe de type ZSM-5 et de silicalite [33] à partir de la magadiite.

5. CARACTERISATIONS DE LA MAGADIITE :

a) Diffraction de rayons X:

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiite a été indexé pour la première fois en 1967 par Eugster et coll dans le système hexagonal avec $a = b = 12,62 \text{ \AA}$ et $c = 15,573 \text{ \AA}$ [17]. En 1968, Mc-Atee et coll [34] ont recalculé les paramètres de maille à partir des données de diffraction électronique et ont indexé le diagramme de poudre de la magadiite dans le système monoclinique avec $a = 7,22 \text{ \AA}$; $b = 15,70 \text{ \AA}$; $c = 6,91 \text{ \AA}$ et $\beta = 95,27^\circ$. Le réexamen de ces données de diffraction électronique par Brindley [35], en 1969 a conduit à la symétrie monoclinique avec $a = b = 7.25 \text{ \AA}$, $c = 15.69 \text{ \AA}$, $\beta = 96,8^\circ$ ($d_{001} = 15,58 \text{ \AA}$). Brindley [35] remarqua que la structure de la magadiite peut s'effondre sous vide et forme un nouveau matériau appelé H-magadiite avec $d_{001} = 13,5 \text{ \AA}$. Ce matériau, dont la structure est beaucoup moins régulière que celle de la Na- magadiite, a été aussi indexé dans le système

monoclinique avec $a = b = 7,3 \text{ \AA}$, $c = 13,73 \text{ \AA}$ et $\beta = 100,5^\circ$. Un exemple de diffractogramme des rayons X de la magadiite est donné sur la figure I – 8 [36].

La calcination de la Na- magadiite à 400°C conduit à des structures beaucoup moins régulières avec des distances interréticulaires d_{001} de l'ordre de $10,77 \text{ \AA}$. A 700°C , ce matériau se transforme en quartz.

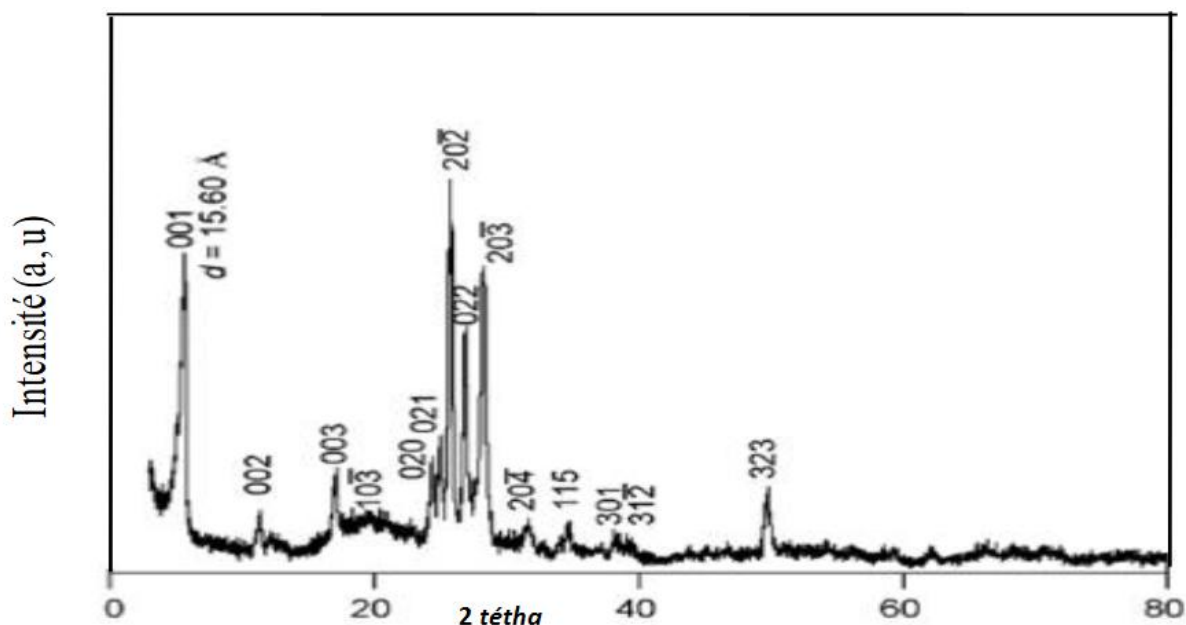


Figure I - 8 : Diffractogramme des rayons X de la magadiite.

b) Analyse thermogravimétrique :

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la magadiite [28] sont présentés sur la Figure I - 9. La magadiite commence à se déshydrater à partir de 100°C et sa distance interréticulaire d_{001} diminue pour atteindre $11,2 \text{ \AA}$. La forme déshydratée est stable jusqu'à 500°C et peut être complètement réhydratée. Dans le domaine de température compris entre 500°C et 700°C , la magadiite se transforme en quartz (en mélange avec la cristobalite, parfois). A 700°C , la tridymite très bien cristallisée apparaît. Ce matériau reste stable jusqu'à 1450°C .

Le diagramme ATD, représenté sur la Figure I-9-a, présente deux pics endothermiques larges entre 100°C et 300°C indiquant que la déshydratation se fait en deux étapes. Une dérive endothermique large due probablement à la destruction de la structure avant la formation du quartz apparaît entre 600°C et 700°C . Le réarrangement du quartz en tridymite se traduit par l'apparition d'un pic exothermique intense à 700°C .

La courbe TG (Figure I-9-b) montre que la magadiite perd 10 molécules d'eau environ (~16 % en poids), après chauffage à 500°C. Au delà de 700°C, aucune perte de masse n'est observée. Entre 500 et 700°C, la perte de masse est de l'ordre de 3 %. Elle correspond au départ des molécules d'eau provenant des réactions de déshydroxylation et ne semble pas accompagnée d'un effet thermique particulier (absence d'endotherme sur la courbe ATD).

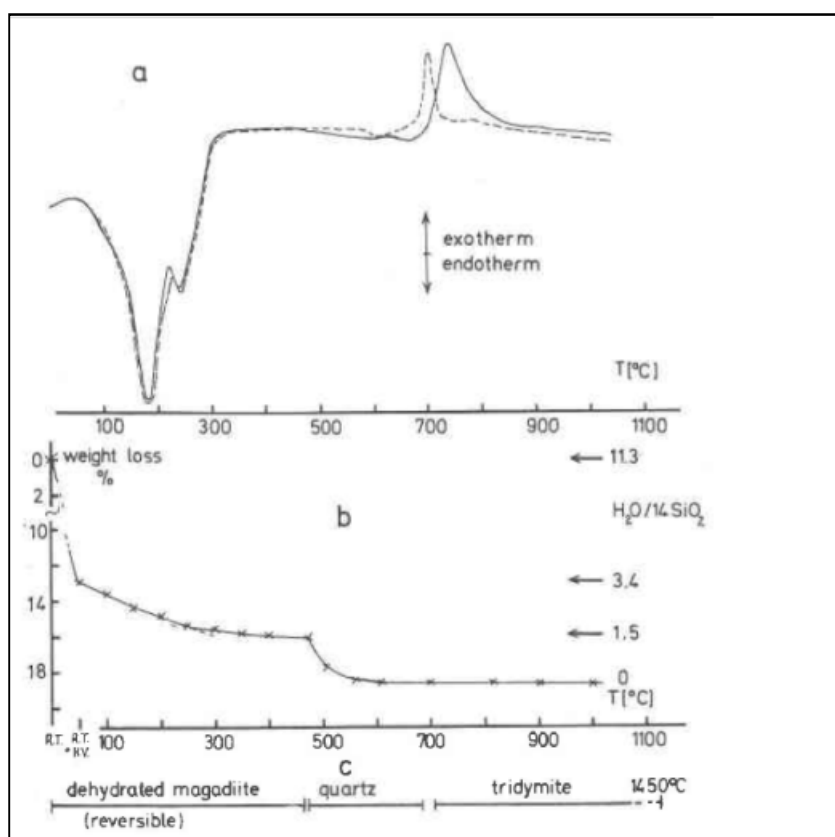


Figure I - 9 : Courbe ATD-TG de la magadiite, d'après LAGALY [28] :

a : Courbe ATD de la magadiite

b : Courbe TG de la magadiite

c) Microscopie électronique à balayage :

c : Schéma des transformations du matériau magadiite après chauffage à 1450°C.

La magadiite cristallise sous forme d'agrégats sphériques très denses ressemblant à des "roses de sable" (Figure I-10), avec une distribution inhomogène de leur taille (de 3,8 à 16,9 μm environ) [37]. Les petites dimensions des entités individuelles (cristaux) n'ont pas permis une résolution complète de la structure par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles.

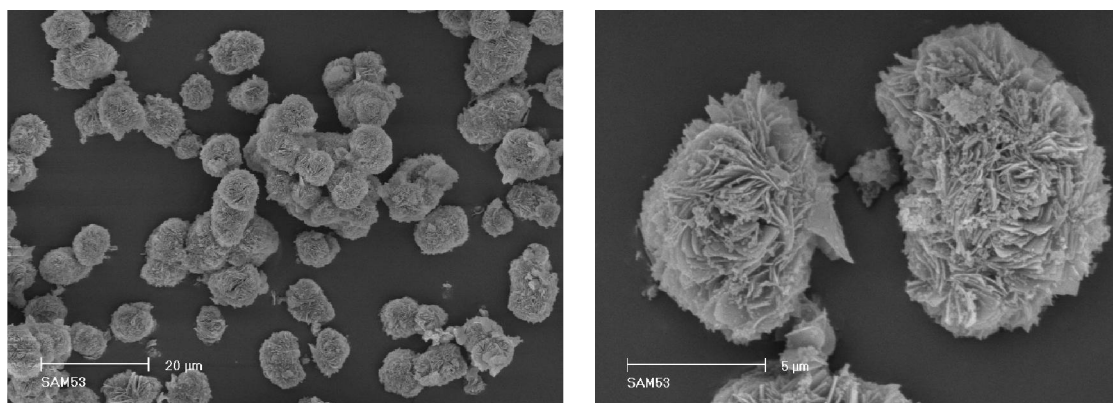


Figure I - 10 : Clichés de Microscopie électronique à balayage de la Na-magadiite.

d) Spectroscopie infrarouge :

En plus des vibrations internes et externes des tétraèdres SiO_4 communes à tous les polysilicates de cette famille, la magadiite se distingue par la présence de trois bandes de vibrations spécifiques à 620, 580 et 540 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des doubles cycles à six tétraèdres. Un spectre infrarouge type de la Na-magadiite donné par Kosuge et Tsunashima [38] est présenté sur la Figure I - 11.

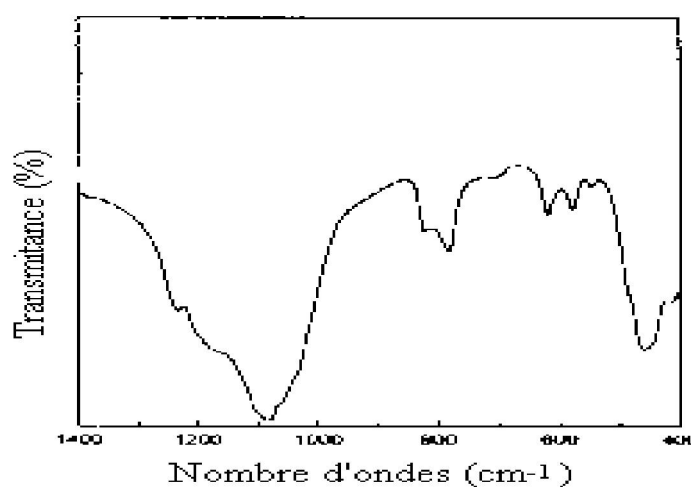


Figure I-11 : Spectre infrarouge de la Na-magadiite [38] .

6. PROPRIETES ET APPLICATIONS DE LA MAGADIITE :

Depuis leurs découvertes, les silicates lamellaires ont été étudiés par plusieurs chercheurs, spécialement la magadiite qui est certainement l'un des silicates les plus utilisés parmi les cinq qui forment la famille.

e) Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'un matériau à échanger des cations compensateurs. Elle mesure en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs. La CEC est fonction du pH et elle est donnée généralement à pH neutre [39, 40]. Le tableau I - 3 regroupe les valeurs de CEC de la magadiite et de différentes argiles [41, 42].

Tableau I - 3 : Valeurs des capacités cationiques de différents matériaux lamellaires.

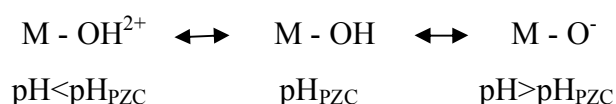
Matériaux	CEC (meq/100mg)
Magadiite	80 - 200
Montmorillonite	60 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinites	3 - 15
Chlorite	10- 40

f) Le point de charge nulle (PZC) :

Le point de charge nulle (Point of Zero Charge) est le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement.

- Si $\text{pH} < \text{PZC}$, la charge nette est positive
- Si $\text{pH} > \text{PZC}$, la charge nette est négative.

L'adsorption des métaux est étroitement liée au pH. Ainsi, pour chaque solide, il existe une valeur de pH pour laquelle la charge globale de la surface du solide est nulle.



Dans les conditions normales du pH entre 6 et 8 pour un sol ou pour une eau souterraine ou superficielle, les phases minérales et organique tel que le quartz, le feltzpath, les argiles, les oxydes de manganèse ont une charge négative. Ces phases ont un rôle déterminant dans l'adsorption des métaux présents sous forme cationique.

Le point de charge nulle de la Na- magadiite déterminé par la méthode en batch est de $\text{pH} = 7,5$ [43].

g) Propriétés d'échange ionique :

Les couches de la magadiite présentent des ions oxygènes terminaux qui sont neutralisés par des ions sodium (figure I - 12), or ces ions sodium peuvent facilement être échangés par des protons, ou tout autres types de cations, incluant de nombreux cations organiques de type allkylammonium. Quand l'échange est effectué par des protons, par traitement avec un acide, les acides siliciques lamellaires des silicates naturels ou synthétiques correspondants sont obtenus. Les réactions d'échange sont réversibles et la structure des couches est maintenue.

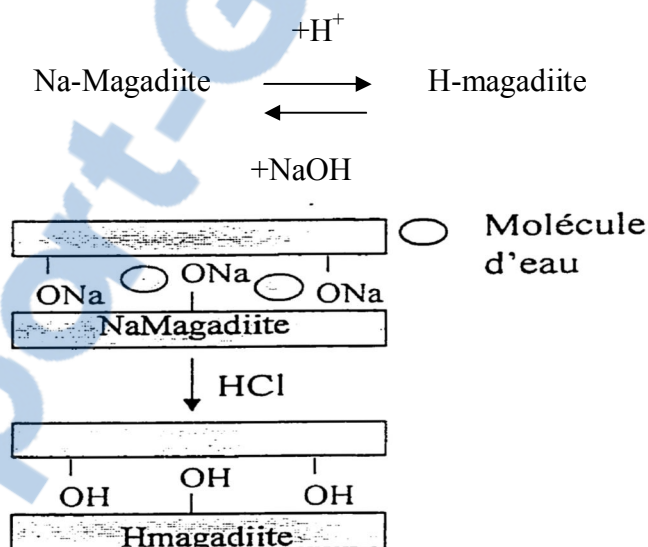


Figure I - 12 : Représentation schématique des couches de la magadiite avant et après l'acidification.

h) L'eau interfoliaire

L'eau est présente dans l'espace interfoliaire, on la retrouve sous deux différentes formes physisorbée et interfoliaire. Dans la magadiite, qui présente un espacement basal d_{001} de $15,5 \text{ \AA}$ l'eau forme une bicouche. Une fois acidifiée le composé résultant (H- magadiite), contient une monocouche d'eau donnant un d_{001} de $13,5 \text{ \AA}$ (le lessivage des ions sodium réduit la

possibilité d'hydratation du minéral). En chauffant, l'unique couche d'eau peut-être éliminée ce qui mène à un espacement basal de 11,2 Å (figure I - 13).

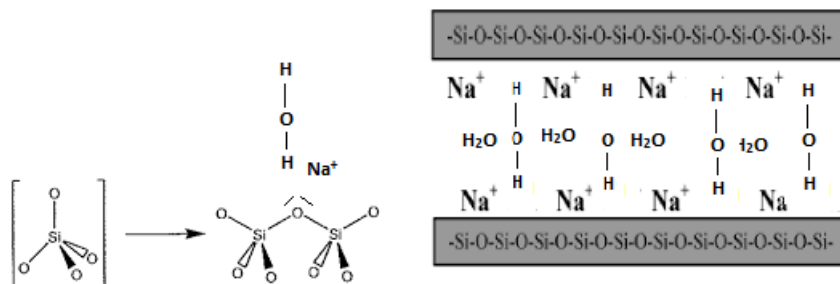


Figure I - 13 : Modèle d'Almont et coll. [27] pour l'espace interfoliaire de la magadiite et les autres polysilicates.

7. MODIFICATION DES POLYSILICATES (LA MAGADIITE)

Suivant le domaine d'utilisation, les polysilicates doivent être plus ou moins traités. Nous citons ici quelques traitements utilisés pour améliorer les propriétés des polysilicates.

a) Réaction d'intercalation et de pontage :

La réaction d'intercalation est une étape essentielle qui doit être effectuée avant de pouvoir former des piliers, il s'agit du gonflement de l'espace interfoliaire par l'intercalation de molécules organiques polaires de telle sorte que la structure de celui-ci reste maintenue (figure I - 14).

Les matériaux de structure lamellaire tels que le graphite, les argiles, les phosphates métalliques, les phosphonates ou les polysilicates en feuillets sont connus pour être des matériaux "hôtes". Ces derniers peuvent recevoir des molécules ou cations organiques, "molécules invitées", dans leur espace interfoliaire et former ainsi des composés intercalés[44]. Les forces motrices de l'intercalation sont :

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

Cette étape a comme objectif de rompre le réseau de liaisons de sodium qui existe entre les couches adjacentes du polysilicate, cela peut faciliter la diffusion de substances organiques entre les couches. Cette réaction a pour résultat d'augmenter la distance interfoliaire et par conséquent augmenter la surface spécifique si les molécules (invitées) se positionnent perpendiculairement ou inclinées. La distance spécifique peut ne pas changer ou très peu changer si les molécules invitées se positionnent horizontalement.

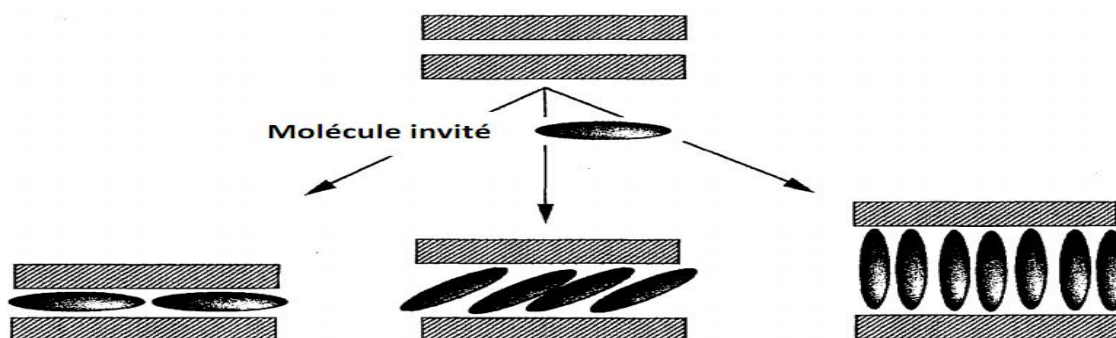


Figure I - 14 : intercalation d'un feuillet de magadiite par des molécules invitées.

L'expansion peut être suivie par diffraction des rayons X. Lagaly et Beneke [45] ont fait l'étude de l'intercalation d'environ une centaine de composés différents dans la H-magadiite. Toutefois les molécules les plus utilisées pour l'intercalation dans la H-magadiite sont le N-méthylformamide (NMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO), cette réaction est réversible. Ainsi, un séchage sous vide ou même à l'air ambiant (pour une longue période de temps) ou un lavage avec de l'eau reconduit à la forme acide de convertit le composé intercalé en H-magadiite originale.

La Na-magadiite échangée avec des cations cétyl-triméthylammonium ($C_{16}TMA^+$) permet d'augmenter la distance interfoliaire de 15,6Å à 31Å [46] et par conséquent son pouvoir d'adsorption.

b) Réactions de greffage :

Une réaction de greffage consiste en la formation d'une liaison covalente entre les fonctions silanols de H-magadiite et divers composés. Les premières réactions de greffage avec H-magadiite ont été effectuées avec différents types de silicates (organosilylés). Ainsi dans les années 1980, Ruiz-Hitzb et coll. ont réussi à réaliser des greffages à partir du triméthylchlorosilane ($(CH_3)_3Si-Cl$) de l'hexaméthylidisilazane ($[(CH_3)_3Si]_2NH$), de l'hexaéthylidisilazane ($[(CH_3CH_2)_3Si]_2NH$) et du chlorométhyl diméthylchlorosilane ($ClCH_2(CH_3)_2Si-Cl$) [47, 48]. Les groupements silanols, rendus accessibles par l'intercalation

de NMF ou de DMSO, réagissent avec les organosilanes dans une solution de dioxane portée à reflux. Par contre, pour d'autres molécules plus volumineuses, telles que le diméthylphénylchlorosilane $((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si-Cl}$ et le triphénylchlorosilane $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-Cl}$, le greffage a réussi uniquement sur la surface externe du minéral. Le volume de ces molécules étant probablement trop important pour pouvoir diffuser dans l'espace interfoliaire. En 1988, un autre groupe de chercheurs a remédié à ce problème en utilisant une magadiite préalablement intercalée par un alkylammonium à longue chaîne ayant un espacement basal de 29,4 Å [49]. Dans une autre étude [50], pour réaliser le greffage du 1, 8- octanediol sur les groupements silanols de la magadiite, les ions sodiums ont d'abord été échangés par des ions dodecyltriméthylammonium.

c) Imprégnation :

L'imprégnation est l'adsorption de molécules organiques généralement utilisée en extraction liquide-liquide, et donc hydrophobes, sur un support solide. Il existe trois types d'imprégnation.

- **L'imprégnation par voie sèche :** La molécule extrayante est solubilisée dans un solvant organique adéquat, la solution obtenue est ensuite mélangée avec le support solide, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Le solide est lavé à l'eau et séché.
- **L'imprégnation par voie humide :** La molécule extrayante est solubilisée dans un solvant organique adéquat, ensuite on ajoute le support et le tout est mis sous agitation à température ambiante. Après un temps, on sépare les deux phases par filtration ou par centrifugation et on lave le solide à l'eau ultra pure, ensuite on le sèche.
- **L'imprégnation modifiée :** L'extractant est solubilisé dans un mélange de solvant organique et d'un agent modificateur dont le rôle est de favoriser l'introduction de l'extractant dans la matrice solide. Au mélange obtenu, on ajoute le solide, on laisse sous agitation, ensuite on sépare les deux phases. A la fin, on lave à l'eau et on sèche le solide.

Les facteurs qui peuvent influencer sur le processus d'imprégnation sont :

- La polarité du solvant,
- La nature de l'extractant,
- La nature du support d'imprégnation.

La méthode d'imprégnation sèche a été utilisée dans ce travail pour fonctionnaliser la Na-magadiite.

V. APPLICATIONS :

La magadiite obtenue par synthèse hydrothermale présente une variété de propriétés, telles que l'adsorption de l'eau, d'alcool et des molécules organiques polaires [51, 52], l'échange des cations sodium inter-couches [53, 54], gonflement intracristallin et le greffage d'organosilane [55, 56] et l'intercalation de différentes espèces chimiques dans les galeries de la magadiite pour former des matériaux avec des applications intéressantes [55-59].

Un certain nombre d'espèces chimiques ont été intercalées dans la magadiite pour former des composés pour diverses applications. Ces derniers sont notamment dans le domaine de l'élimination des substances toxiques de l'environnement et en catalyse.

1. APPLICATION DE LA MAGADIITE EN ENVIRONNEMENT :

Des travaux ont montré l'efficacité de la magadiite dans l'adsorption de métaux lourds comme l'arsenic (III) [60], l'arsenic (V) , l'uranium [61] et le plomb(II) [43] .

L'étude de l'extraction du cadmium (II), du zinc (II) et du cuivre (II) par la Na-magadiite à différentes températures a montré que le pourcentage d'extraction augmente avec la température et suit l'ordre suivant $\text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ [62].

Une étude récente [63] montre les performances d'adsorption des nanocomposites à base de magadiite intercalés avec des chaîne alkyles ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ où $n=12, 16, 18$ et 22) pour l'élimination des métaux lourds, y compris le cuivre (II), le zinc (II), le plomb (II) et le cadmium (II). Ces matériaux présentent une capacité d'adsorption élevée et des sélectivités différentes, en particulier pour le Cu (II) et le Pb (II). La Na-magadiite imprégnée par le cyanex 272 a été utilisée pour l'extraction du cadmium (II) [64, 65] . La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre avec des capacités maximale de sorption de 64,06 mg/ g et 49,45 mg /g (soit 0,57 et 0,44 mmol/g) de la magadiite et de Cyanex 272-magadiite, respectivement. 80 % du cadmium a été récupéré par traitement avec une solution HNO_3 de concentration 0,1 N.

Dans une étude récente [66], le nanocomposite magadiite – magnétite ($\text{Mag} - \text{Fe}_3\text{O}_4$) ayant le double avantage de posséder le magnétisme de Fe_3O_4 et la grande capacité d'adsorption de la magadiite a été utilisé dans l'adsorption du bleu de méthylène (100 mg / L). Le taux d'adsorption a atteint 96,2%, à 25 ° C, pendant 60 min et à pH = 7.

D'autre part, la Na-magadiite intercallée avec des cations cétyl-triméthylammonium ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+$) donne des matériaux organophiles en silicate qui permettent l'élimination efficace du colorant acide éosine [46].

La Na-magadiite et sa forme acidifiée ont été utilisées dans l'adsorption des polluants organiques notamment le bleu de méthylène, les capacités d'adsorption étaient respectivement de 331 et 173mg/g [67]. D'autre part l'utilisation de la magadiite imprégnée par CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) et KH550 (γ -aminopropyltriéthoxysilane) a donné une capacité de 96,6 mg/g [68].

2. APPLICATION DE LA MAGADIITE EN CATALYSE :

La magadiite a été utilisée comme support catalytique dans plusieurs réactions notamment dans la condensation du phénol avec l'acétone [69], l'hydrocraquage du n-décane [70]. L'étude publiée par Moura et coll [71], a montré que la magadiite aluminée (Al-magadiite) préparée par ajout du méthylaluminosilane à la Na-magadiite, présente une bonne activité catalytique acide vis à vis de la réaction de polymérisation des oléfines. L'insertion du tertiométhyl et du tertibutyl ammonium dans la Al-magadiite (Si/Al = 30) suivie de la calcination à 700°C a permis l'augmentation de sa surface spécifique ($> 600 \text{ m}^2 / \text{g}$). Cette dernière présentant un caractère acide important qui a permis la conversion de l'éthanol en éthylène avec un bon rendement [72]. L'insertion du manganèse dans la charpente de la magadiite a permis à Zhao et coll. [33] l'oxydation sélective du styrène.

3. AUTRES APPLICATIONS :

Des travaux récents ont montré l'existence des propriétés optiques des matériaux hybrides sélénure de cadmium – magadiite [73], et des propriétés magnétiques de la magadiite échangée (ou dite décorée) aux oxydes de vanadium utilisable aussi en catalyse [74].

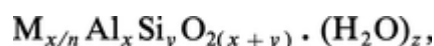
L'activité biologique antibactérienne de la magadiite échangée au cuivre et au zinc à différentes proportions a été étudiée par Mokhtar et coll. sur des souches de différents champignons végétaux (*Escherichia coli*, *Rhizobium* et *Staphylococcus*) [75]. Les mêmes auteurs ont également étudié les propriétés antibactérienne et antibiotique de la magadiite échangée aux molécules de pénicilline [76].

B/ LES ALUMINOSILICATES MICROPOREUX SYNTHETIQUES : ZEOLITHE ZSM-5

I- GENERALITE SUR LES ZEOLITHES :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins dont la structure particulière présente une porosité très fine qui leur confère la qualité de tamis moléculaire. Ce n'est qu'à peu près deux siècles après leur découverte en 1756 par le Barron CRONSTED [77, 78] , que les premières zéolithes ont été synthétisées au laboratoire.

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Elles peuvent se trouver à l'état naturel dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques comme elles peuvent être synthétisées aux laboratoires. Ce sont des aluminosilicates hydratés de formule générale [79] :



M étant un cation échangeable de valence n et $(H_2O)_z$ représentant l'eau d'hydratation. Leur structure, ou leur réseau cristallin, est constitué par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- liés par leurs sommets. Les cations M, neutralisant les charges négatives des tétraèdres AlO_4^- , peuvent être échangés par d'autres cations, au contact d'une solution saline appropriée.

A titre d'exemple, sont représentées sur la Figure I-13, les structures de la sodalite (SOD), de la zéolithe A (LTA) et de la faujasite (FAU). Celles-ci sont toutes basées sur l'association de cages (formées par une association des cycles simples à 4 et à 6 tétraèdres). Elles ne diffèrent que par la façon de relier ces cages entre elles, à savoir par des unités de construction secondaire (SBU : secondary building units) du type cycles à 4 tétraèdres, doubles cycles à 4 tétraèdres (D4R) ou doubles cycles à 6 tétraèdres (D6R). La charpente d'aluminosilicate, formée par ces enchaînements tridimensionnels, délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores. Certaines zéolithes peuvent aussi être synthétisées avec d'autres tétraèdres [80, 81] (comme GeO_4 , GaO_4^- et PO_4^+) qui se substituent partiellement ou complètement aux tétraèdres SiO_4 et/ou AlO_4^- . Pour une même structure, ceci peut provoquer des changements dans les dimensions des pores et des cages.

Les chaînes de tétraèdres forment des arrangements caractéristiques, soit des anneaux, soit des polyèdres, qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes (figure I - 15).

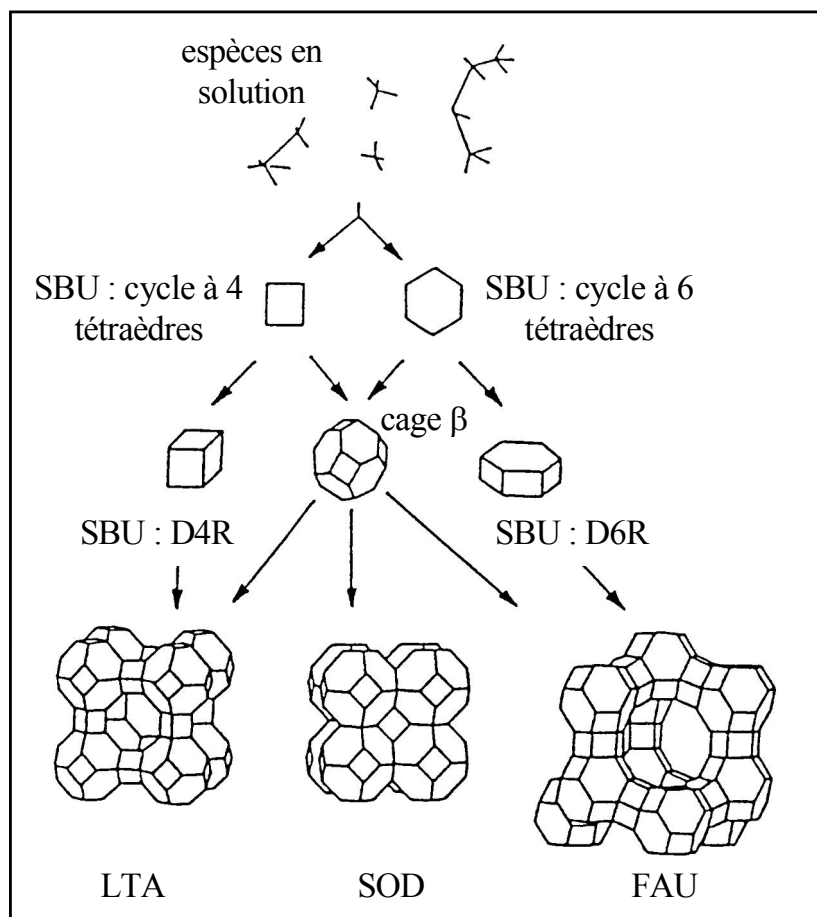


Figure I - 15 : Exemples de structures zéolithiques : Structures de type SOD

TA, SOD et FAU, obtenues à partir de l'assemblage de SBU (dans les modèles structuraux, les éléments T de charpente sont localisés à l'intersection des arêtes, les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes).

On classe donc dans un même groupe les zéolites présentant un motif structural donné. Les micropores zéolithiques peuvent alors avoir une structure et une géométrie distinctes. Le système poreux peut être mono-, di- ou tridimensionnel, composé de pores droits, ondulaires ou même formé par des cages avec des fenêtres communes. Cette structure détermine les propriétés spécifiques comme tamis moléculaire et catalyseur sélectif.

Les zéolithes sont généralement obtenues par un traitement hydrothermal d'un gel aluminosilicate alcalin obtenu après addition des réactifs de bases [82]. Contrairement aux travaux de Breck et Flanigen [83] qui ont admis que la formation des zéolithes se fait par réorganisation de la phase solide, plusieurs travaux ont montré que celle-ci se fait en solution [84, 85]. Une troisième suggestion [86], consiste à stipuler que la formation des zéolithes a lieu à partir d'espèces en solution, et les germes se forment à l'interface solide –solution. En effet, la dissolution progressive de la phase solide est assurée par les agents mobilisateurs OH^- et F^- qui forment ainsi des espèces intermédiaires de groupement appelées « modules génétiques ». Ces derniers sont constitués de groupement cycliques de tétraèdres TO_4 formant les unités de construction secondaire (SBU)[88], libérées par dissolution de la phase solide du mélange réactionnel. Ainsi les étapes principales qui interviennent dans la formation des zéolithes sont : la germination et la croissance cristalline. La formation des germes à partir des modules génétiques est l'étape limitante du processus [82]. C'est à ce niveau que la structure obtenue se décide. En effet, l'agent structurant s'entoure d'un certain nombre de modules génétiques et forme ainsi un germe. Une fois que les germes sont formés, leur croissance est constamment alimentée par des assemblages complexes (modules génétique - agent structurant) donnant ainsi des microcristaux de zéolithes.

Les zéolithes sont synthétisées généralement à partir d'une source d'aluminium et de silicium. Dans les études récentes, on attache beaucoup d'importance à l'emploi de bases organiques dans les mélanges d'alcalis. Cette méthode a permis d'obtenir un grand nombre de nouvelles espèces zéolithiques riches en SiO_2 , avec une stabilité thermique remarquable et d'intéressantes propriétés adsorbantes et catalytiques. En outre, l'addition de bases organiques a permis de synthétiser des « polymorphes » de SiO_2 avec la charpente zéolithique : la silicalite [89], qui a été synthétisée par cette méthode, a une structure très proche de celle de la zéolite ZSM-5, mais ne contient pas d'aluminium et, par conséquent, ne contient pas non plus de cations échangeables dans le réseau. Des zéolites peuvent aussi être synthétisées à partir de substrats réactifs autres que les gels d'aluminosilicates, comme des verres volcaniques pulvérisés, ou des minéraux argileux (par exemple, la kaolinite, le métakaolin et la

montmorillonite). Il en résulte qu'une variation d'un paramètre peut modifier les pseudo-équilibres et entraîner la formation d'une nouvelle zéolithe.

VI. CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA ZEOLITHE ZSM-5

1. INTRODUCTION

Parmi les 229 structures différentes rapportées par l'IZA (*International Zeolite Association*)[90] , les zéolithes du type MFI (acronyme de Mobil type Five) ont été les plus largement étudiées. Ces zéolithes ont été synthétisées pour la première fois en 1972 [91]. Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 1000 K pour la forme aluminosilicique (la zéolithe ZSM-5) et 1300 K pour la forme purement silicique (la zéolithe Silicalite-1). La composition des zéolithes MFI répond à la formule empirique usuelle des zéolithes et s'écrit habituellement sous la forme : $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192}.mH_2O$. Les zéolithes de type MFI présentent une teneur en Al faible ($0 \leq n \leq 27$, avec une valeur typique $n \approx 3$), avec un rapport Si/Al compris entre 11 et ∞ . Les zéolithes de type MFI cristallisent dans un système orthorhombique, le groupe spatial étant P_{nma} . Sous forme calcinées, les zéolithes présentant un rapport molaire Si/Al > 70 adoptent la symétrie monoclinique tandis que les ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) fortement aluminées (Si/Al < 70) conservent la symétrie orthorhombique [92].

2. STRUCTURE DE LA ZEOLITHE DE TYPE ZSM-5

La structure de la zéolithe ZSM-5 repose sur le module génétique (5-1) qui est formé de 6 tétraèdres TO_4 (figure I – 16 - a). Ces derniers se rassemblent pour construire l'unité structurale appelée « unité pentasil ». L'empilement des unités pentasils donne des chaînes puis des feuillets (figure I - 16 - b). Les feuillets contiennent des ouvertures ceinturées d'anneaux à 10 tétraèdres (figure I - 16 - c).

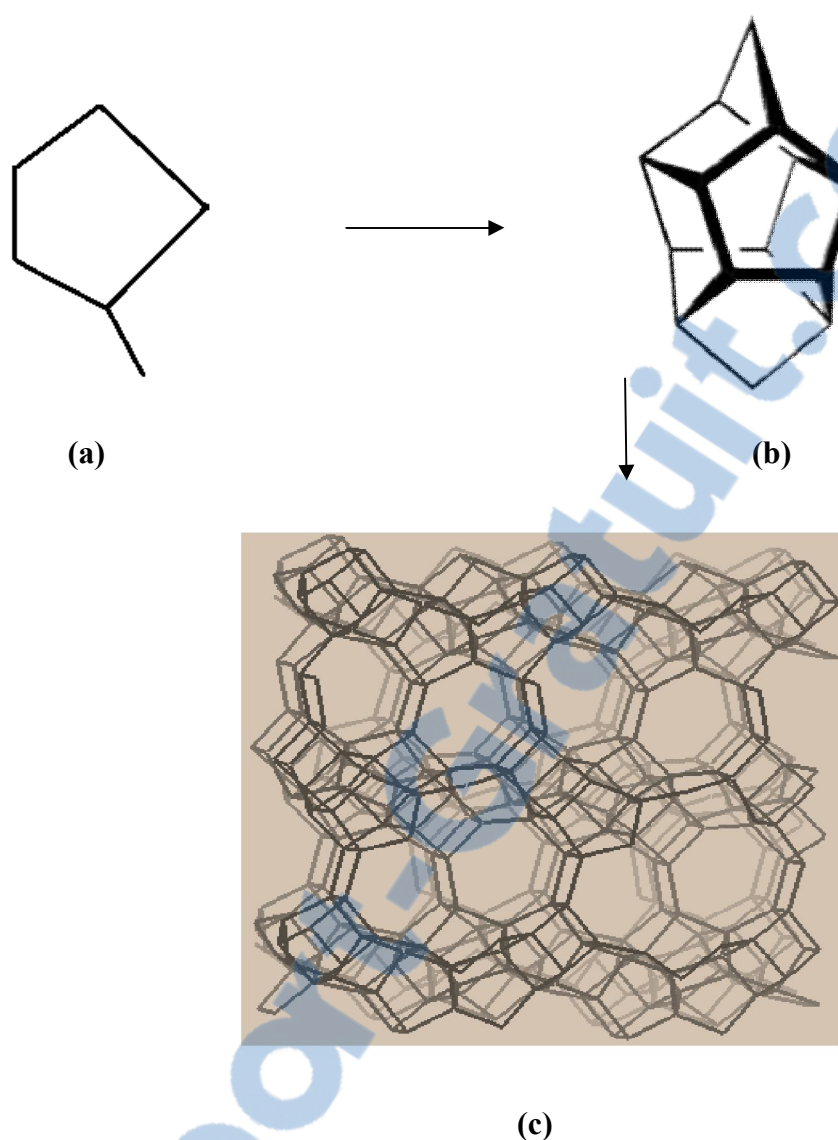


Figure I - 16 : Formation structurale de la zéolithe ZSM-5 par assemblage des modules 5-1 (a), en unité pentasils (b), puis et en feuillets pentasil (c).

La charpente cristalline ainsi obtenue peut être représentée par deux systèmes interconnectés de canaux dont les sections sont des anneaux de 10 atomes d'oxygène (Figure I - 17). Cette dernière montre un schéma des réseaux poreux et des différents sites d'adsorption [93]. Le premier réseau est constitué de canaux droits et parallèles à l'axe z , présentant une ouverture quasi circulaire de 5,4 à 5,6 Å suivant le plan [010] (sites de type I), tandis que le deuxième réseau est constitué de canaux en zigzag ou sinusoïdaux suivant le plan [100], possédant une section elliptique de dimensions (5,1 x 5,5) Å² (sites de type II).

L'intersection des deux types de canaux constitue une cavité ou cage presque sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 8 à 9 Å [94] (sites de type III).

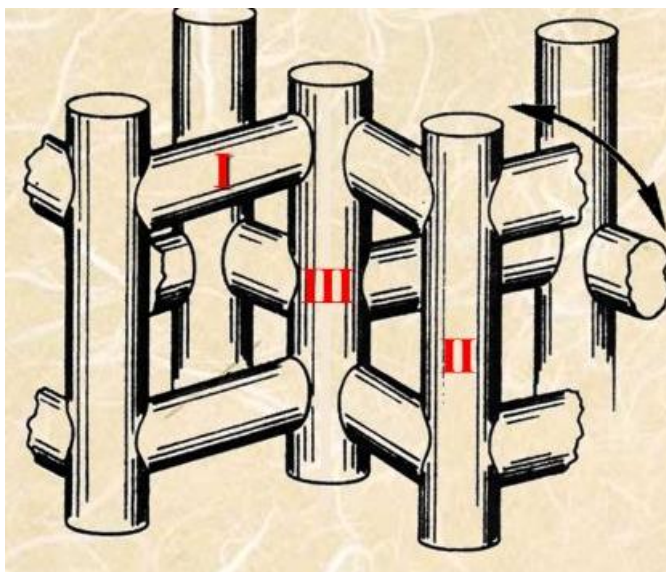


Figure I - 17 : Représentation des canaux de la zéolithe ZSM-5.

La zéolithe ZSM-5 cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace P_{nma}) [95] avec une maille élémentaire de formule globale : $Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \cdot 16 H_2O$ avec $n < 27$. Elle contient aussi 96 tétraèdres TO_4 soit 12 sites cristallographiques de multiplicité 8 chacun. Les paramètres de mailles sont [96] :

$a \approx 20,1 \text{ Å}$; $b \approx 19,9 \text{ Å}$; $c \approx 13,4 \text{ Å}$; $\beta = \gamma = 90^\circ$; $\alpha \approx 90,6^\circ$ et $V \approx 5360 \text{ Å}^3$.

Dans une étude récente [2] le mécanisme de formations de la zéolithe ZSM-5 a été étudié par dissolution des feuillets de la Na-magadiite en présence de cation tétrapropylammonium.

II- PROPRIETES DE LA ZEOLITHE ZSM-5 :

1. PROPRIETES ACIDES DE LA ZEOLITHE ZSM-5 :

L'acidité dans les zéolithes est proportionnelle aux ponts que forment les hydroxydes avec leurs environnements et aux groupements hydroxyles terminaux qui génèrent les sites de Brønsted et Lewis impliquant la création d'espèces cationique [97].

L'acidité des zéolithes croît avec le nombre de sites acides qui peuvent augmenter si on procède à un échange ionique judicieux entre le solide et le cation spécifique.

Les propriétés acides des zéolithes ont été largement étudiées, puisque la majorité des réactions catalysées par les zéolithes sont dues à leur caractère acide.

2. ECHANGE IONIQUE :

L'échange ionique est une opération importante dans les zéolithes puisqu'elle permet de modifier leurs propriétés adsorptives et catalytiques. Il peut être réalisé par plusieurs méthodes:

- Echange hydrothermal dans un solvant aqueux [98].
- Echange au contact d'un sel fondu.
- Echange au contact d'un composé gazeux [99].
- Echange par voie sèche par réaction en phase solide [100].

III- APPLICATION

Depuis la découverte de la zéolithe ZSM-5 en 1972, elle n'a pas cessé de faire l'objet de plusieurs études de synthèse [101-105]. Cet intérêt est expliqué par son vaste domaine d'application.

1. APPLICATION DE LA ZSM-5 EN CATALYSE :

La structure thermostable et rigide de la zéolithe ZSM-5 a permis son utilisation dans plusieurs réactions catalytiques. Elle a été utilisée pendant très longtemps en pétrochimie dans les réactions d'alkylations [106], de craquages [107, 108], d'hydrocraquages [109] et d'isomérisation [110] .

Par ailleurs, la ZSM-5 échangée a fait l'objet de plusieurs travaux dont nous citons quelques exemples les plus récents :

- La zéolithe ZSM-5 échangée au cuivre (Cu-ZSM-5) permet l'oxydation du méthane en méthanol avec un taux de 97% [111].
- Seung et coll [112] ont réussi la déshydroaromatisation du méthane en benzène en utilisant le Mo / H-ZSM-5 avec 5% de Mo en poids avec régénération du catalyseur.
- Gangjing et coll [113] de leur part, ont utilisé le Co / H-ZSM-5 dans la réaction d'hydrodésoxygénation catalytique de l'acide stéarique (SA). L'activité catalytique a été environ 16 fois plus élevée que le catalyseur de référence.

2. APPLICATION DE LA ZSM-5 EN ENVIRONNEMENT :

La zéolithe ZSM-5 est l'une des zéolithes les plus utilisées dans la réaction de réduction des gaz d'échappement (NOx) [114, 115] et du monoxyde de carbone [116].

D'autres travaux ont montré l'utilisation de la ZSM-5 dans le piégeage des polluants organiques et inorganique :

- Zou et coll. [117] ont utilisé la technique de l'osmose inverse avec une membrane de zéolithe ZSM-5 faiblement silicique ($\text{Si} / \text{Al} = 20$) supportée par un réseau d'acier inoxydable pour l'extraction des métaux lourds tel que : Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{3+} .

- L'étude de l'extraction des ions europium Eu (III) par la ZSM-5 [118] a montré que dans un milieu acide les ion Eu (III) sont échangés par les ions Na^+ de la structure alors qu'ils sont complexés à pH neutre ou alcalin.

- Une étude récente [119] a montré que l'utilisation des nano-particules magnétiques de type ZSM-5 / Fe_2O_3 peut être intéressante dans la micro-extraction solide du cadmium (Cd), du mercure (Hg) et du plomb (Pb) des échantillons d'urine pour analyse médicales ultérieures par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif. En effet le taux d'adsorption de ces métaux était de 87 à 100%.

- l'adsorption des polluants organiques par la zéolithe ZSM-5 simple ou composite a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [120, 121]. Hammed et coll [122] ont montré que la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène par la ZSM-5 imprégnée par une solution de sucre est de 86,70 mg / g après 60 min à pH=7. La structure des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 imprégnée par le polyéthylène Glycol permet l'adsorption du bleu de méthylène pour une capacité de 111mg / g [123].

C- POLLUTION ET ENVIRONNEMENT :**I- INTRODUCTION**

La pollution des eaux et des sols accidentelle ou volontaire par certains produits chimiques d'origine industriels (métaux lourds, phosphate, colorants, hydrocarbures, phénols ...etc) ou d'origine agricole constitue une dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle mondiale.

L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité de l'eau ne cesse de croître. Différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, entre autres l'agence de protection de l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses.

II- POLUANTS MINERAUX - METAUX LOURDS :**1. TOXICITE DES METAUX LOURDS**

Le danger des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non- dégradabilité.
- Leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

2. LE CUIVRE (CU) :

Le cuivre est utilisé dans de nombreuses industries. Parmi ces industries, les plus importantes sont : l'électrochimie (75 % de la production), les matériaux de couverture de bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

a) La toxicité du cuivre :*1/ Effet sur la santé humaine :*

Le cuivre est aussi, à doses plus élevées (4 à 6 mg / L dans l'eau potable) et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme [124].

- Effets aigus : brûlure épigastrique, nausée vomissement, diarrhée, induction d'anémie hémolytique et allergie par contact avec la peau.
- Effets chroniques : causant la maladie de Wilson (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytique et des malformations neurologiques).

La recommandation actuelle pour le cuivre dans l'eau potable, mise à jour en 1992, établit un objectif d'ordre esthétique $\leq 1,0$ mg/L pour assurer la potabilité de l'eau et pour réduire au minimum les taches sur la lessive et les accessoires de plomberie.

2/ Effet sur l'environnement :

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes de l'ordre de $10 \mu\text{g/l}$ [125], pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques [126, 127].

III- POLUANTS ORGANIQUE- LES COLORANTS :

1. INTRODUCTION

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants.

2. DEFINITION DES COLORANTS

Un colorant est une substance colorée généralement naturelle ou synthétique capable de se fixer par une liaison chimique sur un support (un matériau) et de lui communiquer une coloration durable dans des conditions appropriées. Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,...etc) (tableau I.4). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion

Tableau I-4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou -NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
et Sulphure (> C=S)	Groupes donneurs d'électrons

3. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [128].

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

4. LA TOXICITE DES COLORANTS

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [129, 130].

5. PROCEDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes des colorants perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types:

a) Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

b) Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode complexométrique,
- Echange d'ions (résine échangeuse d'ions).

c) Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Dans ce travail on a choisi d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène comme colorant sur les différents solides synthétisés à savoir : la magadiite et la ZSM-5.

IV- LE BLEU DE METHYLENE :

Le bleu de méthylène est un composé chimique aromatique hétérocyclique de masse molaire de 319,85 g/mol et de formule chimique C₁₆H₁₈ClN₃S. D'après la nomenclature IUPAC, le nom du composé chimique correspondant au bleu de méthylène est le : chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium. A température ambiante le bleu de méthylène est une poudre fine, inodore et de couleur verte foncée très soluble dans l'eau. La structure chimique de ce colorant est donnée dans la figure I - 18.

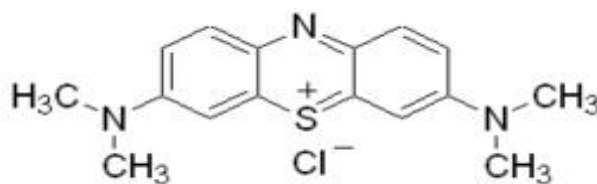


Figure I - 18: Structure chimique du bleu de méthylène.

1. UTILISATION DU BLEU DE METHYLENE :

Ce colorant est utilisé en biologie et en chimie. En effet, il est employé comme indicateur dans les réactions redox en chimie analytique. Sa présence dans des solutions aqueuses donne des colorations bleues dans un environnement oxydant, mais deviennent incolores quand elles sont exposées à un agent réducteur. Les solutions aqueuses du bleu de méthylène absorbent à des longueurs d'onde maximales de 665 nanomètres. Cette propriété est exploitée, car c'est une longueur d'onde appartenant au visible.

2. METHODES D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE :

Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer le bleu de méthylène tel que :

- *Les procédés d'oxydation avancée (POA) :*

Ce sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Ils visent la minéralisation des contaminants en anhydride carbonique, eau et éléments inorganiques. Les POA sont fondés sur le même principe de base généré par les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [131]. Ils sont caractérisés par la production des radicaux HO•[132].

Ces procédés offrent de nombreux avantages et inconvénients :

- **Avantages :**

- Simple à réaliser
- Elimination rapide des polluants
- Production in-situ des radicaux réactifs
- Ne produisent pas des déchets secondaires

- **Inconvénients :**

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuses, pour traiter des polluants très concentrés
- Ils ne sont pas favorisés pour traitement de grands volumes
- Ceux sont des procédés émergents.

- *Elimination par les boues*

La composition exacte de boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année, du type de traitement et de conditionnement pratiqués dans la station d'épuration, les boues résiduelles représentent avant tout une matière première composée de différents éléments (matière organique, éléments fertilisants « N et P....» , éléments traces organiques et agent pathogènes) .

3. ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR LES SUPPORT SOLIDES

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) par l'argile minérale est actuellement utilisée pour la détermination de sa capacité d'échange cationique [133]. Plusieurs supports solides ont été utilisés dans l'adsorption du bleu de méthylène notamment le charbon actif [134], la bentonite [133] , la magadiite [67], le nanocomposite magadiite – magnétite (Mag – Fe₃O₄) [66] et la zéolithe ZSM-5 [122].

Des travaux récents ont montrés l'efficacité de la biosorption du bleu de méthylène par des résidus de végétaux tels que l'écorce de manioc du Brésil [135] et les lichens en Côte d'Ivoire [136].

V- TECHNIQUES DE PIEGEAGE DES POLLUANTS :

1. POLLUANTS INORGANIQUES (LES METAUX) :

Les métaux peuvent être piégés par plusieurs méthodes :

- Coagulation
- Filtres à sable
- Filtration au charbon actif
- Pré chloration
- Electrodialyse
- Echangeurs d'ions
- Osmose inverse
- Extraction (liquide – liquide)
- Extraction (liquide – solide)

Nous avons donc choisi de nous orienter vers l'extraction liquide-solide pour récupérer le cuivre. Ce chapitre décrit les avantages de cette technique qui ont motivé notre choix ainsi que son principe.

2. EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Cette partie décrit les avantages de l'extraction liquide - solide ainsi que son principe.

a) Avantage :

L'extraction en phase solide est une technique adaptée à la séparation et à la concentration d'éléments. Contrairement à l'extraction liquide-liquide, la fixation de l'extractant sur ou dans le solide devrait éviter :

- L'utilisation de grandes quantités de solvants organiques et, de ce fait, les risques de pollution lors de leur stockage et de leur manipulation,
- La perte de composés organiques due à leur solubilité partielle, même très faible, dans les phases aqueuses mises en contact avec les phases organiques d'extraction,
- La récupération et le retraitement des solvants.

b) Principe et mise en œuvre :

L'extraction liquide-solide repose sur le même principe que l'extraction liquide-liquide ; cependant, les molécules qui retiennent les solutés sont immobilisées sur un solide (organique ou minéral). Le solide est généralement fonctionnalisé pour augmenter sa sélectivité vis-à-vis des éléments à séparer ainsi que sa capacité.

c) Mécanismes d'interaction soluté-support d'extraction :

Suivant la nature des composés à extraire, plusieurs types d'extractions liquide-solide sont possibles. Ils se distinguent par le mécanisme d'interactions mises en jeu.

1- Processus liés au caractère hydrophobe de la surface ou du soluté considéré :

C'est le cas des composés hydrophobes tels que les hydrocarbures qui ont tendance à maintenir le contact le plus faible possible avec l'eau et à rechercher des environnements non polaires, par exemple sur une surface hydrophobe ou dans une particule organique. On parle de liaison hydrophobe[137].

2- Adsorption : les liaisons mises en jeu sont faibles, de type dipôle-ion, dipôle-dipôle ou liaison de Van Der Waals. L'adsorbant utilisé est un support dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon actif).**3- Echange d'ions :** Il s'agit d'interactions ioniques entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté. Les ions du soluté sont échangés avec les contre-ions de la phase solide. Celle-ci est constituée d'une charpente organique ou minérale sur laquelle sont fixés des groupements fonctionnels ioniques.**4- Complexation :** Elle correspond à la formation de liaisons chimiques de coordination entre le soluté et un chélatant immobilisé au sein de la phase solide. On parle de complexation de surface dans le cas des oxydes métalliques, où les sites de surface $\equiv\text{M-OH}$ jouent le rôle de ligands vis-à-vis des ions métalliques.**5- Précipitation :** Elle est obtenue dans le cas de la sorption d'anions sur la surface des oxydes métalliques, ou également dans le cas de la sorption des cations par des hydroxydes métalliques. Elle se distingue par la formation d'une seule couche d'ions à la surface d'un oxyde.

d) Paramètres décrivant l'extraction liquide-solide :

L'extraction liquide-solide est fondée sur le partage d'un soluté entre deux phases, la phase liquide et la phase solide.



$[M]_l$ et $[M]_s$ représentent la concentration du soluté M respectivement dans la phase liquide et dans la phase solide.

Le coefficient de distribution D, exprimé en l / kg et mesuré à l'équilibre, est défini de la façon suivante :

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l} \quad \text{Equation I-1}$$

Il est caractéristique du partage de l'ion métallique entre la phase aqueuse et le solide. Il dépend à la fois de l'affinité de la surface pour le métal et de la quantité de groupements extractants ou d'échange par gramme de solide. Sa mesure est effectuée avec une quantité de métal très largement en défaut par rapport à celle des groupements extractants ou d'échange.

- Le pourcentage d'extraction de l'élément M est défini par :

$$R(\%) = \frac{n_{MS}}{n_{Maq,0}} \times 100 = \frac{n_{Maq,0} - n_{Maq}}{n_{Maq,0}} \times 100 \quad \text{Equation I-2}$$

Avec $n_{Maq,0}$: quantité d'ion métallique initialement présente en solution.

n_{Maq} : quantité d'ion métallique présente en solution à l'équilibre.

- La capacité (mole/kg) : elle correspond à la quantité maximale de métal qui peut être adsorbée par unité de masse du solide, c'est à dire à saturation. Elle est donnée par la relation :

$$C(mmole / g) = \left(\frac{n_{MS}}{m_{sat}} \right) = \frac{(n_{Maq,0} - n_{Maq})}{m_g} \quad \text{Equation I-3}$$

avec $n_{Maq,0}$: quantité d'ion métallique initialement présente en solution

n_{Maq} : quantité d'ion métallique présente en solution après saturation.

- Le temps de mise à l'équilibre : il s'agit du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de partage du métal entre les deux phases. La cinétique d'échange ou d'extraction doit être suffisamment rapide pour que ce temps ne soit pas trop long.
- La sélectivité du support est donnée par le rapport des coefficients de distribution de deux éléments considérés (M_1 et M_2). On définit ainsi le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation dans des conditions expérimentales déterminées :

$$\alpha_{12} = \frac{D_1}{D_2}$$

Equation I-4

e) Caractères et propriétés des supports d'extraction :

Beaucoup de substances chimiques de natures très différentes peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter les propriétés :

- Insolubilité.
- Stabilité.
- Grande résistance thermique et mécanique.
- Surface spécifique importante.

f) Nature des supports d'extraction :

Différents supports ont été développés pour l'extraction liquide-solide. On distingue deux grandes familles, les supports organiques et les supports minéraux.

f-1) Famille organique :

- Les résines échangeuses d'ions : ce sont des polymères organiques constitués, le plus souvent, de chaînes de polystyrène reliées par des ponts de divinylbenzène. Sur les chaînes du polymère peuvent être greffées des fonctions d'échange, comme par exemple des groupements sulfoniques $-\text{SO}_3\text{H}$ (échangeurs cationiques) ou des ammoniums quaternaires NR_4^+ (échangeurs anioniques). Ces supports possèdent la propriété d'adsorber les molécules organiques polaires de poids moléculaire moyen et sont par exemple pour cela utilisés en toxicologie pour isoler les molécules médicamenteuses des milieux biologiques.
- Les résines chélatantes : dans ce cas, des groupements fonctionnels capables de former des chélates avec les ions métalliques sont fixés à l'intérieur de la résine. Elles constituent le groupe de résines le plus utilisé pour la préconcentration et la séparation des ions des métaux lourds.

f-2) Famille minérale :

- Le gel de silice obtenue par précipitation acide de silicates métalliques a été utilisé dans l'extraction des traces de métaux lourds [138].
- L'alumine est aussi très utilisé [139, 140], il est obtenu par précipitation des sels d'aluminium par les bases fortes.
- Plusieurs supports à base de silice fonctionnalisés par des agents complexant et présentant de grandes surfaces spécifiques ont été utilisés pour l'adsorption de divers métaux en traces :

- Les argiles naturelles [12, 141, 142].
- Les argiles synthétiques (magadiite [143, 144])
- Les matériaux microporeux (les zéolithes[145])
- Les matériaux mésoporeux (MCM-41) [146].

3. POLLUANTS ORGANIQUE : ADSORPTION

a) Introduction :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. (figure I - 19)

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption.

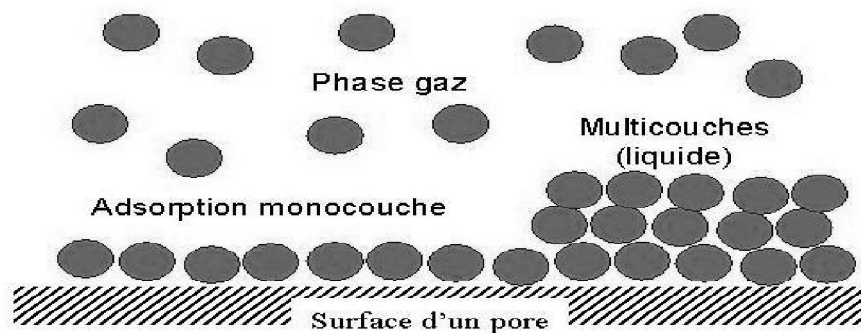


Figure I - 19 : Phénomène d'adsorption

Pour comprendre le phénomène ou le processus d'adsorption souvent on applique les modèles d'isothermes connues pour pouvoir comparer et tirer des conclusions.

b) Type d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

b-1) Adsorption physique :

Elle est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la liaison adsorbat-adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne

requit que des énergies de l'ordre 10 Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l'abaissement de température.

b-2) Adsorption chimique :

Ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalentes ou ioniques semblables aux liaisons chimiques. L'énergie du processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température.

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau I – 5.

Tableau I - 5 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

4. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR L'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment:

- ✓ **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique.
- ✓ **Nature de l'adsorbat:** moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- ✓ **pH :** ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.
- ✓ **Température:** l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique.

VI- MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION

Pour examiner le processus d'adsorption des solutés tels que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra-particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [146].

5. MODELE CINETIQUE DU PSEUDO-PREMIER ORDRE

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est formulé par l'équation de Lagergren sous forme [147].

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Qt) \quad \text{Equation I- 5}$$

Après intégration et application des conditions aux limites ($t = 0, Q = 0$) et ($t = t, Q = Qt$), l'équation devient :

$$\log(Q_e - Qt) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Equation I- 6}$$

Qt : quantité du soluté adsorbé (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e : quantité du soluté adsorbé (mg/g) à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Le tracé de $\log(Q_e - Qt) = f(t)$ donne une droite linéaire de pente ($-k_1/2,303$) et d'ordonnée à l'origine $\log Q_e$, permettant de déduire Q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par :

$$\frac{1}{Qt} = \frac{k_1}{Q_e} * \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Equation I- 7}$$

En traçant $1/Qt$ en fonction de $1/t$, on calcule les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

6. MODELE CINETIQUE DU PSEUDO-SECOND ORDRE

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Qt)^2 \quad \text{Equation I- 8}$$

Après intégration suivie de linéarisation, l'équation devient sous forme :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Equation I- 9}$$

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/mg⁻¹, mn⁻¹).

Le tracé de la courbe $\frac{1}{Q_t} = f(t)$ donne une droite de pente ($1/Q_e$) et d'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{k_2 Q_e^2}.$$

Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation Q_e ,

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport $\frac{Q_t}{t}$ tend vers zéro :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad \text{Equation I- 10}$$

Où h est la vitesse de sorption initial exprimée en mg/ g, mn.

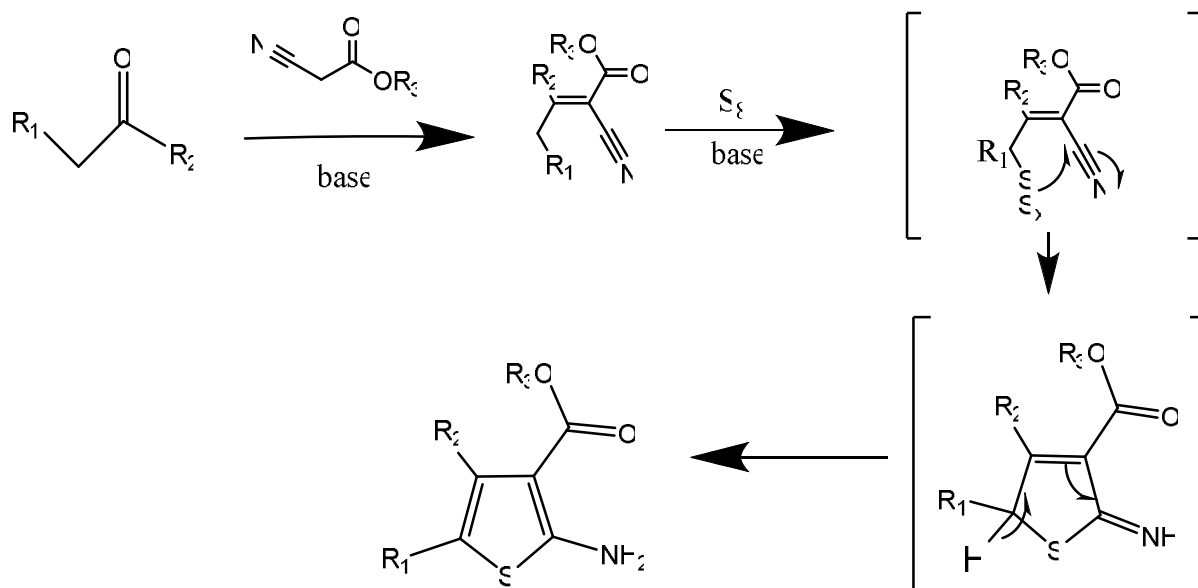
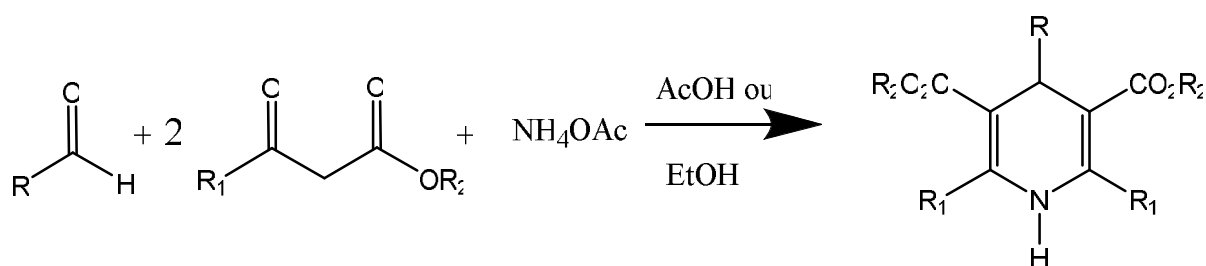
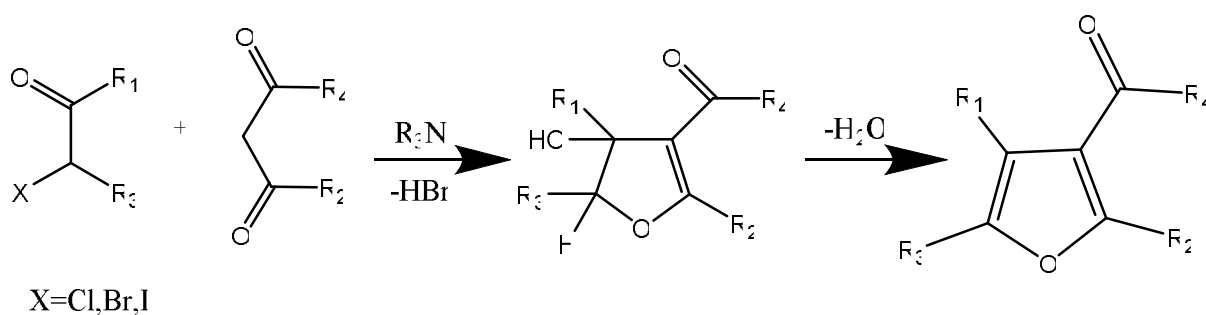
E- APPLICATION CATALYTIQUE - REACTION DE KNOEVENAGEL**1. PRINCIPE :**

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utilisée en chimie organique pour la synthèse des doubles liaisons $C = C$. Elle est généralement catalysée par des bases organiques faibles telles que la pipéridine et la pyridine dans des réactions homogènes, la réaction est favorisée par l'élimination de molécules d'eau permettant ainsi l'obtention de composés carbonyle α , β -insaturés avec de nombreuses applications dans la synthèse de produits chimiques [148] ainsi que des composés hétérocycliques d'importance biologique [149].

Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la condensation catalysée par le diéthylamine du malonate diéthylique avec du formaldéhyde en isolant le tetraethyl propane-1,1,3,3-tetracarboxylate. Deux ans plus tard, il a effectué la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétoacétate d'éthyle utilisant la pipéridine comme catalyseur, il a obtenu l'acetoacetate éthylique de benzylidene comme produit final avec de bons rendements [150].

2. REACTIFS UTILISES :

On peut effectuer cette réaction dans des conditions simples par la réaction d'un aldéhyde (les cétones peuvent également être utilisées, mais réagissent beaucoup plus lentement) avec un composé de méthylène actif dans l'acide acétique comme solvant (on peut utiliser d'autres solvants comme le DMF ou bien le H_2O) [151]. Les composés qui contiennent un méthylène actif doivent contenir deux groupes attracteurs d'électrons, et les exemples typiques incluent les esters et acides maloniques, malononitrile, et acétyl acétone. Les deux groupes attracteurs peuvent également être différent comme les esters acétylacétiques et le cyano acide acétique [152, 153]. Synthétiquement, la réaction de Knoevenagel est très utile, la synthèse de Hantzsch de la pyridine, la réaction de Gewald et la synthèse de Feist-Bénary furane sont des exemples de réactions qui contiennent une étape de réaction de Knoevenagel [152]. La réaction peut être suivie par CCM, RMN¹H et ¹³C.

**Schéma1** : Mécanisme de la réaction de Gewald.**Schéma2** : La synthèse de Hantzsch pyridine.**Schéma3** : Synthèse de Feist-Benary.

3. CATALYSEURS UTILISES :

Conventionnellement, la réaction de Knoevenagel est catalysée par des bases faibles telles que les amines primaires, secondaires et tertiaires sous des conditions homogènes, ce qui pourrait nécessiter plus de 40 % (en mole) de catalyseur avec la difficulté de récupération et de recyclage [154]. Elle peut être catalysée non seulement par des bases, mais

également par des acides (acides de Lewis), ou des catalyseurs contenant les deux emplacements acido-basique [150, 153].

L'utilisation des catalyseurs solides a permis une simplification de la séparation et la purification des produits de ces réactions. Au cours des dernières années, divers catalyseurs sur support solide ont été appliqués à cette réaction tel que la montmorillonite [155, 156], l'hydrogel de chitosan [157], les titanosilicates mésoporeux [158], MCM-41 [159, 160], zéolithes échangées avec des cations alkylammonium [161], les MOF [162], la kenyaite et la magadiite [163].

Référence :

1. Benosman, A., et al., *La diffraction des rayons X : Une méthode intéressante pour la caractérisation de composés du ciment anhydre, argile naturelle et des mélanges ciment anhydre /argile naturelle*. Journal of Science & Technology - Communication Science & Technology (1112-5187), 2006. **4**: p. 23-30.
2. Cui, M., et al., *Mechanistic study on the synthesis of ZSM-5 from a layered silicate magadiite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **265**: p. 63-69.
3. Liebau, F., *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification* 2012: Springer Science & Business Media.
4. Grim, R.E., *Clay mineralogy* 1953: McGraw-Hill Book Company, Inc; New York; Toronto; London.
5. Brown, G. and G.W. Brindley, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Vol. 5. 1980: Mineralogical Society London.
6. Caillère, S. and S. Hénin, *Clay minerals. I. Structure and physicochemical properties* 1982: Masson.
7. Tessier, D., *Rôle de l'eau sur les propriétés physiques des sols*. Science et changements planétaires/Sécheresse, 1994. **5**(3): p. 143-150.
8. Hendricks, S.B., *Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays*. The Journal of Geology, 1942. **50**(3): p. 276-290.
9. Bish, D. and R. Von Dreele, *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite*. Clays and Clay Minerals, 1989. **37**(4): p. 289-296.
10. Tahir, S.S. and N. Rauf, *Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay*. Journal of Environmental Management, 2004. **73**(4): p. 285-292.
11. Veli, S. and B. Alyüz, *Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **149**(1): p. 226-233.
12. Bouazza, D., et al., *Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction*. Applied Clay Science, 2018. **151**: p. 118-123.
13. Karim, A., et al., *Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2010. **23**(4): p. 375-388.
14. Deghfel, N., et al., *Étude comparative de l'adsorption d'un colorant de cuve sur différents adsorbants à base d'un matériau inorganique la Bentonite et l'argile de la région de M'sila*. Matériaux et Techniques, 2018. **105**(4).
15. Amrhar, O., H. Nassali, and M.S. Elyoubi, *Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay*. Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 2015. **84**: p. 116-130.
16. Mouni, L., et al., *Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies*. Applied Clay Science, 2018. **153**: p. 38-45.

17. Eugster, H.P., *Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert*. Science, 1967. **157**(3793): p. 1177-1180.
18. Riecker, R.E. and T.P. Rooney, *Water-induced weakening of hornblende and amphibolite*. Nature, 1969. **224**(5226): p. 1299.
19. Surdam, R.C., H.P. Eugster, and R.H. Mariner, *Magadi-type chert in Jurassic and Eocene to Pleistocene rocks, Wyoming*. Geological Society of America Bulletin, 1972. **83**(8): p. 2261-2266.
20. Eugster, H.P., *Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1969. **22**(1): p. 1-31.
21. Sheppard, R., A. Gude, and R. Hay, *Makatite, a new hydrous sodium silicate mineral from lake-Magadi, Kenya*. American Mineralogist, 1970. **55**(3-4): p. 358-&.
22. Johan, Z., et al., *La krutaïte, CuSe₂, un nouveau minéral du groupe de la pyrite*. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr, 1972. **95**: p. 475-481.
23. Annehed, H., L. Fälth, and F. Lincoln, *Crystal structure of synthetic makatite Na₂Si₄O₈ (OH) 2· 4H₂O*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1982. **159**(1-4): p. 203-210.
24. Schwieger, W., 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, 1985. **22**(5): p. 639-650.
25. Pinnavaia, T.J., I.D. Johnson, and M. Lipsicas, *A ²⁹Si MAS NMR study of tetrahedral site distributions in the layered silicic acid H⁺-magadiite (H₂Si₁₄O₂₉· nH₂O) and in Na⁺-magadiite (Na₂Si₁₄O₂₉· nH₂O)*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. **63**(1): p. 118-121.
26. Brandt, A., W. Schwieger, and K.H. BERGK, *A New Model Structure of Sheet Sodium (Na) Silicate Hydrates (Na-SH): Theoretical View Based on Known X-Ray and NMR-Measurements*. ChemInform, 1988. **19**(31).
27. Almond, G.G., R.K. Harris, and K.R. Franklin, *A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(4): p. 681-687.
28. Lagaly, G. and K. Beneke, *Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives*. American Mineralogist, 1975. **60**: p. 642-649.
29. Fletcher, R.A. and D.M. Bibby, *Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions*. Clays and Clay Minerals, 1987. **35**(4): p. 318-320.
30. Crone, I.A., K.R. Franklin, and P. Graham, *A new route for the preparation of hydrated alkali-metal silicates*. Journal of Materials Chemistry, 1995. **5**(11): p. 2007-2011.
31. Van der Gaag, F., J. Jansen, and H. Van Bekkum, *Template variation in the synthesis of zeolite ZSM-5*. Applied catalysis, 1985. **17**(2): p. 261-271.
32. Pál-Borbély, G., et al., *Recrystallization of magadiite varieties isomorphically substituted with aluminum to MFI and MEL zeolites*. Microporous Materials, 1997. **11**(1-2): p. 45-51.
33. Zhao, J., et al., *Synthesis and characterization of Mn-Silicalite-1 by the hydrothermal conversion of Mn-magadiite under the neutral condition and its catalytic performance*

- on selective oxidation of styrene*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **268**: p. 16-24.
34. McAtee Jr, J., R. House, and H. Eugster, *Magadiite from trinity county, California*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1968. **53**(11-12): p. 2061-2069.
35. Brindley, G., *Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1969. **54**(11-12): p. 1583-1591.
36. Ozawa, K., et al., *Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(7): p. 2665-2669.
37. Garces, J.M., et al., *Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite-and pentasil-group zeolites*. Clays and Clay Minerals, 1988. **36**(5): p. 409-418.
38. Kosuge, K. and A. Tsunashima, *Dispersion of H⁻ Magadiite and H⁻ Kenyaite Particles by Ion Exchange of H⁺ with Alkali Ions*. Langmuir, 1996. **12**(5): p. 1124-1126.
39. Auerbach, S.M., K.A. Carrado, and P.K. Dutta, *Handbook of layered materials* 2004: CRC Press.
40. Ma, Y.-L., et al., *Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(2): p. 283-288.
41. Osinaga, P.W., et al., *Zinc sulfate addition to glass-ionomer-based cements: influence on physical and antibacterial properties, zinc and fluoride release*. Dental Materials, 2003. **19**(3): p. 212-217.
42. Sayari, A., *Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications*, in *Studies in surface science and catalysis* 1996, Elsevier. p. 1-46.
43. Benkhatou, S., et al., *Lead(II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(20): p. 9383-9395.
44. Jacobson, A.J. and M.S. Whittingham, *Intercalation chemistry* 1982, New York: Academic Press.
45. Lagaly, G. and K. Beneke, *Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds*. Colloid and Polymer Science, 1991. **269**(12): p. 1198-1211.
46. Kooli, F., et al., *Application of organo-magadiites for the removal of eosin dye from aqueous solutions: Thermal treatment and regeneration*. Molecules, 2018. **23**(9): p. 2280.
47. Ruiz-Hitzky, E. and J. Rojo, *Intracrystalline grafting on layer silicic acids*. Nature, 1980. **287**(5777): p. 28.
48. Ruiz-Hitzky, E., J. Rojo, and G. Lagaly, *Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces*. Colloid and Polymer Science, 1985. **263**(12): p. 1025-1030.
49. Yanagisawa, T., K. Kuroda, and C. Kato, *Organic derivatives of layered polysilicates. II. Reaction of magadiite and kenyaite with diphenylmethylchlorosilane*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1988. **61**(10): p. 3743-3745.

50. Zougagh, N., *Modifications de minéraux de type smectites et d'un polysilicate lamellaire*, 2006, University of Ottawa (Canada).
51. Wong, S.T. and S. Cheng, *Preparation and characterization of pillared magadiite*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(6): p. 770-777.
52. Fujita, I., K. Kuroda, and M. Ogawa, *Synthesis of Interlamellar Silylated Derivatives of Magadiite and the Adsorption Behavior for Aliphatic Alcohols*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(16): p. 3134-3141.
53. Royer, B., et al., *A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1): p. 366-374.
54. Kikuta, K., K. Ohta, and K. Takagi, *Synthesis of Transparent Magadiite–Silica Hybrid Monoliths*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(7): p. 3123-3127.
55. Ogawa, M., S. Okutomo, and K. Kuroda, *Control of Interlayer Microstructures of a Layered Silicate by Surface Modification with Organochlorosilanes*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(29): p. 7361-7362.
56. Miyamoto, N., et al., *Intercalation of a cationic cyanine dye into the layer silicate magadiite*. Applied Clay Science, 2001. **19**(1): p. 39-46.
57. Isoda, K., K. Kuroda, and M. Ogawa, *Interlamellar Grafting of γ -Methacryloxypropylsilyl Groups on Magadiite and Copolymerization with Methyl Methacrylate*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(6): p. 1702-1707.
58. Park, K.-W., et al., *Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **121**(1): p. 219-225.
59. Kooli, F., et al., *Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5): p. 926-931.
60. Guerra, D.L., et al., *Adsorption of arsenic (III) into modified lamellar Na-magadiite in aqueous medium—Thermodynamic of adsorption process*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(12): p. 3374-3379.
61. Guerra, D.L., et al., *Kinetic and thermodynamic uranyl (II) adsorption process into modified Na-Magadiite and Na-Kanemite*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2): p. 1550-1555.
62. Jeong, S.-Y. and J.-M. Lee, *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by adsorption on magadiite*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 1998. **19**(2): p. 218-222.
63. Ding, H., et al., *Nanosheet-based Magadiite: A Controllable Two-dimensional Trap for Selective Capture of Heavy Metals*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(28): p. 13624-13632.
64. Attar, K., et al., *Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(4): p. 5351-5360.
65. Attar, K., et al., *Sorption and desorption studies of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by a new composite based on alginate and magadiite materials*. Polymers, 2019. **11**(2): p. 340.

66. Ge, M., et al., *Preparation and Characterization of Magadiite–Magnetite Nanocomposite with Its Sorption Performance Analyses on Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions*. Polymers, 2019. **11**(4): p. 607.
67. Royer, B., et al., *Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies*. Separation Science and Technology, 2009. **45**(1): p. 129-141.
68. Ge, M., et al., *Adsorptive characterization of a pure magadiite and an organic modified magadiite on removal of methylene blue from related aqueous solution*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **217**: p. 533-540.
69. Ide, Y., et al., *Effective and selective bisphenol A synthesis on a layered silicate with spatially arranged sulfonic acid*. ACS applied materials & interfaces, 2012. **4**(4): p. 2186-2191.
70. Bi, Y., *Préparation de supports acides de haute surface spécifique par délamination de l'Al-magadiite: application comme supports de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage*, 2010, Paris 6.
71. Moura, H.M., et al., *2D-aluminum-modified solids as simultaneous support and cocatalyst for in situ polymerizations of olefins*. Journal of Catalysis, 2018. **362**: p. 129-145.
72. Paz, G.L., E.C. Munsignatti, and H.O. Pastore, *Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **422**: p. 43-50.
73. Poosimma, P., et al., *Control of the optical properties of cadmium selenide nanoparticles using magadiite*. Dalton Transactions, 2018. **47**: p. 807-813.
74. Wang, Q., et al., *Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. **244**: p. 264-277.
75. Mokhtar, A., et al., *Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by Cu²⁺ and Zn²⁺ for antibacterial behavior*. Journal of Porous Materials, 2017. **24**(6): p. 1627-1636.
76. Mokhtar, A., et al., *Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1171**: p. 190-195.
77. Cronstedt, A., *Om en obekant bärg art, som kallas Zeolites (englische Übersetzung: On an Unknown Mineral-Species called Zeolites)*. Akad. Handl. Stockholm, 1756. **18**: p. 120-123.
78. Breck, D., *Crystalline molecular sieves*, 1964, ACS Publications.
79. Guth, J.-L. and H. Kessler, *Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silica-based materials*, in *Catalysis and Zeolites* 1999, Springer. p. 1-52.
80. Hellali, T., et al., *Nouveaux Matériaux hybrides organiques–inorganiques obtenus par action du tétraethoxysilane avec des molécules hétérocycliques bi-fonctionnelles*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2016. **191**(8): p. 1092-1100.
81. Fechete, I., et al., *Caractérisation physico-chimique de la zéolithe Fe-MCM-22*. Scientific Study & Research, 2006. **7**(1): p. 121-130.

82. Caullet, P., et al., *Contribution à l'étude du mécanisme de formation des zéolithes. V. Cristallisation de zéolithes à partir de solutions d'aluminosilicates caractérisées par un rapport Si/Al égal à 1*. Bull. Soc. Chim. Fr, 1981. **253**: p. 7-8.
83. Flanigen, E., et al., *Characteristics of synthetic emeralds*. American Mineralogist, 1967. **52**(5-6): p. 744-&.
84. Jansen, J., *Synthesis of zeolites*. Studies in Surface Science and Catalysis (Introduction to Zeolite Science and Practice), 1991. **58**: p. 77-136.
85. Di Renzo, F., *Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size*. Catalysis Today, 1998. **41**(1-3): p. 37-40.
86. Nagy, J.B., et al., *Characterization of crystalline and amorphous phases during the synthesis of (TPA, M)-ZSM-5 zeolites (M= Li, Na, K)*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1989. **85**(9): p. 2749-2769.
87. Jacobs, P., et al., *Introduction to zeolite science and practice*. Vol. 137. 2001: Elsevier.
88. Feijen, E.J., J.A. Martens, and P.A. Jacobs, *Zeolites and their mechanism of synthesis*, in *Studies in Surface Science and Catalysis* 1994, Elsevier. p. 3-21.
89. Persson, A., et al., *The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1*. Zeolites, 1994. **14**(7): p. 557-567.
90. Mortier, W.J., *Compilation of extra framework sites in zeolites* 1982: Butterworth Scientific Limited on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association.
91. Argauer, R.J. and G.R. Landolt, *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*, 1972, Google Patents.
92. Barrer, R. and P. Denny, 201. *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1961: p. 971-982.
93. Lermer, H., et al., *Synthesis and structure refinement of ZSM—5 single crystals*. Zeolites, 1985. **5**(3): p. 131-134.
94. Delprato, F., et al., *Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates*. Zeolites, 1990. **10**(6): p. 546-552.
95. Weidenthaler, C., R.X. Fischer, and R.D. Shannon, *Pitfalls in the powder diffraction analysis of zeolites ZSM-5 and ZSM-8*. Powder Diffraction, 1994. **9**(3): p. 204-212.
96. Mentzen, B. and F. Vigne-Maeder, *Caracterisation et localisation de la molecule de para-xylene dans une zeolithe pentasil: Cas des complexes formes par deux boralites avec le para-xylene*. Materials research bulletin, 1987. **22**(3): p. 309-321.
97. Hunger, M., D. Freude, and H. Pfeifer, *Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of water molecules adsorbed on Brønsted-and Lewis-acid sites in zeolites and amorphous silica—aluminas*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(4): p. 657-662.
98. Barrer, R. and J. Cole, *Chemistry of soil minerals. Part VI. Salt entrainment by sodalite and cancrinite during their synthesis*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970: p. 1516-1523.

99. Barrer, R., *Intracrystalline diffusion*, 1971, ACS Publications.
100. Hölderich, W., et al., *Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994*. Vol. 84. 1994: Elsevier.
101. Grose, R.W. and E.M. Flanigen, *Crystalline silica*, 1977, Google Patents.
102. Derouane, E.G., et al., *Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I. physico-chemical properties of precursors and intermediates*. Applied catalysis, 1981. **1**(3-4): p. 201-224.
103. Bodart, P., et al., *Factors governing the synthesis of zeolites from silicoaluminate hydrogels: a comparative study of the crystallization mechanisms of zeolites Y, mordenite and ZSM-5*. Journal de chimie physique, 1986. **83**: p. 777-790.
104. Gomes, E.S., et al., *ZSM-5 synthesis by the assistance of biomass and biomass-derivate compounds*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **263**: p. 251-256.
105. Liu, Y., et al., *Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay*. Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **280**: p. 324-330.
106. Young, L., S. Butter, and W. Kaeding, *Shape selective reactions with zeolite catalysts: III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts*. Journal of Catalysis, 1982. **76**(2): p. 418-432.
107. Abbot, J. and B. Wojciechowski, *The Mechanism of Catalytic Cracking of n-alkenes on ZSM-5 Zeolite*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985. **63**(3): p. 462-469.
108. Lima, D.S. and O.W. Perez-Lopez, *Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5*. Renewable Energy, 2019. **136**: p. 828-836.
109. Orkin, B., *Lube oil hydrocracking with zsm-5 zeolite*, M.O. Corp, Editor 1973: United States.
110. Sie, S., et al., *Development and industrial performance of a zeolite-based xylene isomerization catalyst*. Erdöl, Erdgas, Kohle, 1996. **112**(11): p. 463-466.
111. Armstrong, R.D., et al., *The Role of Copper Speciation in the Low Temperature Oxidative Upgrading of Short Chain Alkanes over Cu/ZSM-5 Catalysts*. ChemPhysChem, 2018. **19**(4): p. 469-478.
112. Han, S.J., et al., *Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts: a detailed analysis of the reaction-regeneration cycle*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018.
113. Wu, G., et al., *Construction of Bifunctional Co/H-ZSM-5 Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to Diesel-Range Alkanes*. ChemSusChem, 2018.
114. Brendle, E., *Etudes électrochimiques et spectroélectrochimiques FTIR in situ sur électrodes modifiées aux zéolithes échangées au cuivre: application à l'étude du mécanisme de décomposition des NOx*, 1999, Mulhouse.
115. Gonzalez, D.L., et al. *Nouveaux catalyseurs zéolitiques pour la réduction catalytique sélective des NOx par le CH4*. in GECAT 2017. 2017.

116. Kustov, L., et al., *Adsorption of carbon monoxide on ZSM-5 zeolites: infrared spectroscopic study and quantum-chemical calculations*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(20): p. 5247-5251.
117. Zou, X., et al., *Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **124**(1-3): p. 70-75.
118. Shao, D., et al., *Removal of Eu (III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **123**(1-3): p. 1-9.
119. Baile, P., et al., *A modified ZSM-5 zeolite/Fe₂O₃ composite as a sorbent for magnetic dispersive solid-phase microextraction of cadmium, mercury and lead from urine samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018. **33**(5): p. 856-866.
120. Maaza, L., *Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée*, 2017, Université de Mascara.
121. Sobrinho, R.A.L., et al., *Ordered micro-mesoporous carbon from palm oil cooking waste via nanocasting in HZSM-5/SBA-15 composite: preparation and adsorption studies*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **362**(53-61).
122. Hammed, A.K., et al., *Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(3): p. 2607-2616.
123. Kariminezhad, H., M. Habibi, and N. Mirzababayi, *Nanosized ZSM-5 will improve photodynamic therapy using Methylene blue*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015. **148**: p. 107-112.
124. Plumlee, G.S., S.A. Morman, and T.L. Ziegler, *The toxicological geochemistry of earth materials: an overview of processes and the interdisciplinary methods used to understand them*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006. **64**(1): p. 5-57.
125. Davis, J.A. and J.O. Leckie, *Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides*. Environmental Science & Technology, 1978. **12**(12): p. 1309-1315.
126. Fergusson, J.E., *Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects* 1990: Pergamon.
127. Alloway, B. and D.C. Ayres, *Chemical principles of environmental pollution* 1997: CRC press.
128. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
129. Guilliermond, A., *Sur la toxicité des colorants vitaux*. C. r. Soc. Biol. Paris, 1930. **104**: p. 468.
130. Cardon, D., *Le monde des teintures naturelles* 2003: Belin Paris.
131. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.

132. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, 2008, Université de Marne la Vallée.
133. Boukerroui, A. and M.-S. Ouali. *Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique*. in *Annales de chimie Science des matériaux*. 2000. Elsevier.
134. Houas, A., et al., *Étude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1999. **96**(3): p. 479-486.
135. Rubio, A., et al., *Removal of Methylene Blue Using Cassava Bark Residue*. Chemical Engineering Transactions, 2018. **65**: p. 751-756.
136. Dobi-Brice, K.K., et al., *Biosorption du Bleu de Méthylène et de l'Orange II sur le Lichen Parmotrema Dilatatum Désactivé*. European Journal of Scientific Research, 2018. **149**(4): p. 473-482.
137. Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des Milieux Aquatiques* Dunod, 2000, Paris.
138. Matoso, E., L. Kubota, and S. Cadore, *Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2003. **60**(6): p. 1105-1111.
139. Matjie, R., J. Bunt, and J. Van Heerden, *Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal*. Minerals Engineering, 2005. **18**(3): p. 299-310.
140. Ghaedi, M., et al., *Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 1441-1448.
141. Bouazza, D., et al., *Preparation of montmorillonite clays containing DTMPPA for Zinc extraction*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5-6): p. 1032-1036.
142. Miloudi, H., et al., *Acyloxazolone-impregnated Si-MCM-41 mesoporous materials as promising liquid-solid extractants of metals*. Materials research bulletin, 2007. **42**(4): p. 769-775.
143. Boudahri, M., et al., *Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal*. Research on Chemical Intermediates, 2018. **44**(10): p. 6105-6117.
144. Benkhatou, S., et al., *Lead (II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(20): p. 9383-9395.
145. Sprynskyy, M., *Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2-3): p. 1377-1383.
146. Huber, M. and J. Oudar, *Modèles de haute symétrie pour l'étude structurale des composés d'adsorption*. Surface Science, 1975. **47**(2): p. 605-621.

147. Lagergren, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar, 1898. **24**: p. 1-39.
148. Freeman, F., *Properties and reactions of ylidenemalononitriles*. Chemical Reviews, 1980. **80**(4): p. 329-350.
149. Tietze, L.F., A. Steinmetz, and F. Balkenhohl, *Solid-phase synthesis of polymer-bound β -ketoesters and their application in the synthesis of structurally diverse pyrazolones*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1997. **7**(10): p. 1303-1306.
150. Postole, G., et al., *Knoevenagel condensation reaction over acid–base bifunctional nanocrystalline $CeZr1-xO2$ solid solutions*. Journal of Catalysis, 2010. **269**(1): p. 110-121.
151. Majumdar, K., A. Taher, and K. Ray, *Domino-Knoevenagel-hetero-Diels–Alder reactions: an efficient one-step synthesis of indole-annulated thiopyranobenzopyran derivatives*. Tetrahedron Letters, 2009. **50**(27): p. 3889-3891.
152. Sanchez Duque, M.d.M., et al., *In Synthesis of Heterocycles via Multicomponent Reactions I. Top*. Heterocycl. Chem, 2010. **23**: p. 227-277.
153. Feroci, M., et al., *The Knoevenagel reaction in electrochemically activated solvents*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(5): p. 2346-2354.
154. Valkenberg, M. and W. Hölderich, *Immobilisation of ionic liquids on solid supports*. Green Chemistry, 2002. **4**(2): p. 88-93.
155. Zonouz, A., I. Eskandari, and B. Notash, *An efficient and green procedure for the synthesis of highly substituted polyhydronaphthalene derivatives via a one-pot, multi-component reaction in aqueous media*. Current Chemistry Letters, 2015. **4**(3): p. 85-92.
156. Suzana, K.A., et al., *Sintesis Khalkon dan Derivatnya Menurut Reaksi Kondensasi Claisen Schmidt dengan Iradiasi Gelombang Mikro*. Jurnal Farmasi dan Ilmu Kefarmasian Indonesia, 2014. **1**(1).
157. Reddy, K.R., et al., *Chitosan hydrogel: A green and recyclable biopolymer catalyst for aldol and Knoevenagel reactions*. New Journal of Chemistry, 2006. **30**(11): p. 1549-1552.
158. Karmakar, B., B. Chowdhury, and J. Banerji, *Mesoporous titanasilicate Ti-TUD-1 catalyzed Knoevenagel reaction: an efficient green synthesis of trisubstituted electrophilic olefins*. Catalysis Communications, 2010. **11**(7): p. 601-605.
159. Shang, F., et al., *Direct synthesis of acid–base bifunctional mesoporous MCM-41 silica and its catalytic reactivity in deacetalization–Knoevenagel reactions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **134**(1-3): p. 44-50.
160. Martins, L., et al., *Preparation of different basic Si–MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen–Schmidt condensation reactions*. Journal of Catalysis, 2010. **271**(2): p. 220-227.
161. Martins, L., et al., *Basic catalyzed Knoevenagel condensation by FAU zeolites exchanged with alkylammonium cations*. Catalysis Today, 2008. **133**: p. 706-710.
162. Neogi, S., M.K. Sharma, and P.K. Bharadwaj, *Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing coordinatively unsaturated Zn (II) centers*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **299**(1-2): p. 1-4.

163. Oliveira, M.E., et al., *Catalytic performance of kenyaite and magadiite lamellar silicates for the production of α , β -unsaturated esters*. Chemical Engineering Journal, 2015. **263**: p. 257-267.

Rapport-Gratuit.com

I. INTRODUCTION

Différentes méthodes physico-chimiques peuvent être utilisées pour étudier et caractériser les polysilicates lamellaires (argiles ou magadiite) ou les aluminosilicates cristallins (zéolithes). La diffractométrie des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse thermique, la mesure des surfaces par adsorption d'azote, la mesure de la capacité d'échange cationique, sont les techniques les plus utilisées. Dans ce chapitre on donne les protocoles de synthèses de la magadiite et de la zéolithe ZSM-5 suivit d'un aperçu sur les différentes méthodes d'analyses utilisées dans notre travail pour caractériser nos matériaux.

II. SYNTHESE DE LA MAGADIITE ET DE LA MAGADIITE IMPREGNEE.

1. PRODUITS UTILISES:

Les produits utilisés pour la synthèse de la magadiite sont :

- Ludox HS-40 de composition: 40% SiO_2 - 60% H_2O fourni par 'Aldrich'.
- Pastille de NaOH de pureté supérieure à 98% fourni par 'Sigma Aldrich'.
- Eau déminéralisée (H_2O).

2. SYNTHESE DE LA NA-MAGADIITE

La Na-magadiite (Na - mag) a été préparé, selon le protocole donné dans la figure II-1. On ajoute goutte à goutte un gel de silice sur une solution d'hydroxyde de sodium dissout dans de l'eau désionisée comme décrit par Okutomo et coll [1] avec le rapport molaire : **SiO_2 : NaOH : H_2O = 9 : 3: 162**. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est transféré dans un réacteur cylindrique en acier avec un revêtement en téflon scellé. Le mélange est porté à la température de cristallisation de 150°C pendant 48 heures puis filtrée. Le solide récupéré est lavé soigneusement avec de l'eau distillée (pH = 11) puis séché à 70 °C pendant 12 heures.

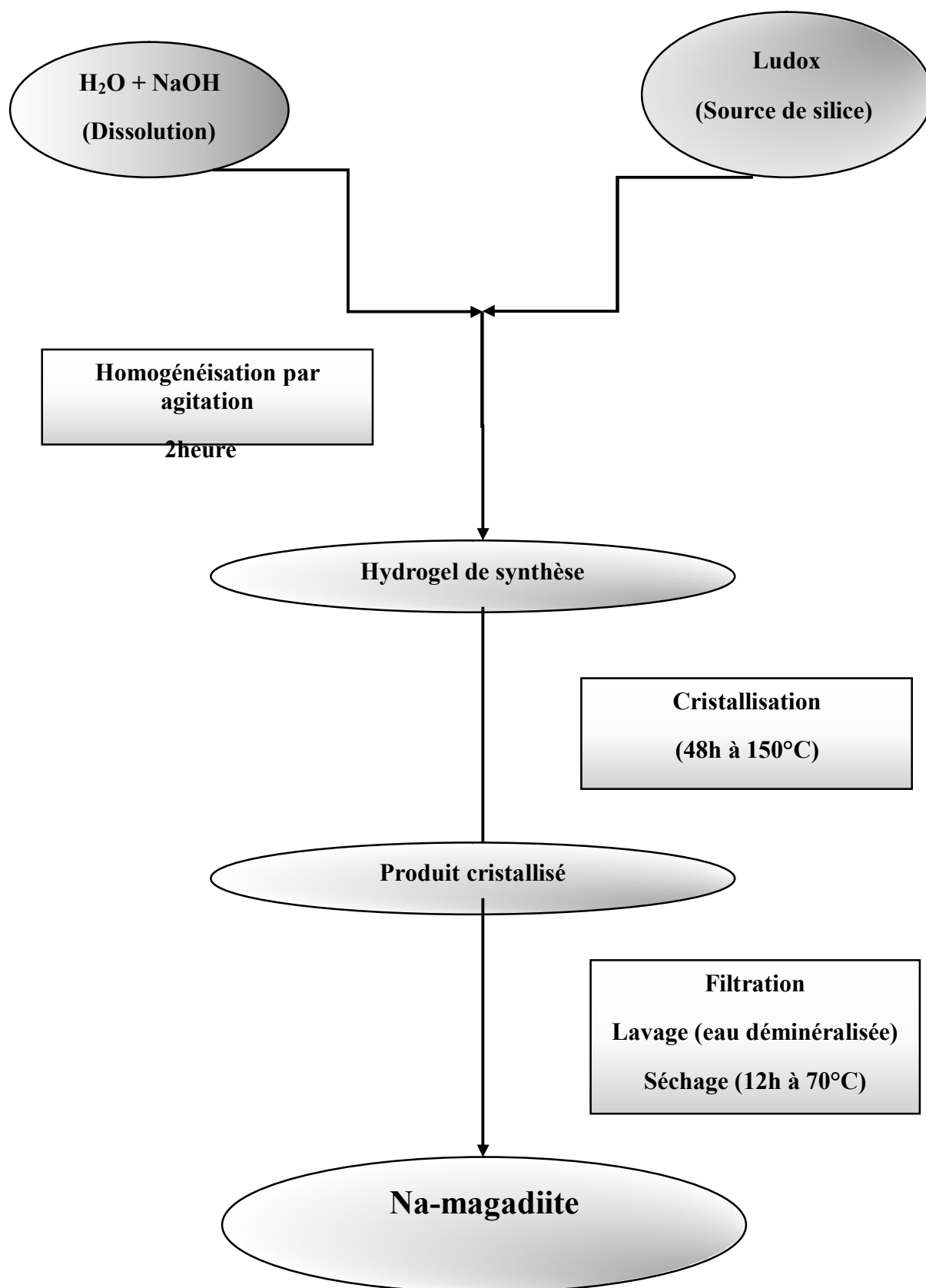


Figure II - 1 : Protocole de synthèse de la Na- magadiite.

3. FONCTIONNALISATION DE LA NA – MAG :

La Na –mag a été fonctionnalisée selon la méthode d'imprégnation sèche [2]. Une quantité appropriée de Na-mag est mélangée à un volume d'une solution de toluène contenant le 1-dodécanone, 1- (5-hydroxy-3-méthyl-1-p-tolyl-1H-pyrazol-4-yl) (HTMDDP) dont la structure est donnée dans figure II-2. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Le solide obtenu a été lavé avec une solution de HNO_3 de concentration 0,5 M, afin d'éviter le relargage du ligand dans la phase aqueuse sous la forme de TMDDP^- , puis séché sous pression atmosphérique à 80°C pendant 24 h. Le matériau imprégné obtenu est nommé Na-mag @ HTMDDP.

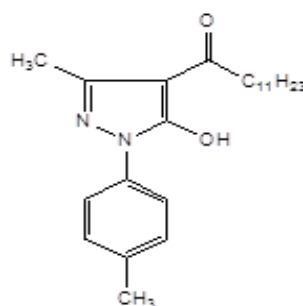


Figure II - 2 : la structure de 1-dodécanone, 1- (5-hydroxy-3-méthyl-1-p-tolyl-1H-pyrazol-4-yl) (HTMDDP).

III. SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE ZSM-5:

1. SYNTHÈSE A PARTIR DES PRODUITS PURS :

Nous avons synthétisé la zéolithe ZSM-5 dans le système Na-TPA par la méthode de cristallisation directe et en utilisant des produits purs. La synthèse de la ZSM-5 a été suivie à différentes températures de cristallisations (100°C , 130°C et 150°C).

a) *Produits utilisés :*

Les produits utilisés pour cette synthèse sont :

- L'aluminosilicate de sodium fourni par Carlo-Erba de composition pondérale : 56% Al_2O_3 ; 32% Na_2O ; 12% H_2O .
- L'acide silicique précipité très pur fourni par MERCK de pureté 99-100%.
- L'hydroxyde de sodium NaOH en pastille commercialisé par PROLABO.
- Le bromure du tétrapropyl-ammonium TPA-Br fourni par Aldrich-chemie .

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

- L'acide sulfurique H_2SO_4 fourni par LABOS de 96% de pureté.
- L'eau déminéralisée H_2O .

b) Méthode de synthèse :

Le protocole de synthèse est représenté sur la figure II - 3. Il décrit la méthode de cristallisation directe de la zéolithe ZSM-5 en milieu hydroxyle selon J.L.GUTH [3] avec la composition molaire suivante :

0,012 Al_2O_3 ; 0,1 TPA-Br ; 0,27 Na_2O ; SiO_2 ; 0,2 H_2SO_4 ; 54 H_2O .

On prépare trois solutions A, B et C :

Solution A : On ajoute à une quantité d'eau déminéralisée la silice sous agitation.

Solution B : On dissout la quantité de soude nécessaire avec l'aluminate de sodium dans de l'eau chaude.

Solution C : On mélange de l'eau avec l'acide sulfurique et le bromure de tétrapropyl-ammonium (TPA-Br).

On verse simultanément et sous agitation les deux solutions B et C dans la solution A. le mélange et ensuite homogénéisé par agitation pendant 2 heures à température ambiante.

Le gel obtenu est mis dans des autoclaves en acier avec un revêtement en téflon et porté à différentes températures de cristallisations (100°C, 130°C et 150°C). Après filtration, lavage et séchage à 90°C les solides obtenus sont analysés par les différentes techniques de caractérisation (RX, IR, MEB...).

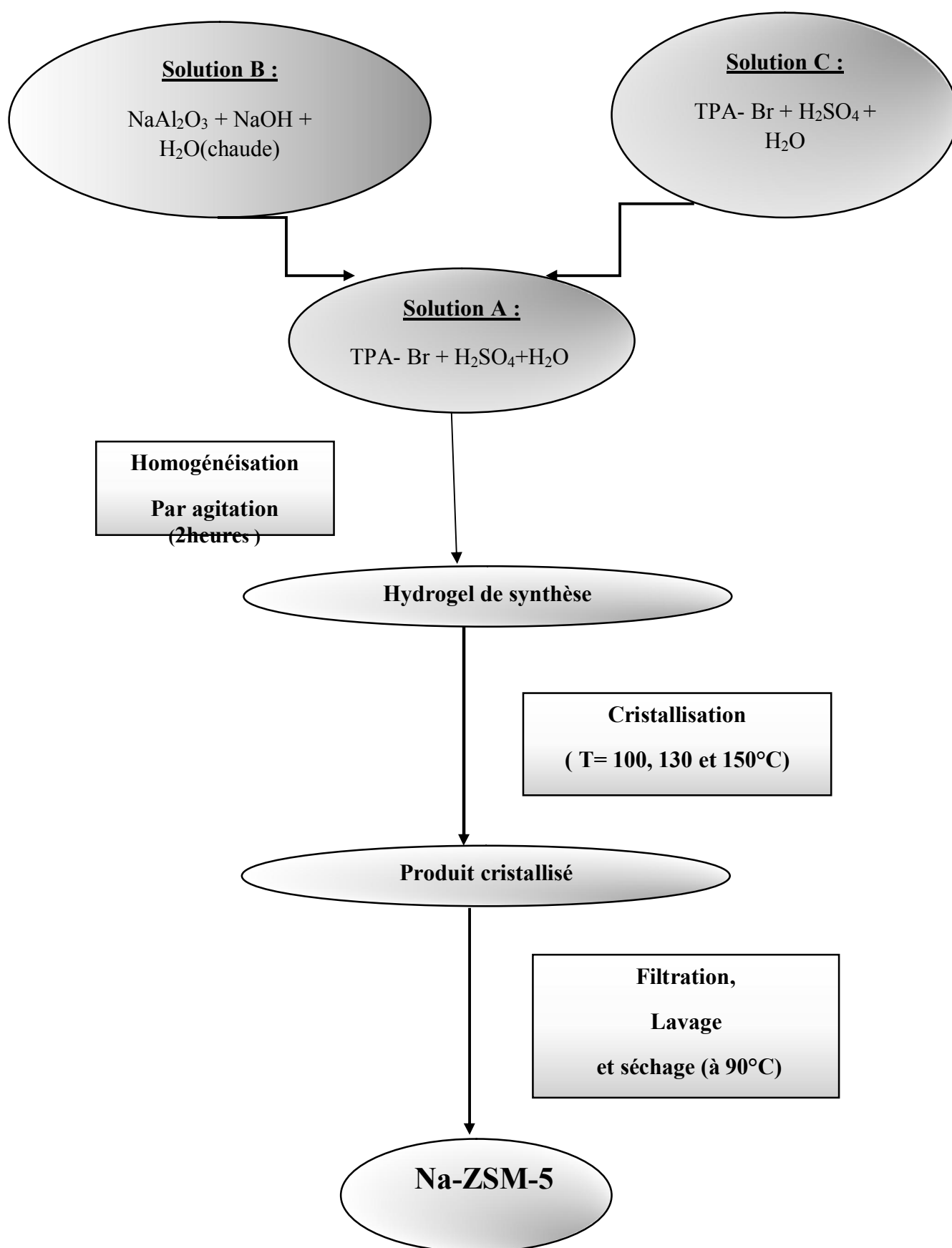


Figure II - 3 : Procédé de synthèse de la zéolithe ZSM-5

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

2. SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE ZSM-5 A PARTIR D'ARGILES NATURELLES :

a) Argiles utilisés :

Les argiles utilisées dans la synthèse de la zéolithe ZSM-5 sont données dans le tableau II - 1.

Tableau II - 1 : Composition chimique des argiles utilisées.

Compositions %	Kaolin de Tamazert	Bentonite de Maghnia	Terre décolorante
SiO ₂	54.16	65.2	71.53
Al ₂ O ₃	8.76	17.25	18.19
Fe ₂ O ₃	1.06	2.1	-
CaO	0.11	1.2	-
MgO	0.44	3.1	-
BaO	0.03	-	-
Na ₂ O	1.98	2.15	0.23
K ₂ O	2.95	0.2	3.07
TiO ₂	0.45	0.2	-

Remarque :

La terre décolorante utilisée dans notre travail est obtenue par un procédé d'activation chimique du kaolin à l'acide sulfurique.

Mode opératoire : Dans un réacteur de 500 ml, on introduit successivement le kaolin et un volume de solution d'acide sulfurique à 10 % avec un rapport massique kaolin /H₂SO₄ = 0,20. La suspension est alors chauffée jusqu'à environ 100°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain thermostaté. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante pendant 2 h. Le matériau ainsi activé et par la suite filtré puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est arrêté lorsque le filtrat donne un test négatif avec le chlorure de baryum. Le matériau débarrassé des ions sulfates est alors séchée à 105°C.

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

b) Traitements des argiles :

Le traitement de ces argiles naturelles est indispensable pour éliminer les impuretés présentes tels que : le quartz, les oxydes de fer et de magnésium etc, ainsi transformer l'argile en silicate plus réactif pour la synthèse des zéolithes.

b-1) Elimination du quartz par sédimentation :

Le quartz présente des particules de diamètre plus important que les argiles. Son élimination peut être simplement effectuée par sédimentation. Il se déposera avant les particules du minérale argileux.

Mode opératoire :

10g d'argile broyée finement et séchée à une température de 100°C, sont dispersés dans 500 mL d'eau distillée durant 2 h. Les prélèvements sont ensuite réalisés par un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu. La fraction supérieure sur une hauteur d'environ 20 cm, subit une deuxième sédimentation durant 2 h. L'argile est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm selon le même procédé.

b-2) Activation thermique :

Le traitement thermique de l'argile à une température comprise entre 500 et 550°C entraine une destruction de la structure de l'argile en vue de la synthèse des zéolithes.

b-3) Activation thermique en présence de carbonate de sodium :

La décomposition de l'argile en présence de carbonate ou de bicarbonate de sodium sous une température entre 700 et 800°C, a lieu en phase solide. Le produit de la décomposition est ensuite mis en contact avec une solution aqueuse alcaline. La calcination des argiles en présence de carbonate de sodium diminue considérablement les pics du quartz. Le réseau argileux ne disparaît qu'au dessus d'une certaine concentration en carbonate de sodium (environ 50% en poids par rapport à l'argile engagée) à 800°C pendant 2h.

3. METHODE DE SYNTHÈSE DE LA ZSM-5 A PARTIR D'ARGILES :

La synthèse de la zéolithe ZSM-5 a été réalisée en utilisant le même protocole de synthèse décrit dans la partie III-1 de ce chapitre. Les argiles naturelles sont utilisées comme

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

source d'aluminium et de silicium. Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ étant égale à 83,33 est ajusté par l'ajout de l'acide silicique précipité.

IV. METHODES DE CARACTERISATIONS :

Les solides préparés sont caractérisés par différentes méthodes physico-chimique.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet d'identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation des matériaux cristallins.

a) Principe :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement, et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg (Equation II- 1) établit la condition essentielle à la diffraction [4], à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n = nombre entier) leur longueur d'onde :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Equation II- 1.}$$

Avec

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (μm).

d : espace basal (synonyme: espace atomique, ou inter-réticulaire), en angströms ($\text{\AA}$).

θ : angle de diffraction, en degré. (Réflexion).

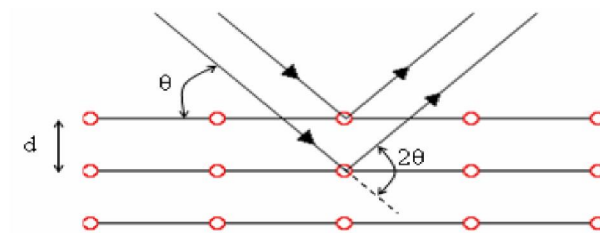


Figure II - 4 : Principe de la Loi de Bragg.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction.

Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographique (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (h, k, l) qui sont associés aussi aux pics de diffraction [5] (Figure II - 5).

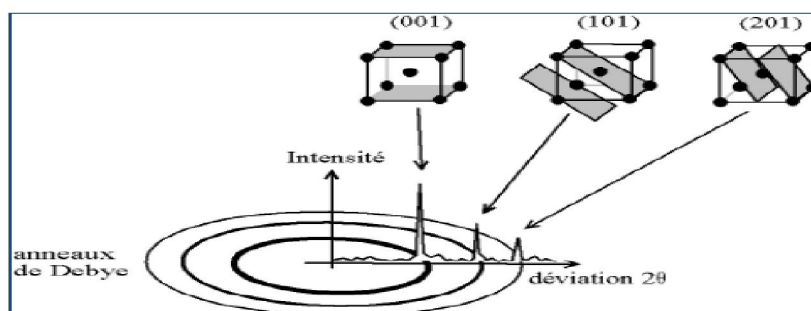


Figure II - 5 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.

b) L'appareillage :

L'appareil de DRX est souvent assisté par micro-ordinateur qui contient une banque de données des différents spectres des matériaux cristallins (figure II – 6). Les informations permettent de comparer la structure de l'échantillon avec celles des matériaux classés.

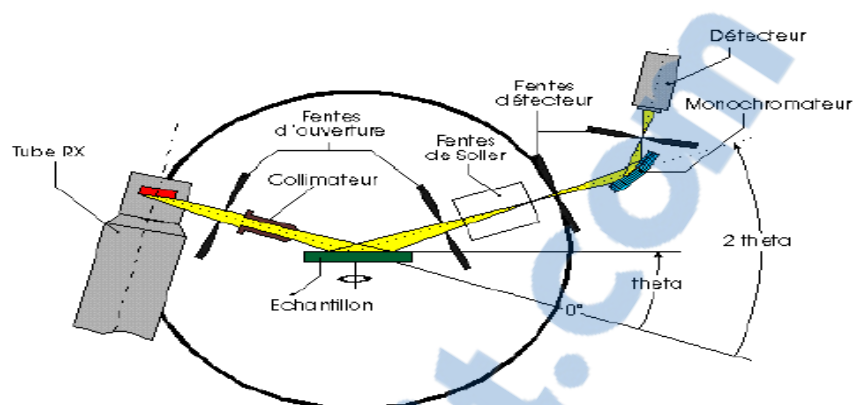


Figure II - 6 : Appareil de diffraction des rayons X assisté par micro-ordinateur.

Les mesures ont été faites sur un diffractomètre SIEMENS modèle D5000 à anticathode de cuivre ($K_{\alpha}\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire 2θ variant entre 4 à 40 degrés par pas de 0,05 avec un temps de comptage de une seconde par pas. On utilise comme porte échantillon un support en plastique présentant un creux en son centre. On place une quantité de poudre suffisante dans le creux de cette plaque de manière à occuper tout le volume. La surface est ensuite lissée à l'aide d'une plaque de verre.

2. SPECTROMETRIE INFRAROUGE (FT-IR) :

La spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier est une technique d'analyse structurale [6], elle est utilisée de façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique. Elle est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Les atomes sont soumis en permanence à des mouvements de vibration correspondants à des elongations ou des déformations de liaisons. La matière irradiée par une radiation Infrarouge absorbera de l'énergie à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente et de celle de l'un des mouvements de vibration rentrent en résonance. Ces mouvements de vibration sont décomposés en modes normaux. Chaque mode normal est considéré par une fréquence de vibration. Pour que ces modes soient actifs en IR, il faut qu'il y ait variation du moment dipolaire du système ou de la molécule. Le moment dipolaire est lié à un déplacement du barycentre des charges positives et négatives.

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

a) Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$) ;
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ }\mu\text{m}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$) ;
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ }\mu\text{m}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

b) Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse avec un spectromètre à transformée de Fourier 'ATI Mattson genesis series'. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

3. ANALYSE THERMIQUE

a) Analyse thermique différentielle (ATD) :

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit [7]. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteintes. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres matériaux cristallins; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la nature minéralogique des constituants. Alors l'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des matériaux cristallins. Elle peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température. Pour ce qui est de l'analyse quantitative, elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD considéré et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. Diverses théories ont été développées à ce sujet en termes de transfert de chaleur à l'échantillon ou de propagation de chaleur dans l'échantillon.

b) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de températures qui peuvent lui être appliqués. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'échantillon à analyser est placé dans un creuset est ensuite introduit dans un four permettant de le soumettre à des cycles de température sous atmosphère contrôlée (montées, descentes et isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la structure du matériau.

Le chauffage d'une matière argileuse par exemple, entraîne l'élimination des matières organiques, le départ d'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse thermo gravimétrique(ATG).

c) Appareillage :

L'appareil utilisé pour l'analyse de la stabilité thermique (ATD/ATG) de nos échantillons est un ' Mac Science 2000S'. Les échantillons ont été chauffés dans un intervalle de température

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

de 25 à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C / min sous une atmosphère d'air inerte (N₂).

4. ADSORPTION D'AZOTE (METHODE BET)

a) Détermination de la surface spécifique:

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [8]. Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée ;
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche, ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Ce model ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET (Equation II- 2). En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

$$P/[V(P_0 - P)] = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/(V_m C)] P/P_0 \quad \text{Equation II- 2.}$$

P : Pression d'équilibre ;

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure ;

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ;

V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat ;

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

($\alpha = (C-1) / (V_m \cdot C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = 1 / V_m \cdot C$). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de $V_m = 1 / (\alpha + \beta)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET}(m^2/g) = N \cdot A \cdot V_M \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad \text{Equation II- 3.}$$

Avec :

m : masse du solide analysée ;

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($16,2 \text{ \AA}^2$ pour N_2) ;

N : nombre d'Avogadro ;

V_M : volume molaire $22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$.

Dans le cas de l'azote, l'équation devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_M \quad \text{Equation II- 4}$$

b) Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads} = f(p/p_0)$, est obtenue en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par p/p_0 , p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le phénomène d'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz par la surface du solide. Ces forces d'adsorption peuvent être d'origine physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), mais dans notre étude, nous ne tiendrons compte que du phénomène de physisorption. Dans la plupart des cas, le gaz étudié est l'azote, et la température est celle d'ébullition de l'azote liquide (77 K).

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la « classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller » appelée couramment classification BDDT [9]. Ces différentes formes d'isothermes (figure II-7) sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé.

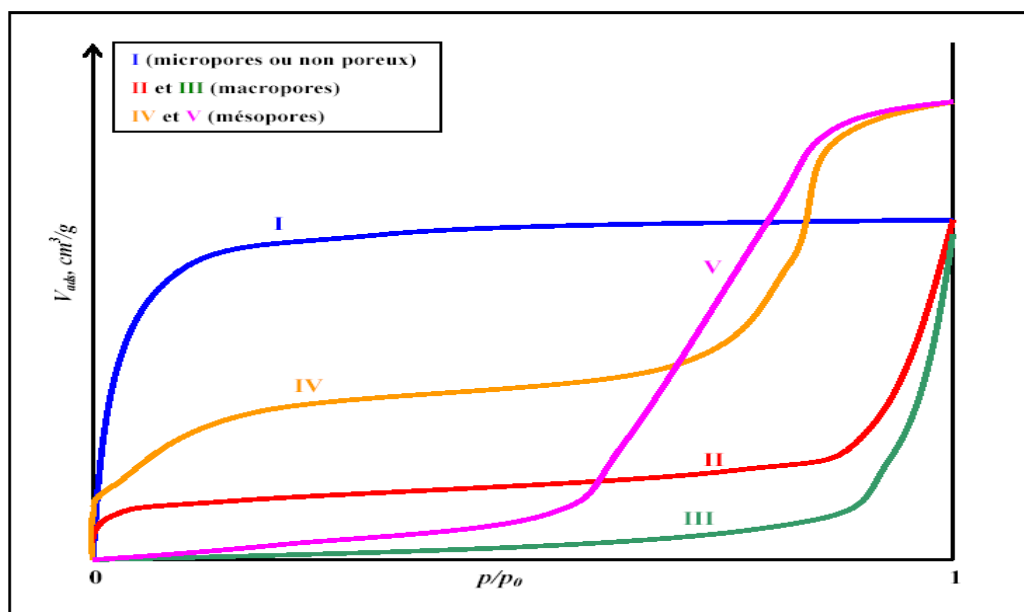


Figure II - 7 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer (v_{ads} = volume d'azote adsorbé, p/p_0 = pression relative)

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V.

c) Isotherme de désorption

Après avoir atteint la saturation ($p/p_0 = 1$), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (p/p_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur p/p_0

donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par DeBOER et sont représentés sur la (Figure II - 8). En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé.

Pour les argiles, les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires.

Dans le cas de nos échantillons, les mesures ont été réalisées avec un appareil Sorptomatic 1990. L'échantillon (environ 100 mg de bentonite) est préalablement dégazé par chauffage à 110°C pendant 4 heures sous vide. Les analyses ont été réalisées avec de l'azote à 77K.

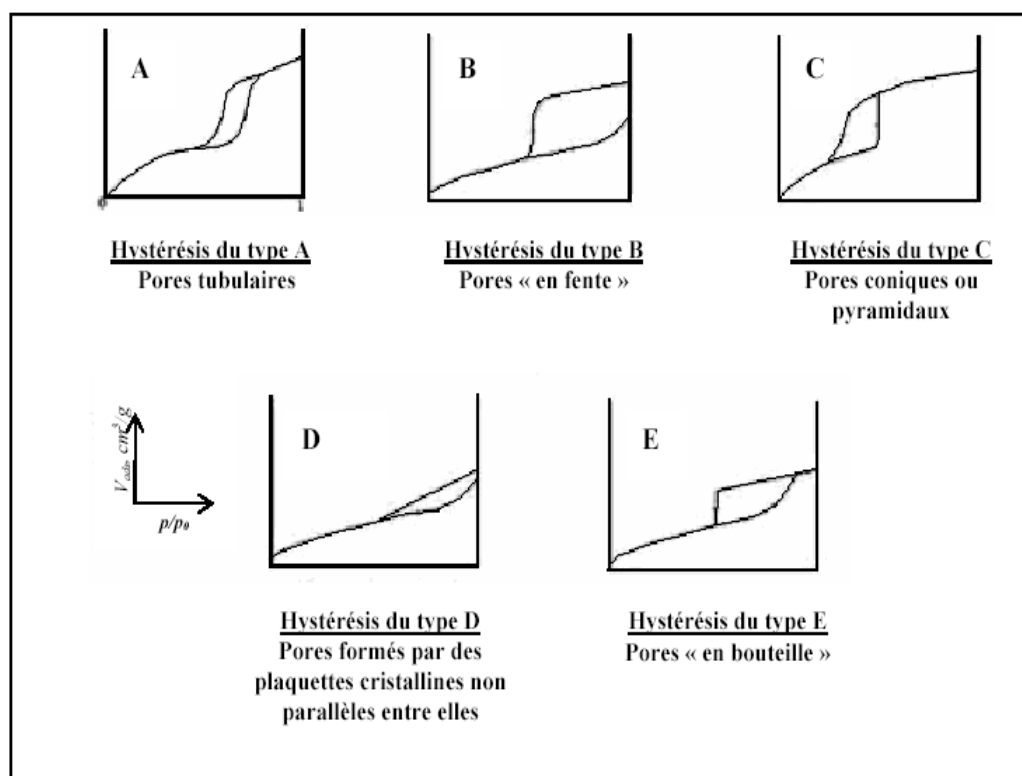


Figure II- 8 : Classification selon De Boer des cinq types d'hystérésis.

5. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [10]. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre $0,4 \text{ nm}^2$ et 20 nm^2 .

a) Principe :

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de $0,1$ à $0,2 \text{ }\mu\text{m}^3$. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

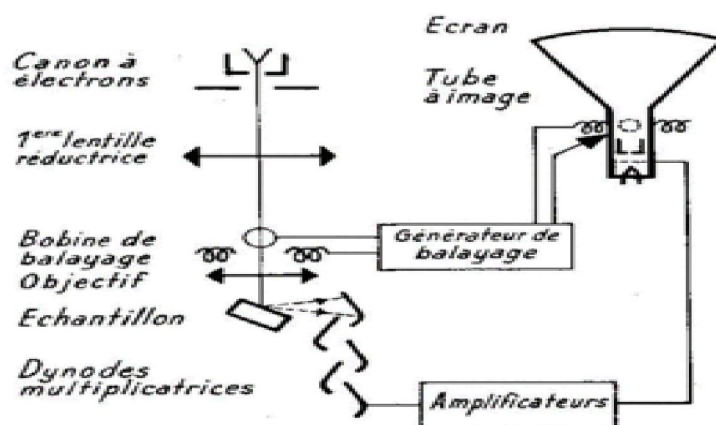


Figure II - 9 : Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage

La figure II – 9 est le schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.

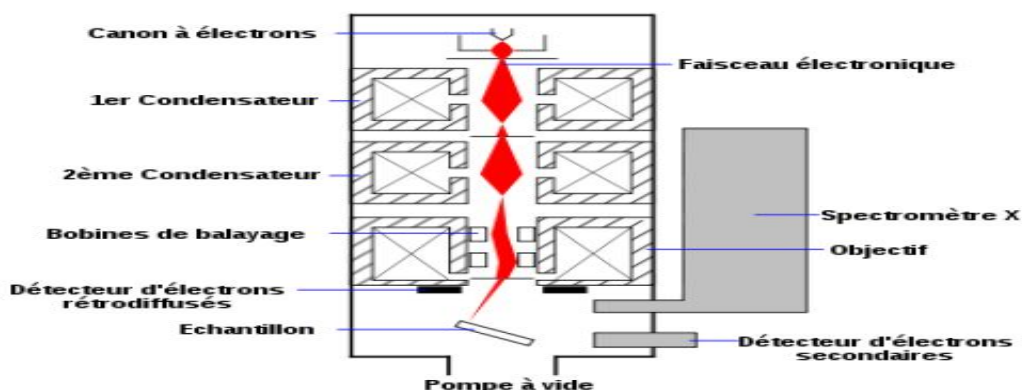


Figure II - 10 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie)

La figure II - 10 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. La cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

b) Appareillage :

Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'analyse de nos matériaux est le Model JEOL JSM-840.

6. SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode analytique qui permet le dosage mono-élémentaire des cations métalliques en solution de l'ordre du mg/L (ppm). Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres [11].

a) Principe :

L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\mu$ où h est la constante de Planck et μ est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II- 5.}$$

Avec :

- A : absorbance

- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

- l : la largeur de cuve en cm.

- c : la concentration de la solution en mol/L.

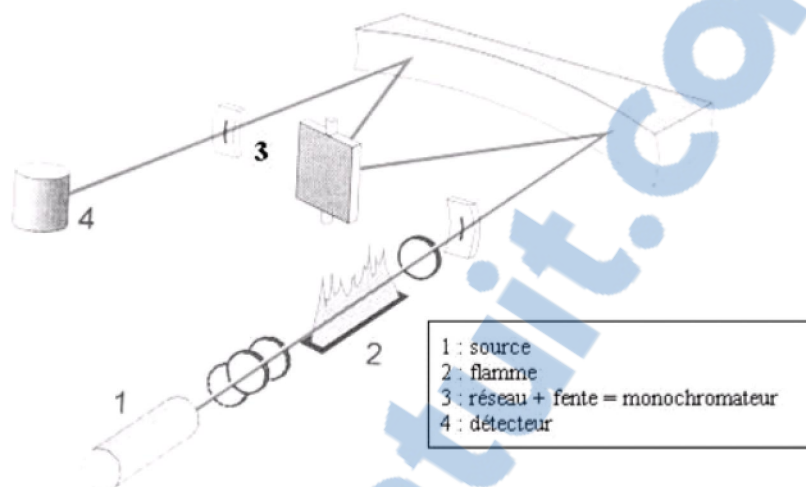


Figure II - 11 : Dispositif expérimental de l'absorption atomique.

b) Appareillage :

Les analyses de nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'absorption atomique de type SHIMADSU AA-660.

7. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

La spectrophotométrie est une méthode analytique qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

a) Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I_T de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance (A) de la solution comme : $A = \log_{10} (I_0/I_T)$. On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I_T / I_0 \quad \text{Equation II-6}$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) :

$$\log_{10} (I_0/I_T) = A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II-7}$$

Avec A_λ : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;

C : la concentration de l'espèce absorbante (mol/l) ;

l : épaisseur de la cuve (en cm) ;

ϵ_λ : le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution (en mol⁻¹.L.cm⁻¹), il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière à la longueur d'onde λ et il dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

b) Appareillage

Les échantillons ont été analysés sur un spectrophotomètre UV-Visible de type HP 8453 de marque Agilent.

Références :

1. okutomo, s., k. kuroda, and m. ogawa, *preparation and characterization of silylated-magadiites*. applied clay science, 1999. **15**(1): p. 253-264.
2. guerra, d.l., et al., *adsorption of arsenic(iii) into modified lamellar na-magadiite in aqueous medium—thermodynamic of adsorption process*. journal of solid state chemistry, 2008. **181**(12): p. 3374-3379.
3. koizumi, m., et al. *new developments in zeolite science and technology*. in *proceedings of the 7th international zeolite conference*. 1986. elsevier.
4. friedel, e. and f. wolters, *les variations de longueur d'onde des rayons x par diffusions et la loi de bragg*. comptes rendus, 1924. **178**: p. 199-200.
5. brillouin, l., *les électrons libres dans les métaux et le rôle des reflexions de bragg*. j. phys. radium, 1930. **1**(11): p. 377-400.
6. dalibart, m., *spectroscopie dans l'infrarouge*2000: ed. techniques ingénieur.
7. mercier, j. 42. *microthermogravimétrie. microthermoanalyseur symétrique-196+ 1 700 c. micro atd et analyse des gaz emis combinees*. in *proceedings of the twelfth conference on vacuum microbalance techniques, lyon university, lyon, france, september 1974*. 1975. heyden & son.
8. brunauer, s., p. emmett, and e. teller, *bet equation*. journal american society, 1938. **60**: p. 809-815.
9. brunauer, s., et al., *on a theory of the van der waals adsorption of gases*. journal of the american chemical society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
10. jouffrey, b. and j. sévely, *utilisation en microscopie électronique des pertes d'énergie des électrons pour l'analyse chimique locale*. revue de physique appliquée, 1976. **11**(1): p. 101-111.
11. pinta, m., et al., *spectrométrie d'absorption atomique: 1. problèmes généraux. 2. application à l'analyse chimique*1979.

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

i.	introduction	62
ii.	synthese de la magadiite et de la magadiite impregnee.	62
1.	produits utilisés:	62
2.	synthèse de la na-magadiite	62
3.	fonctionnalisation de la na – mag :	64
iii.	synthese de la zeolithe zsm-5:.....	64
1.	synthèse à partir des produits purs :	64
a)	produits utilisés :	64
b)	méthode de synthèse :	65
2.	synthèse de la zéolithe zsm-5 à partir d'argiles naturelles :	67
a)	argiles utilisés :	67
	remarque :	67
b)	traitements des argiles :	68
3.	méthode de synthèse de la zsm-5 a partir d'argiles :	68
iv.	méthodes de caractérisations :	69
1.	diffraction des rayons x :	69
a)	principe :	69
b)	l'appareillage :	70
2.	spectrométrie infrarouge (ft-ir) :	71
a)	principe :	72
b)	appareillage :	72
3.	analyse thermique.....	72
a)	analyse thermique différentielle (atd) :	72
b)	analyse thermogravimétrique (atg) :	73
c)	appareillage :	73
4.	adsorption d'azote (méthode bet).....	74
a)	détermination de la surface spécifique:.....	74
b)	isotherme d'adsorption :	75
c)	isotherme de désorption	76
5.	la microscopie electronique à balayage	77
a)	principe :	78
b)	appareillage :	80
6.	spectrophotométrie d'absorption atomique	80

Chapitre II : Protocoles de synthèses et méthodes de caractérisations

a) principe :	80
b) appareillage :	81
7. spectroscopie d'absorption uv-visible	81
a) principe	81
b) appareillage	82

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on donne les différents résultats de synthèses et de caractérisations de la magadiite et de la zéolithe ZSM-5. La synthèse de la zéolithe ZSM-5 est donnée avec un suivi cinétique à différentes températures de cristallisations. La température qui a donné le meilleur taux de cristallinité (130°C) est adoptée pour une étude de cristallisation de la ZSM-5 à partir d'argiles naturelles.

II. CARACTERISATION DE LA MAGADIITE ET DE LA MAGADIITE IMPREGNEE.

La Na- mag et la Na-mag @ HTMDDP ont été préparées selon les procédés décrits dans le chapitre II. Les résultats de caractérisations physico-chimiques de ces matériaux sont présentés et discutés dans ce qui suit.

1. DETERMINATION DE LA QUANTITES DU LIGAND PIEGE :

Les eaux de lavages de la Na-mag @ HTMDDP ont été dosées par spectrométrie UV-visible pour déterminer la quantité du ligand dans le solide. La concentration du ligand au sein du solide est de 660 mmol / Kg avec une erreur de 1%.

2. DIFFRACTION DES RAYONS X :

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la Na-mag et de la Na-mag @ HTMDDP sont illustrés sur la Figure III - 1. Le diffractogramme de la Na-mag présente toutes les réflexions qui appartiennent à la Na-magadiite [1, 2] avec une distance interfoliaire de 15,4 Å attribuée à la raies principale d_{001} . Le matériau hybride Na-mag @ HTMDDP présente deux distances interfoliaires d_{001} de 19,0 Å et 15,4 Å. Le pic à 19,0 Å montre que quelques feuillets ont été écartés par la présence du ligand, ce résultat est en accord avec celui trouvé par Kooli [1] lorsque la solution de $C_{16}TMABr$ a été utilisée, une intercalation partielle de Na-magadiite s'est produite.

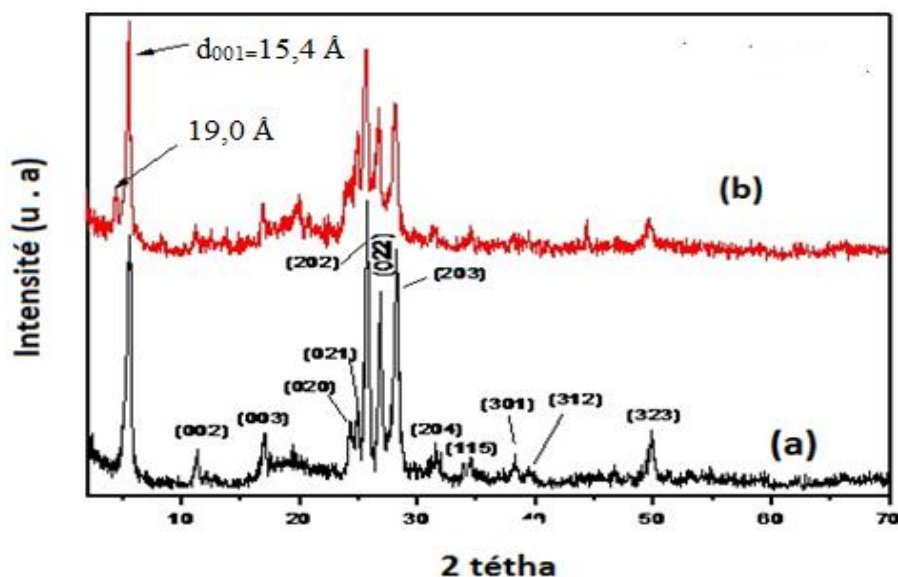


Figure III – 1 : Diffractogramme des rayons X de : (a) Na-mag, (b) Na-mag@HTMDDP

3. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (FTIR) :

Les spectres Infrarouge de la Na-mag et de la Na-mag @ HTMDDP sont donnés dans la figure III - 2. Pour la Na-mag on remarque des bandes de vibrations dans la région entre 1250 et 1090 cm^{-1} qui sont attribuées à l'étirement asymétrique de la liaisons Si - O - Si dans la configuration tétraédrique [3]. La bande à 1620 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de flexion H - O - H due à la présence des molécules d'eau. Les bandes de vibrations 620, 580 et 540 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des doubles cycles à six tétraèdres. Toutes ces caractéristiques sont typiques de la structure de Na-magadiite [4]. Pour la Na-mag @ HTMDDP nous remarquons en plus des bandes caractéristiques de la Na-mag l'apparition de nouvelles bandes à 2921 et 2837 cm^{-1} attribuées aux C - H aliphatiques ce qui confirme la présence de la molécule extractante dans la Na-mag.

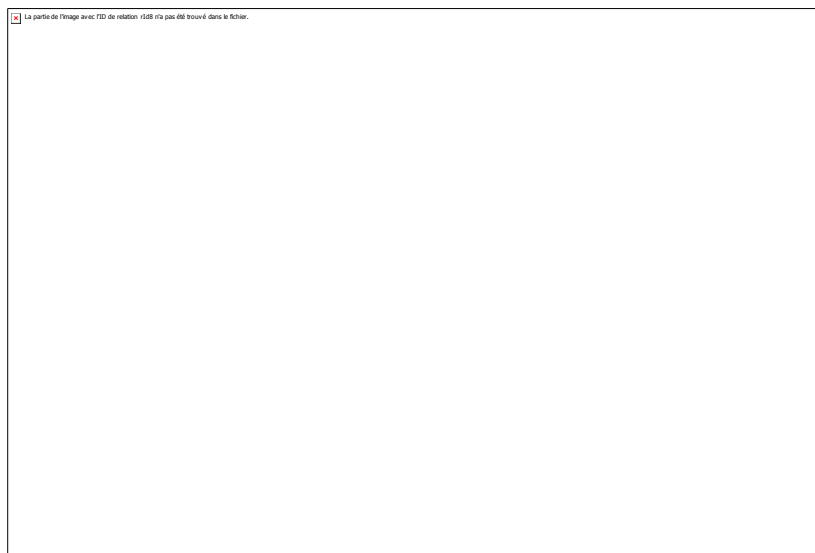


Figure III - 2: Spectre Infrarouge de la Na-mag, et de la Na-mag@HTMDDP.

4. ANALYSES THERMIQUE ET GRAVIMETRIQUE :

La figure III - 3 montre l'analyse thermogravimétrique des échantillons Na-mag et Na-mag@HTMDDP. Les courbes ATD - ATG de Na-mag présentent trois étapes distinctes de dégradations thermiques avec une perte de poids de 8,22% en dessous de 150 ° C associée à la désorption de l'eau physi-sorbée. La deuxième perte de masse de 0,38% dans l'intervalle thermique de 150 à 200 °C est attribuée à l'élimination des molécules d'eau intercalées et liées aux cations Na^+ . La perte de poids de 1,76% attribuée au pic exothermique à 600 ° C qui est due à la destruction de la structure lamellaire et à sa réorganisation en une nouvelle phase (tridymite) [2]. Pour le matériau Na-mag@HTMDDP on observe une perte de poids supplémentaire importante de 29,7% entre 200 °C et 450 °C, correspondant à l'élimination des molécules imprégnées HTMDDP.

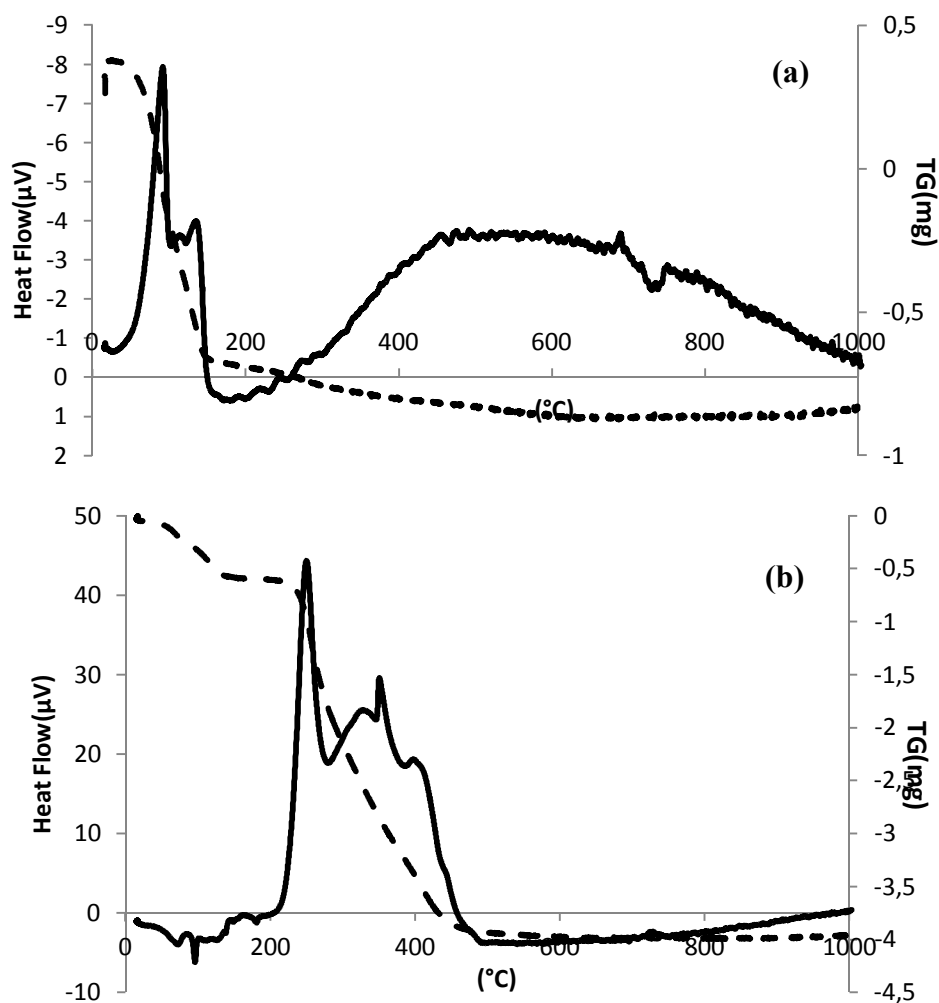


Figure III - 3 : Courbes ATG et ATD de (a) : Na-mag, (b) Na-mag@HTMDDP.

5. MORPHOLOGIE :

Les images au microscope électronique à balayage des échantillons Na-mag et Na-mag @ HTMDDP sont montrées sur la Figure III - 4. La Na-mag est composée de lamelles avec quelques agrégats distribués aléatoirement. Ce matériau présente des microcouches résultant de particules intercalées qui forment un assemblage en forme de rosette, comme déjà mentionné dans la littérature [5] avec des pétales nanométriques. Après intercalation avec HTMDDP, la morphologie de la rosette est perdue, il semble que l'expansion de distance interfoliaire ait entraîné une rupture des nodules sphériques et l'agencement parallèle concomitant des plaquettes, ce qui confirme le résultat trouvé dans la diffraction des rayons X.

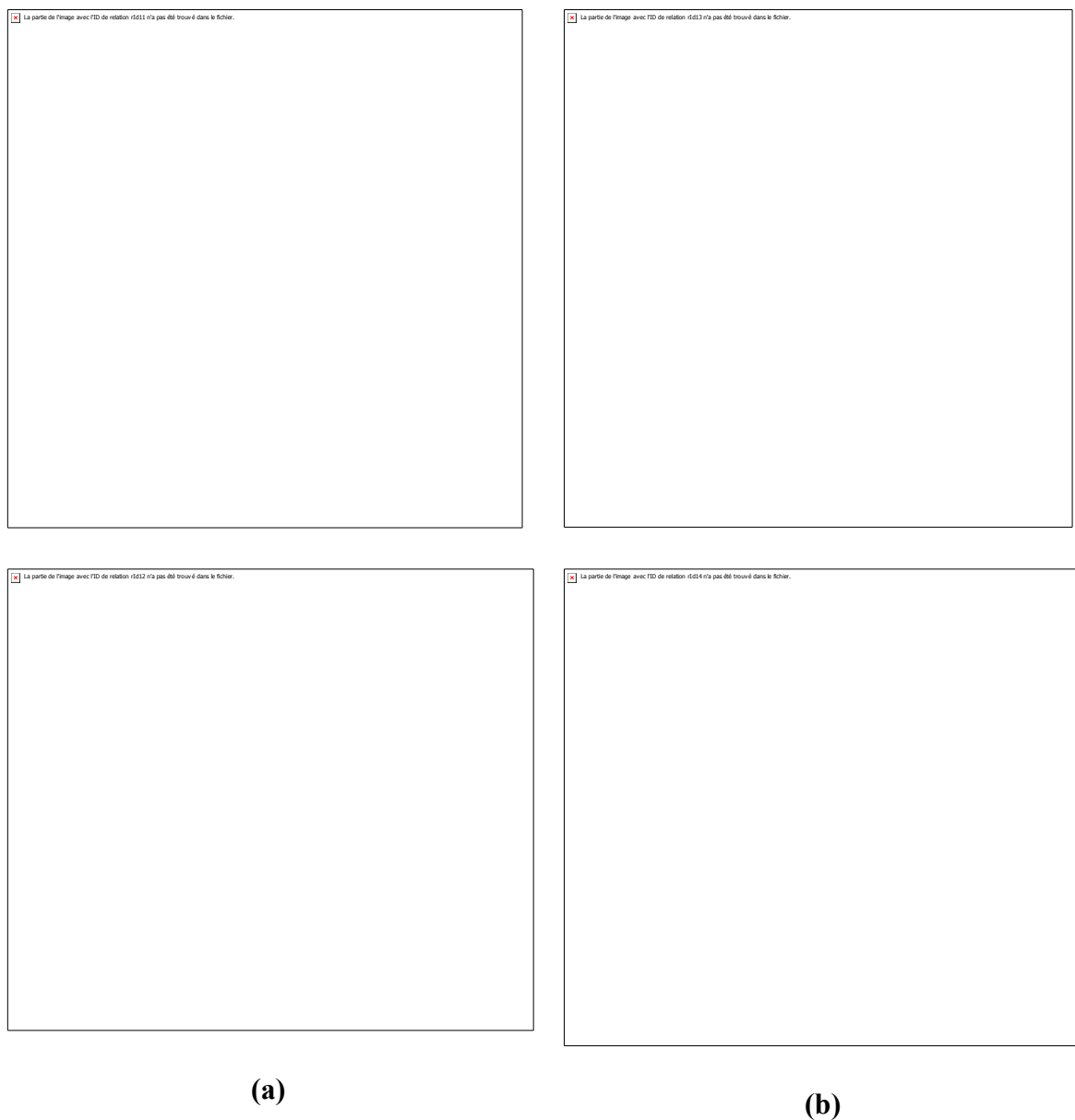


Figure III - 4: Photos de microscope électronique à balayage de (a) Na- mag, (b) Na- mag@HTMDDP.

6. IMPREGNATION DU LIGAND HCLMDDP :

Nous avons imprégnée la Na-mag par une autre pyrazolone 1-(1-(4-chlorophenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl) dodecan-1-one (HCLMDDP) semblable à HTMDDP ou le radical méthyle a été remplacé par le chlore (figure III- 5).



Figure III- 5 : Structure de la 1-(1-(4-chlorophenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)dodecan-1-one (HCIMDDP)

Le solide fonctionnalisé (Na-mag@HCIMDDP) a été caractérisé par des méthodes analytiques : DRX, IR et la quantité de ligand insérée est de 0,7 mmol/g.

a. Diffraction des rayons X

L'examen du diffractogramme de la Na-mag@HCIMDDP (figure III-6) montre un élargissement partiel de la distance interfoliaire d_{001} qui passe de 15,4 Å pour la Na-mag à 19,25 Å pour la Na-mag@HCIMDDP.



Figure III –6 : Diffractogramme des rayons X de : (a) Na-mag, (b) Na-mag@HCIMDDP

b. Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge de Na-mag@HCIMDDP (figure III-7) montre l'apparition de nouvelles bandes 2800-2900 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valences des C - H aliphatique, et une autre bande à 1600 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle.



Figure III - 7 : Spectre infra-rouge de la Na-mag@HClMDDP.

III. ETUDE DES PARAMETRES DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA ZEOLITHE ZSM-5 A PARTIR DE PRODUITS PURS:

Dans cette partie, la température et la cinétique de cristallisation ont été optimisées pour la synthèse de la zéolithe Na-ZSM-5.

1. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CRISTALLISATION:

La synthèse de la Na-ZSM-5 décrite dans le chapitre 2 (§ III-1) a été suivie à différentes températures de cristallisations à savoir : 100°C, 130°C et 150°C. Pour la détermination du taux de cristallinité des échantillons zéolithiques nous avons utilisé la méthode d'Howeil [6] qui donne le pourcentage de cristallinité selon la relation :

$$\% \text{ cristallinité} = (Se / Sr) . 100 \quad \text{Equation III-1.}$$

où Se représente la surface des pics caractéristiques de la zéolithe ZSM-5, à savoir le doublet et le triplet, situés respectivement entre 7 – 9° et 22 – 25° et Sr celle des pics de l'échantillon le mieux cristallisé. Les résultats des différentes cinétiques de cristallisation sont rapportés dans la figure III - 8.

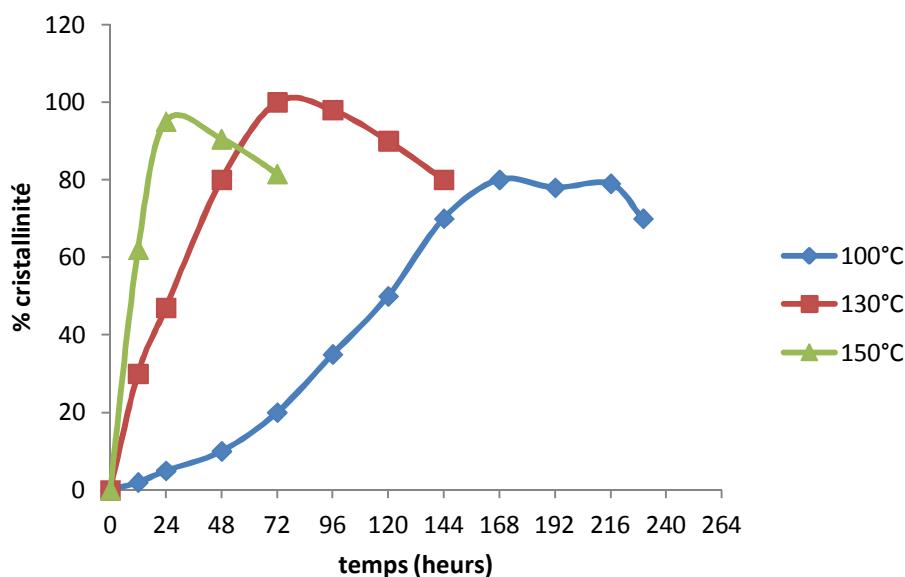


Figure III - 8 : Cinétiques de cristallisation de la zéolithe Na-ZSM-5 à différentes températures.

Suite aux résultats obtenus, nous pouvons dire que la cristallisation de la zéolithe Na-ZSM-5 est fortement influencée par la température. En effet, l'élévation de la température de cristallisation engendre deux effets importants, d'une part elle augmente la vitesse de formation de la zéolithe Na-ZSM-5 et par conséquent augmente la solubilité des espèces aluminosilicates dans le milieu et la disponibilité des unités de croissance est ainsi accrue. D'autre part, elle diminue le temps nécessaire à l'obtention du maximum en cristaux de zéolithe Na-ZSM-5. La figure III - 8 montre que le taux maximal de cristallinité (pris 100%) est atteint à la température de 130°C au bout de 72 heures. Pour une température de 150°C le taux maximal de cristallinité est de 95 % après 24 heures de réaction. Les cinétiques de cristallisations à 130 °C et 150 °C révèlent qu'un prolongement de la durée de cristallisation entraîne une redissolution rapide de la zéolithe Na-ZSM-5. Nous remarquons aussi qu'à une température de 100 °C, la cristallisation ne commence qu'après 24 heures de réaction et la zéolithe reste stable pendant 48 heures pour un taux maximum de cristallinité de 80%.

2. ETUDE DE CRISTALLISATION A 130°C SUIVIE PAR PH-METRIE :

La cristallisation du gel réactionnel a été suivie par une mesure du pH, à la température de 130°C (figure III - 9). Cette méthode permet de suivre le degré de dissolution de la silice ainsi que l'avancement de la cristallisation au cours du temps.

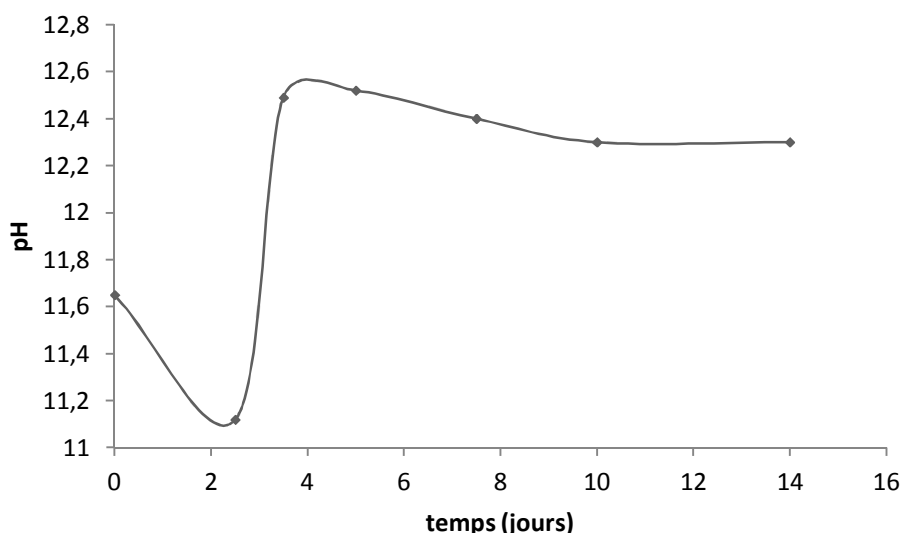


Figure III - 9 : Suivi cinétique de la cristallisation de la Na-ZSM-5 à 130°C par pH-métrie.

Nous remarquons au cours de cette étude, une diminution du pH attribuée à la formation d'espèces silicates [67] responsables de la mobilisation de la silice par les ions OH^- , suivie d'une augmentation du pH du gel réactionnel. Ceci est probablement dû à la libération des agents mobilisateurs OH^- en solution. Ces derniers sont libérés une fois que les germes atteignent leurs tailles critiques et croissent spontanément pour donner les premiers cristaux. En fin, le pH se stabilise et devient constant lorsque les cristaux cessent de croître. Cette valeur du pH correspond à un maximum de cristaux de la zéolithe Na-ZSM-5 obtenue après un temps de cristallisation de 72 heures. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par suivi de la diffraction des rayons X.

3. CARACTERISATIONS :

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques d'analyses. Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'échantillon de référence.

c. Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon le mieux cristallisé est donné sur la figure III – 10. Cette dernière montre la présence de tous les pics caractéristiques de la zéolithe Na-ZSM-5 comparé avec ceux trouvés dans la littérature par Breck (Figure III - 11). Le doublet et le triplet, situés respectivement entre 7– 9° et 22 – 25°, sont caractéristiques de la zéolithe Na-ZSM-5 et apparaissent nettement sur le diffractogramme de notre échantillon. Aucune autre phase cristalline n'est apparente, ce qui confirme la pureté des cristaux Na-

ZSM-5 synthétisés. Les paramètres de maille obtenus par indexation des raies les plus intenses (plus de 25 réflexions) en utilisant la méthode des moindres carrées sont :

$$a = 19.98 \text{ \AA} ; b = 20.01 \text{ \AA} ; c = 13.43 \text{ \AA}.$$

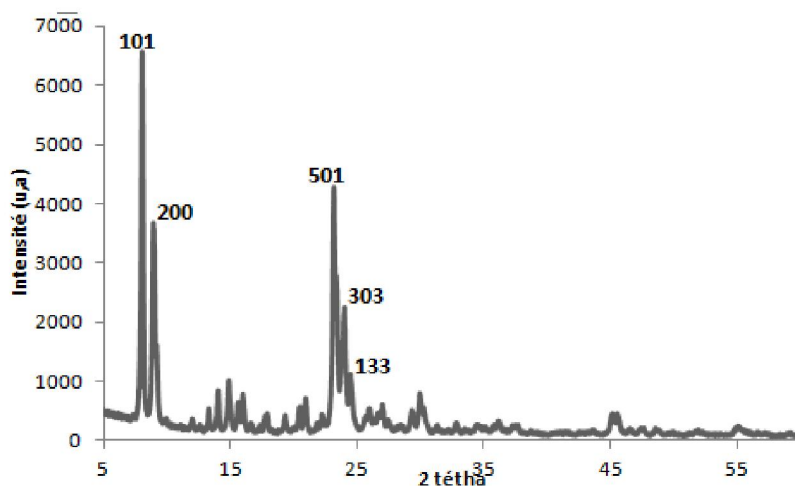


Figure III - 10 : Diffractogramme des RX de l'échantillon le mieux cristallisé de Na-ZSM-5.

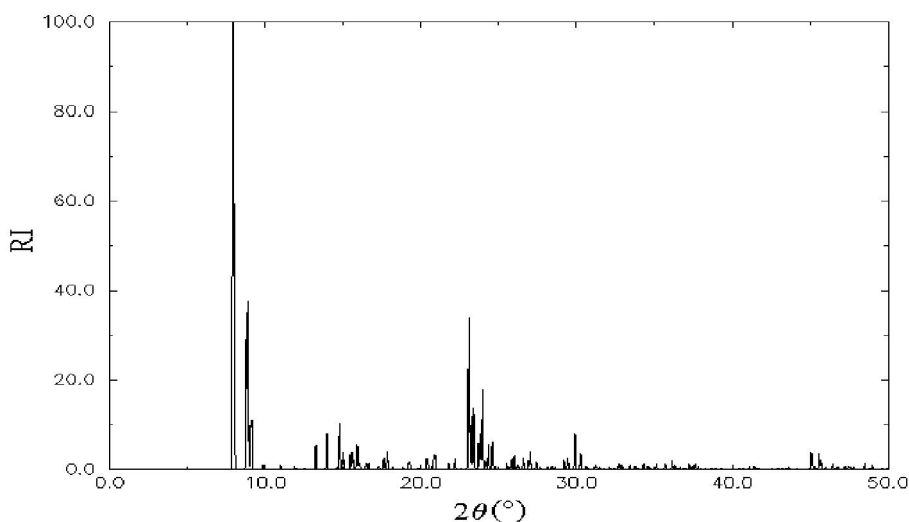


Figure III - 11 : Diffractogramme des RX de la zéolithe Na-ZSM-5 (Breck).

d. Analyse par spectroscopie infrarouge :

Le spectre infra rouge de l'échantillon le mieux cristallisé est donné sur la figure III - 12. Ce dernier met en évidence l'existence d'une bande d'adsorption à 542 cm^{-1} attribuée à l'élongation des cycles à cinq tétraèdres de la zéolithe Na- ZSM-5 et la vibration de déformation de la liaison Si-O. Deux autres bandes situées à 793 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} attribuées

respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison T-O-T : Si – O – Si et Si – O – Al.

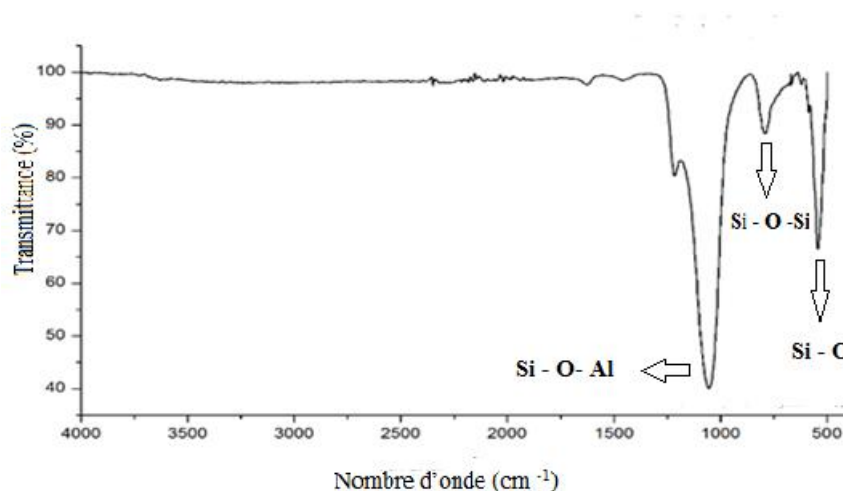


Figure III-12: Spectre IR de la zéolithe Na-ZSM-5.

e. Surface spécifique :

La surface spécifique de la zéolithe a été calculée par la méthode BET. La zéolithe analysée est préalablement calcinée pendant 12 heures (pour éliminer les molécules d'agent structurant) puis dégazé sous vide (2.10^{-6} torr), à la température ambiante pendant une nuit, afin d'éliminer l'eau faiblement adsorbée. Les résultats sont donnés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Résultats de l'échantillon le mieux cristallisé.

	Surface BET (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Surface microporeuse (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)
Na-ZSM-5	490,33	0,13	352,37	137,95

On constate que la zéolithe Na-ZSM-5 synthétisée présente une grande surface spécifique. L'isotherme d'adsorption d'azote est représentée sur la figure III - 13. L'isotherme est du type 1 de la classification de Brunauer [7] relatif à l'adsorption des solides microporeux, en effet le remplissage des pores s'achève pour environ $P / P_s = 0,4$. Au-delà de cette valeur, la variation de la quantité adsorbée est faible.

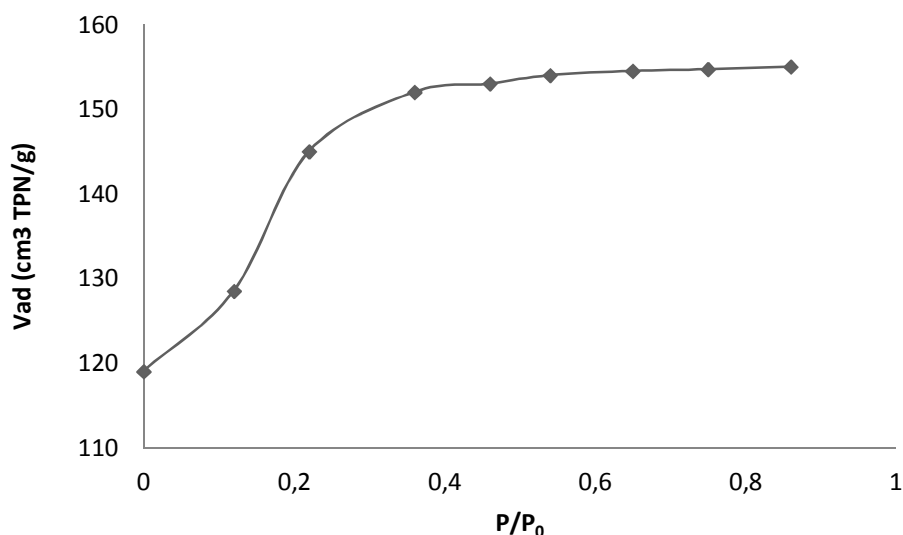


Figure III-13 : Isotherme d'adsorption d'azote sur la zéolithe Na-ZSM-5 synthétisée à partir de produits purs.

f. Microscopie électronique à balayage :

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'échantillon de Na-ZSM-5 est donnée dans la figure III - 14. On remarque que les cristaux de la zéolithe ont une forme régulière et homogène, avec de petites macles. Le cristal isolé présente une forme hexagonale de dimensions : $10\mu\text{m} \times 5,67\mu\text{m} \times 1,69\mu\text{m}$.

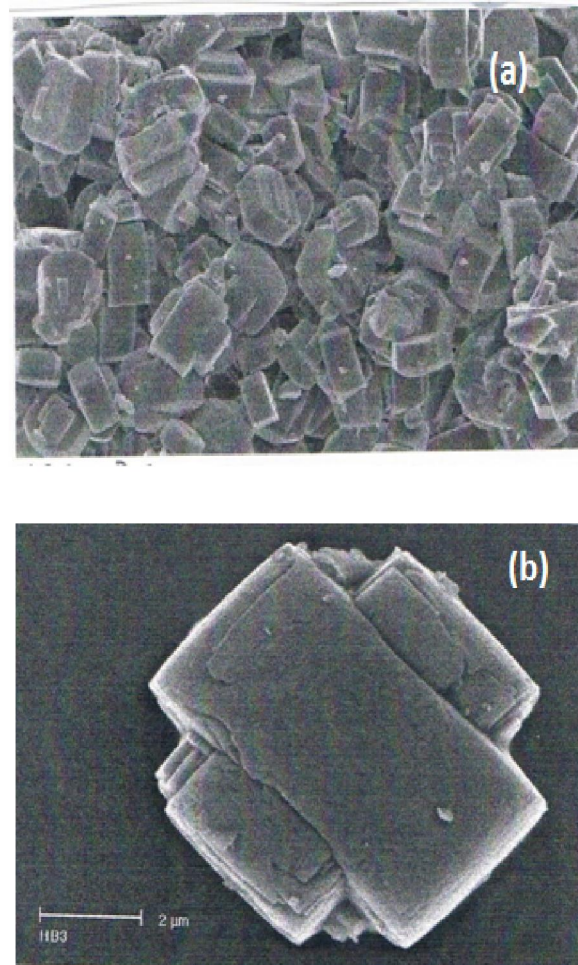


Figure III - 14 : Analyse par microscopie électronique à balayage de la zéolithe Na- ZSM-5 synthétisée à partir des produits purs a : agrégat de cristaux, b : cristal de forme hexagonale isolé.

IV. SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE ZSM-5 A PARTIR DE PRODUITS NATURELLES :

Nous avons également réalisé la synthèse de la Na-ZSM-5 à partir d'argiles naturelles : bentonite de forage (Maghnia), kaolin et terre décolorante.

1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉCHANTILLON D'ARGILE UTILISÉE :

L'influence de la nature de l'échantillon d'argile utilisée dans la synthèse de la zéolithe Na-ZSM-5 est vérifiée en suivant le procédé décrit dans le chapitre II (§ III-2). Les résultats des différentes cinétiques de cristallisation à partir des différentes argiles (traitée et non traitée) à la température de 130°C sont donnés sur la figure III- 15 et la figure III - 16.

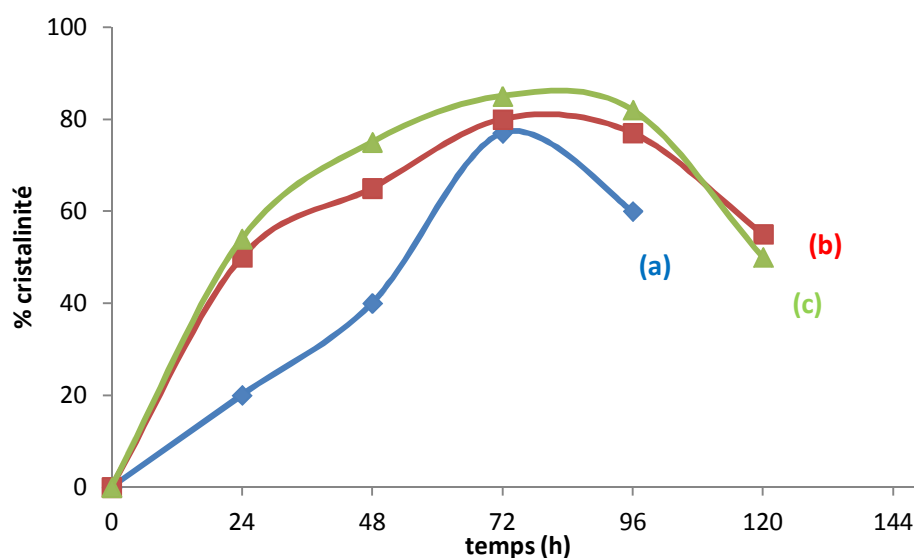


Figure III- 15 : Cinétique de cristallisation de la Na-ZSM-5 à partir de (a) : bentonite, (b) : bentonite calcinée à 550°C et (c) : bentonite - Na₂CO₃ calcinée à 800°C.

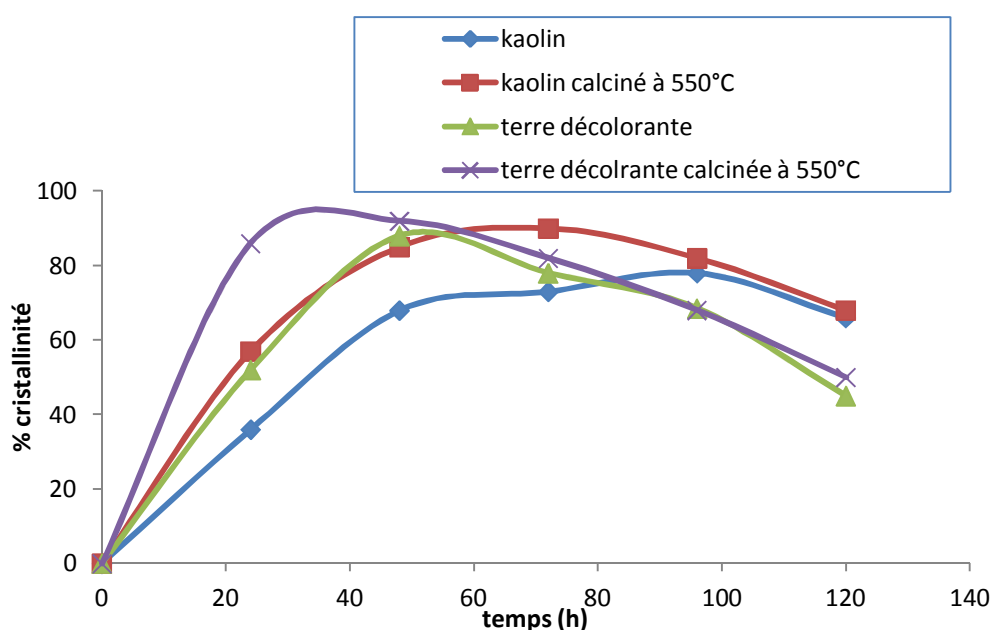


Figure III – 16 : Cinétique de cristallisation de la ZSM-5 à partir de la terre décolorante, terre décolorante calcinée, kaolin et kaolin calciné.

D'après la figure III – 15 on remarque que le traitement de la bentonite par calcination à 550°C puis par calcination à 800°C en présence de Na₂CO₃ augmente d'une part le rendement en cristaux de la ZSM-5 et d'autre part la vitesse de sa formation. Ce résultat est en accord avec la littérature [10, 11], puisque la structure de la bentonite est affectée sous une

température de 550°C, avec une diminution du pic de quartz. La réaction en présence de carbonate de sodium (50% en poids) à 800°C est favorisée à cause de la disparition du réseau argileux et la formation de silicate de sodium et d'aluminate de sodium.

Le même phénomène est observé dans le cas du kaolin et de la terre décolorante où leurs calcinations provoquent la destruction de leurs structures lamellaires et par conséquent leurs activations pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5 (figure III – 16).

Les résultats des meilleurs taux de cristallinité à 130 °C en utilisant les différentes argiles sont regroupées dans le tableau III – 2.

Tableau III - 2 : Résultats des meilleurs taux de cristallinités de la zéolithe ZSM-5 en utilisant les différentes argiles (traités et non traités) .

Echantillon d'argile	% de cristallinité maximum de la ZSM-5	Temps de cristallisation (h)
Bentonite non traitée	77,02	72
Bentonite calcinée à 550°C	79,89	72
Bentonite + Na ₂ CO ₃ et calcinée à 800°C	85,10	72
Kaolin non traité	78,16	96
Kaolin calciné à 550°C	89,94	72
Terre décolorante non traitée	88,23	48
Terre décolorante calcinée à 550°C	92,22	48

On remarque que le meilleur taux de cristallinité (92,22%) est attribué à l'utilisation de la terre décolorante calcinée à 550°C en seulement 48 heures.

a. Morphologie et tailles des cristaux :

La taille et la morphologie des zéolithes dépendent de nombreux facteurs tels que la composition du mélange réactionnel et la nature des réactifs.

Dans notre système réactionnel (0,012 Al₂O₃ ; 0,1 TPA-Br ; 0,27 Na₂O ; SiO₂ ; 0,2 H₂SO₄ ; 54 H₂O), nous avons comparé la taille et la forme des cristaux des différentes synthèses par microscopie électronique à balayage.

On remarque que les cristaux obtenus à partir de la terre décolorante calcinée à 550°C ont une forme hexagonale régulière et homogène avec de petites macles. Les cristaux isolés ont des faces bien définies dont les dimensions approximatives sont : $5 \times 3,75 \times 2,5 \mu\text{m}$ (figure III-17). Les faciès des cristaux de la zéolithe ZSM-5 synthétisée à partir du kaolin dans les mêmes conditions, présente la même forme avec les dimensions : $3,57 \times 5,95 \times 1,19 \mu\text{m}$ (figure III-18). Par contre la morphologie des cristaux de la ZSM-5 issus de la bentonite en présence de carbonate de sodium est sous forme de prisme orthorhombique allongé de dimension : $40 \times 15 \times 16 \mu\text{m}$ (figure III-19).

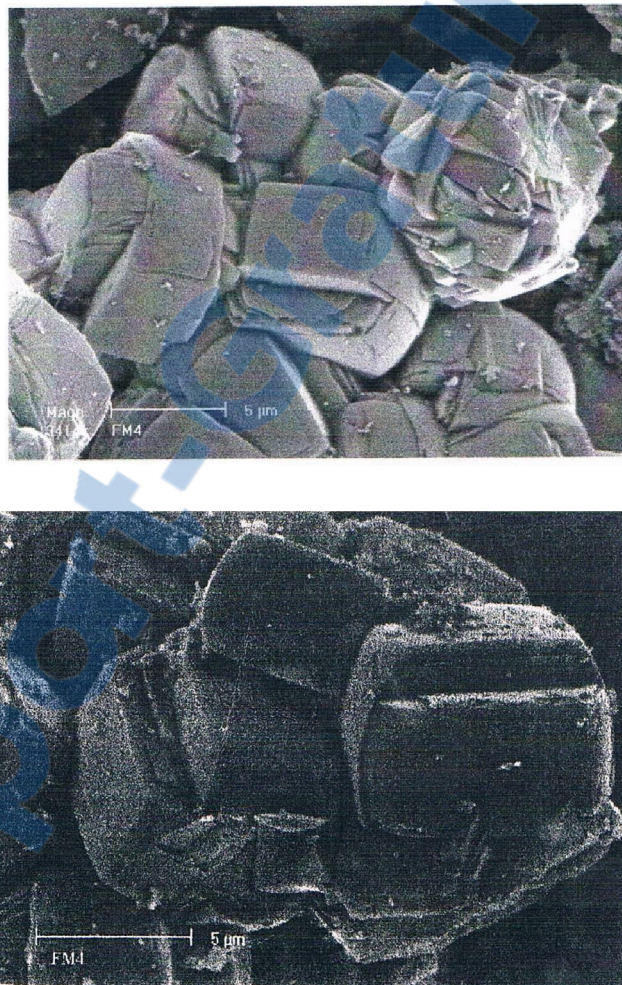


Figure III-17: Aspect des cristaux de la zéolithe Na-ZSM-5 obtenue à partir de la terre décolorante calcinée à 550°C.

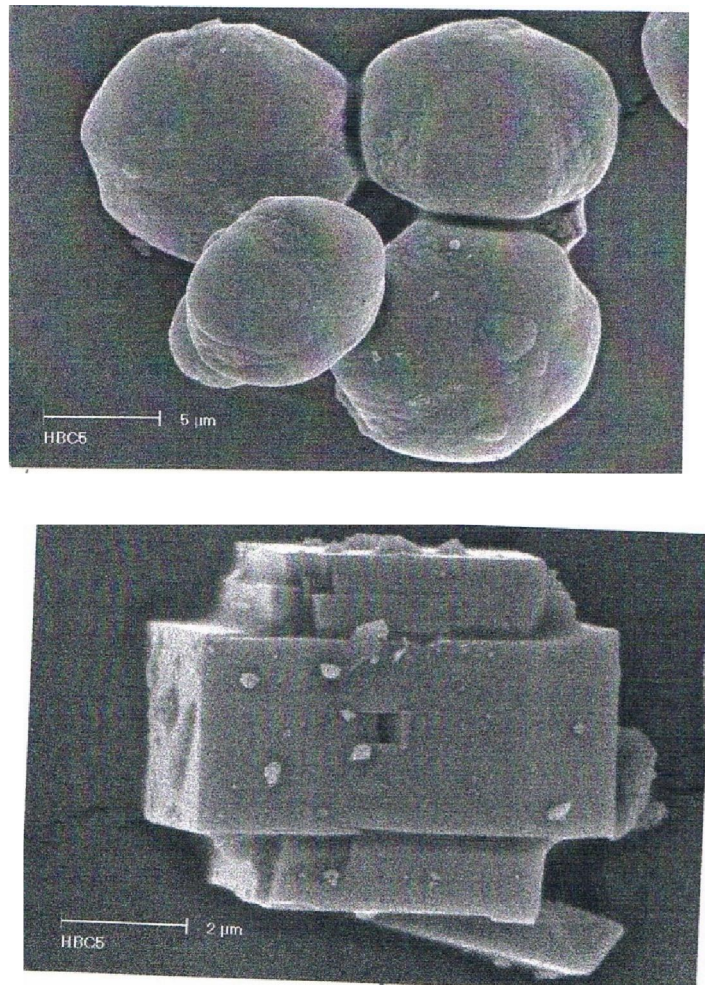


Figure III-18: Cristaux de la zéolithe Na-ZSM-5 obtenue à partir du kaolin calciné à 550°C.



Figure III-19: Aspect des cristaux de la zéolithe Na-ZSM-5 synthétisée à partir de la bentonite + CaCO_3 calcinée à 800°C .

V. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE (PZC) DE NA-MAG ET NA-ZSM-5 :

Pour déterminer les propriétés d'adsorption cationiques et anioniques de nos matériaux synthétiques (Na-mag et Na-ZSM-5), nous avons utilisé la méthode en batch pour déterminer leurs point de charge nulle.

2. MODE OPERATOIRE :

On prépare des solutions de NaCl (0,01 M) à différents pH initiaux (pHi) allant de 2 à 12, ajusté par addition de HCl ou NaOH (0,01 M). On met en contact 50 mg du solide (Na-mag ou Na-ZSM-5) avec 50 ml des solutions sous agitation pendant 24 h. Les pH des solutions après équilibre (pHe) sont ensuite mesurés pour chaque solide.

3. RESULTATS :

Les résultats obtenus du pHe en fonction de pHi sont représentés sur les figures III-20 et III-21 et les points de charge nulle (PZC) de la Na-mag et la Na-ZSM-5 sont l'intersection de ces courbes avec la droite $pHe = pHi$.

D'après la figure III-20, la valeur du PZC de la Na-mag est égale à 7,2 ce qui est en accord avec la littérature [8]. Au dessous de cette valeur la surface de la Na-mag est chargée positivement, tandis qu'au-delà, elle est chargée négativement.

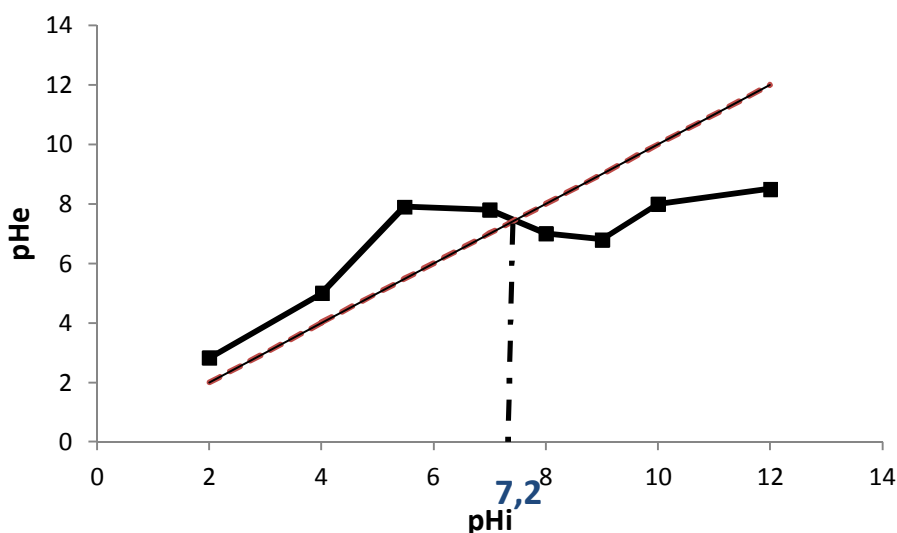


Figure III-20 : Evolution du pH équilibre en fonction du pH initiale en présence de Na-mag.

Pour la zéolithe Na-ZSM-5, le point de charge nulle déterminé à partir de la figure III- 21, est de 3,8. Cette valeur est en très bon accord avec les résultats de D.Shao et coll [9] où le PZC de la ZSM-5 était compris entre 3,7 et 3,9.

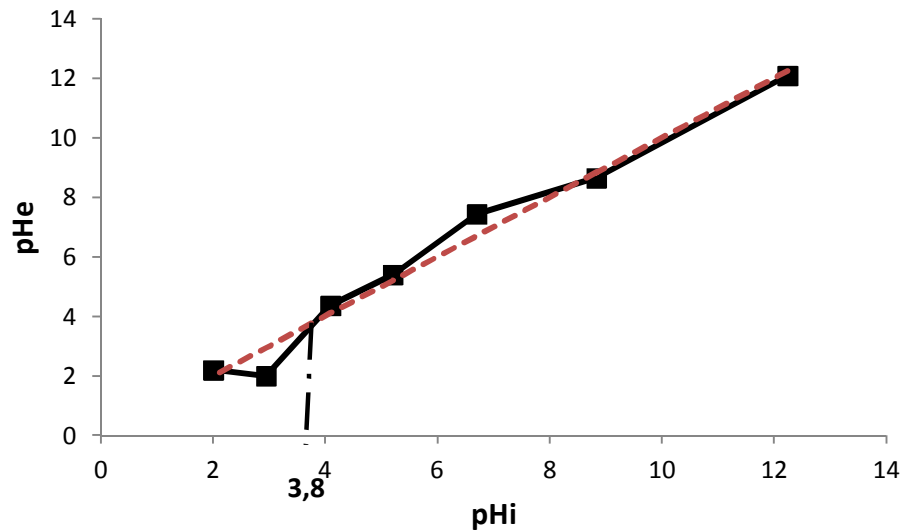


Figure III-21: Evolution du pH équilibre en fonction du pH initiale en présence de Na-ZSM-5.

VI. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons réalisé dans un premier temps, la synthèse de la Na- mag par la méthode hydrothermale directe. Les résultats de caractérisation physico- chimique (DRX, FTIR , ATD/TG et MEB) ont confirmés sa pureté et sa bonne cristallinité avec une distance interfolaire $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$. La Na-mag @ HTMDDP a été obtenu avec succès par la méthode d'imprégnation à sec de la Na- mag et des molécules HTMDDP. D'après le résultat de la diffraction des RX, la structure de la magadiite a été conservée après imprégnation avec expansion de de quelques feuillets ($d_{001} = 19,0 \text{ \AA}$). Les autres techniques d'analyses (FTIR, l'analyse thermique ATD/TG et la microscopie électronique à balayage) confirment la présence du ligand au sein de la Na-mag @ HTMDDP.

La synthèse de la zéolithe ZSM-5 a été étudiée dans un deuxième temps, en utilisant des produits purs puis des argiles naturelles. La cinétique de cristallisation de la ZSM-5 a été suivie en utilisant des produits purs à différentes températures à savoir : 100 °C, 130°C et 150°C. Le meilleur taux de cristallinité (100%), est obtenu après 72 heures sous la température de 130°C. Sa caractérisation par les différentes techniques d'analyses (DRX, FTIR, adsorption d'azote et MEB) montre que la zéolithe Na-ZSM-5 est pure et bien cristallisée avec une surface spécifique de $490,33 \text{ m}^2/\text{g}$ et des cristaux de formes hexagonales de dimensions : $10 \text{ }\mu\text{m} \times 5,67 \text{ }\mu\text{m} \times 1,69 \text{ }\mu\text{m}$. L'étude cinétique de cristallisation de la zéolithe ZSM-5 à 130 °C suivie par pH nous a permis d'interpréter son mécanisme de formation qui est en parfait accord avec les résultats de diffraction des RX.

L'étude de synthèse de la zéolithe ZSM-5 à partir de différents types d'argiles : kaolin, terre décolorante et bentonite a été réalisé à 130 °C. Le traitement thermique de ces argiles à 550 °C conduit a une augmentation du pourcentage en cristaux zéolithiques et une diminution du temps nécessaire à la cristallisation de la ZSM-5. Le meilleur taux de cristallinité (92,22%) est obtenu en utilisant la terre décolorante calcinée à 550°C en seulement 48 heures. Ce résultat est intéressant puisque le temps de cristallinité de la ZSM-5 est réduit de 24 heures par rapport à l'utilisation des produits purs.

Pour déterminer les propriétés d'adsorption cationiques et anioniques de nos matériaux (Na-mag et Na-ZSM-5), nous avons déterminé leurs points de charge nulle (PZC). Ces derniers sont respectivement : 7,2 et 3,8 pour la Na-mag et la Na-ZSM-5 et sont en effet en accord avec la littérature [9].

Références:

1. Kooli, F., et al., *Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5): p. 926-931.
2. Lagaly, G. and K. Beneke, *Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives*. American Mineralogist, 1975. **60**: p. 642-649.
3. Fujita, I., K. Kuroda, and M. Ogawa, *Synthesis of Interlamellar Silylated Derivatives of Magadiite and the Adsorption Behavior for Aliphatic Alcohols*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(16): p. 3134-3141.
4. Guo, Y., et al., *Preparation and characterization of magadiite grafted with an azobenzene derivative*. Solid State Sciences, 2004. **6**(9): p. 1001-1006.
5. Okutomo, S., K. Kuroda, and M. Ogawa, *Preparation and characterization of silylated-magadiites*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1): p. 253-264.
6. Howell, P.A., *Process for preparing crystalline zeolitic molecular sieves*, 1968, Google Patents.
7. Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
8. Benkhatou, S., et al., *Lead (II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(20): p. 9383-9395.
9. Shao, D., et al., *Photocatalytic elimination of Cr (VI) in aqueous solution by using ZSM-5 zeolite as catalyst and urea as coexisting organic contaminants*. Nano Life, 2015. **5**(02): p. 1542001.

Sommaire

I.	Introduction	84
II.	CARACTERISATION DE LA MAGADIITE ET DE LA MAGADIITE IMPREGNEE. 84	
1.	Analyse Chimique :	84
2.	Diffraction des rayonsX :	84
3.	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	85
4.	Analyse thermique et gravimétrique :	86
5.	Morphologie :	87
I.	ETUDE DES PARAMETRES DE SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE ZSM-5 à partir de produits purs:	90
1.	Etude de l'influence de la température de cristallisation:	90
2.	Etude de cristallisation à 130°C suivie par pH-métrie :	91
3.	Caractérisations :	92
a.	Diffraction des rayons X :	92
b.	Analyse par spectroscopie infrarouge :	93
c.	Surface spécifique :	94
d.	Microscopie électronique à balayage :	95
II.	SYNTHESE DE LA ZEOLITHE ZSM-5 A PARTIR DE PRODUITS NATURELLES : 96	
1.	Influence de la nature de l'échantillon d'argile utilisée :	96
a.	Morphologie et tailles des cristaux :	98
III.	Détermination du point de charge nulle (PZC) de Na-mag et Na-ZSM-5 :	102
2.	Mode opératoire :	102
3.	Résultats :	102
IV.	Conclusion :	104

I. INTRODUCTION :

Ce chapitre regroupe les différents résultats obtenus avec les solides préparés qui seront présentés en trois parties :

- A- Extraction du cuivre
- B- Adsorption du bleu de méthylène
- C- Application catalytique des différents solides à la réaction de Knoevenagel.

A- EXTRACTION DU CUIVRE**1. PROCEDURE D'EXTRACTION DU CUIVRE (II) :**

Dans une série de tubes à centrifuger en polypropylène, nous avons mis en contact pendant un temps et sous agitation, 0,1 g de solide avec 10 ml d'une solution aqueuse de cuivre de concentration 100 ppm ($1,57 \cdot 10^{-3}$ M) et de pH convenablement choisi pour assurer un maximum d'extraction sans toutefois dépasser le pH de début de précipitation de l'hydroxyde. Le solide est séparé de la solution aqueuse par centrifugation pendant 10 minutes à 12500 tour/min. On prélève ensuite un volume V de la solution aqueuse que l'on dilue pour le dosage du métal par ICP-AES. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes $R\% = f(\text{pH})$.

$$R\% = 100 \cdot \frac{n_{Ms}}{n_{Maq,i}} \quad \text{Equation IV – 1.}$$

où : n_{Ms} et $n_{Maq,i}$ désignent , respectivement le nombre total de moles du métal dans la phase solide à l'équilibre et le nombre total initial de moles du métal dans la phase aqueuse Ici, "total" se réfère à " toute forme chimique". Elle est déterminée à partir des concentrations analytiques du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction ($[M_{aq,i}]$ et $[M_{aq,e}]$):

$$R\% = 100 \cdot \frac{[M_{aq,i}] - [M_{aq,e}]}{[M_{aq,i}]} \quad \text{Equation IV – 2.}$$

Remarque sur l'extraction liquide –solide :

Le coefficient de distribution liquide-solide de l'espèce M est le rapport entre la concentration en phase solide et en phase liquide. Il s'exprime en (mL / g) contrairement à l'extraction liquide-liquide où le coefficient de distribution n'a pas d'unité.

$$D_M (ml / g) = \frac{[M]_s (mol / g)}{[M]_{aq} (mol / ml)} \quad \text{Equation IV-3.}$$

Tous les sites de complexation du solide ne sont pas équivalents, que ce soit d'un point de vue thermodynamique ou en termes d'accessibilité, notamment les sites de surface externe et ceux de l'intérieur du solide diffèrent. Des complexes de stœchiométrie variée peuvent ainsi se former dans le solide. Aussi une variation significative des propriétés extractives peut-être observée suivant la concentration du métal en phase aqueuse. De même, la façon avec laquelle les ligands interagissent avec le solide ou la manière dont ils s'y organisent peut influencer significativement sur la cinétique ou encore sur la capacité d'extraction.

2. ADSORPTION DES CATIONS METALLIQUES SUR LES MATERIAUX EN FEUILLETS :

Les cations métalliques ont la capacité de s'adsorber sur les argiles mises en contact d'une phase aqueuse, soit par échange de protons avec les silanols, soit par physisorption sous l'effet de la charge de surface



L'adsorption des cations métalliques dépend fortement des propriétés de l'argile (densité en silanols et hétérogénéité de surface,...) [1] et des conditions en phase aqueuses (concentration en métal, force ionique ...)[2].

3. EXTRACTION DU CUIVRE PAR NA-MAG ET NA-MAG FONCTIONNALISEE :

a. Effet du pH :

Etant donné que les réactions impliquées dans l'adsorption engendrent un échange de protons, que ce soit ceux des sites silanols ou du ligand, il est intéressant de regarder l'influence du pH au cours de l'adsorption. La réaction de complexation des métaux divalents peut être décrite comme suit :



où M représente l'espèce métallique et HL représente le ligand HTMDDP.

Pour déterminer le domaine de pH d'extraction de Cu(II) par la Na-mag et Na-mag@HTMDDP, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH initial de la phase aqueuse. Les courbes d'extraction expérimentales ($R\% = f(\text{pHeq})$) de l'extraction du cuivre, par les différents supports sont représentés sur la figure IV - 1. Les extractions sont réalisées dans

les mêmes conditions, afin de comparer les propriétés des différentes sortes de supports. On constate que les résultats d'extraction du cuivre par Na-mag sont très faibles.

Toutefois, l'extraction du cuivre est fortement augmentée par la présence des molécules HTMDDP où un palier est obtenu à pH 1,8 qui traduit l'extraction totale du cuivre. De plus, la gamme de pH à laquelle l'extraction a lieu est abaissée comparativement avec celle obtenue lors de l'extraction du cuivre par le même ligand inséré au sein de la bentonite de forage de Maghnia (pHe = 2,2) [3].

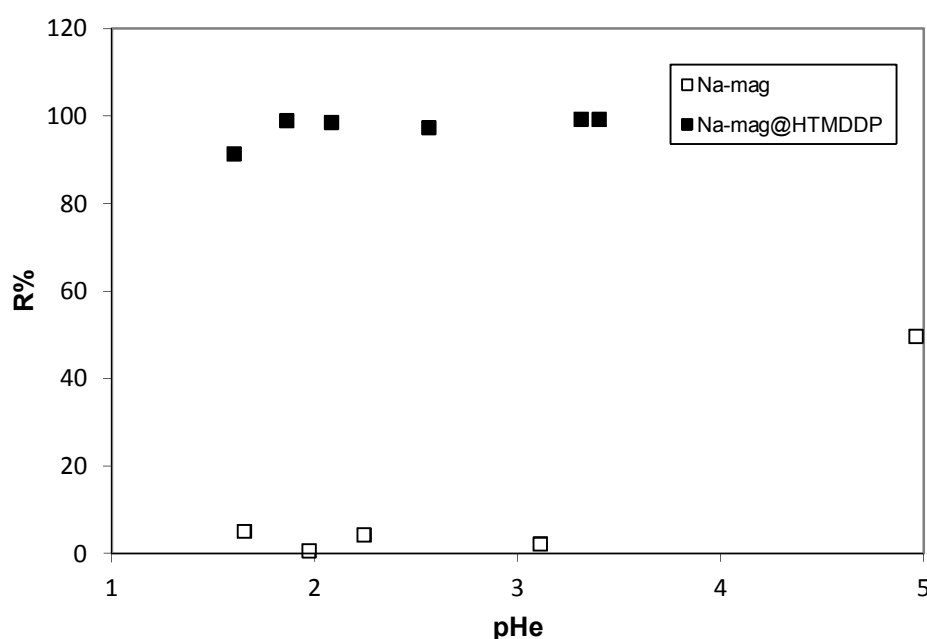


Figure IV- 1: Extraction du cuivre en fonction du pH, $[Cu^{2+}] = 100$ ppm; $[Na^+, H^+ - SO_4^{2-}] = 0,33M$; $T=25^\circ C$; $t = 150$ min; $m = 0,1g$; $[HTMDDP] = 0,66$ mmol/g.

b. Effet du temps d'équilibre :

L'effet du temps de contact a été étudié en utilisant un pH initial (pHi) fixé à 2,56 pour la Na-mag @ HTMDDP, la figure IV - 2 représente les variations du rendement de cuivre en fonction du temps.

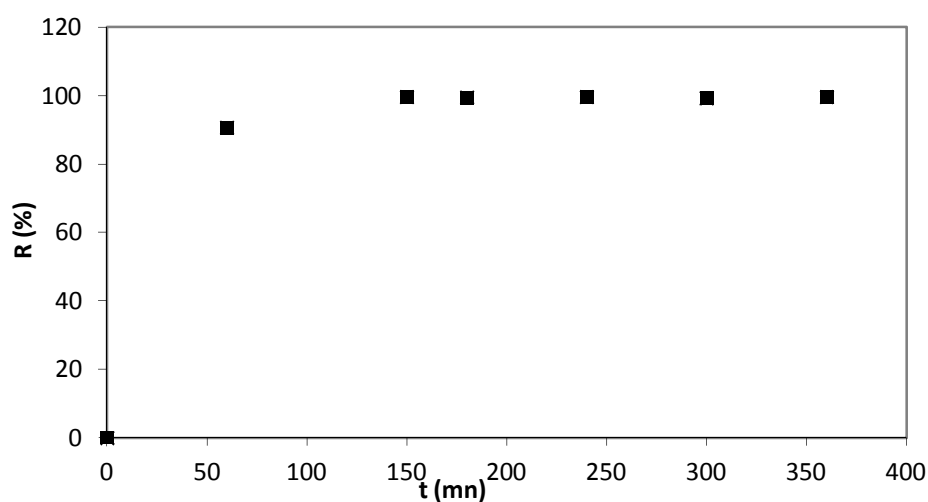


Figure IV – 2 : Extraction du cuivre par Na-mag @ HTMDDP.

pHi 2,56; $[Na^+, H^+, SO_4^{2-}] = 0,33M$; $T=25^\circ C$; $m = 0.1\text{ g}$; $[HTMDDP] = 0,66\text{ mmol/g}$.

On remarque que l'extraction du cuivre augmente jusqu'à atteindre un maximum après 150 minutes de temps de contact. Le temps de contact adopté pour cette étude est de 150 min.

4. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION :

Afin de comprendre le processus d'adsorption du cuivre (II) par la Na-mag @ HTMDDP, deux modèles cinétiques ont été appliqués: modèle du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre décrit dans le chapitre 1§D-III.

a. Pseudo -premier ordre :

La cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimée par l'équation de Lagergren (4)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equation IV-4.}$$

La droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (figure IV – 3), nous a permis de déterminer la constante de vitesse et le coefficient de corrélation R^2 qui sont donnés dans le tableau IV-1 .

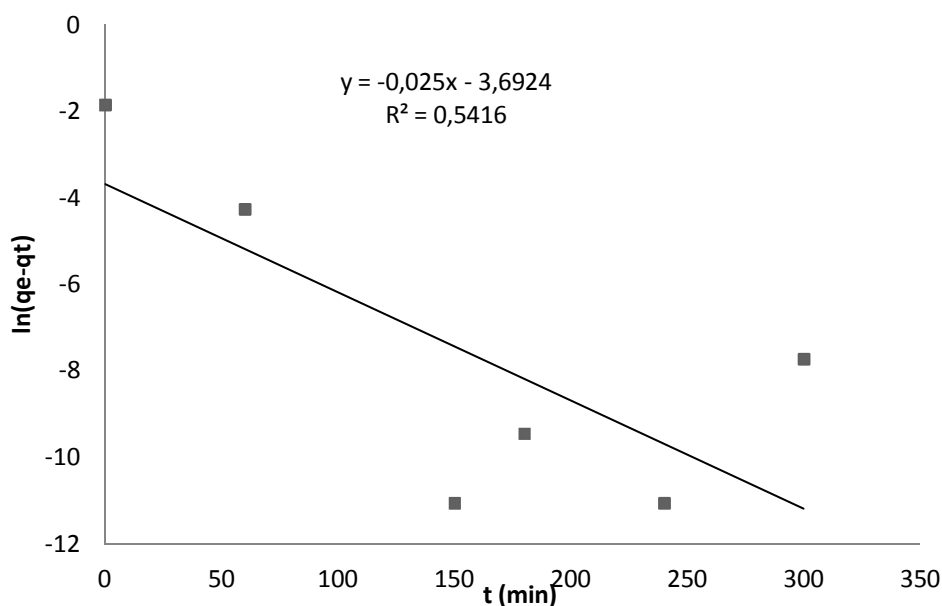


Figure IV-3 : La cinétique de la sorption pseudo-premier ordre de la Na-mag@HTMDDP.

Tableau IV-1. Paramètres cinétiques de la sorption de pseudo-premier ordre du Cu (II) par Na-mag @ HTMDDP.

System	R_1^2	k_1	$q_{e,exp}$	$q_{e,th}$
Cu-Na-mag@ HTMDDP	0,5416	0,025	0,157	0,025

$q_{e,th}$: quantité de l'ion métallique Cu (II) extrait à l'équilibre et déterminée théoriquement par l'équation IV-4.

$q_{e,exp}$: quantité de l'ion métallique Cu (II) extrait à l'équilibre et déterminée expérimentalement

b. Pseudo -second ordre :

Pour une cinétique du pseudo-second ordre, la loi de vitesse après intégration est exprimée comme suit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation IV-5.}$$

La droite t/q_t en fonction du temps t (figure IV – 4), nous a permis de déterminer la constante de vitesse k_2 et le coefficient de corrélation R_2^2 .

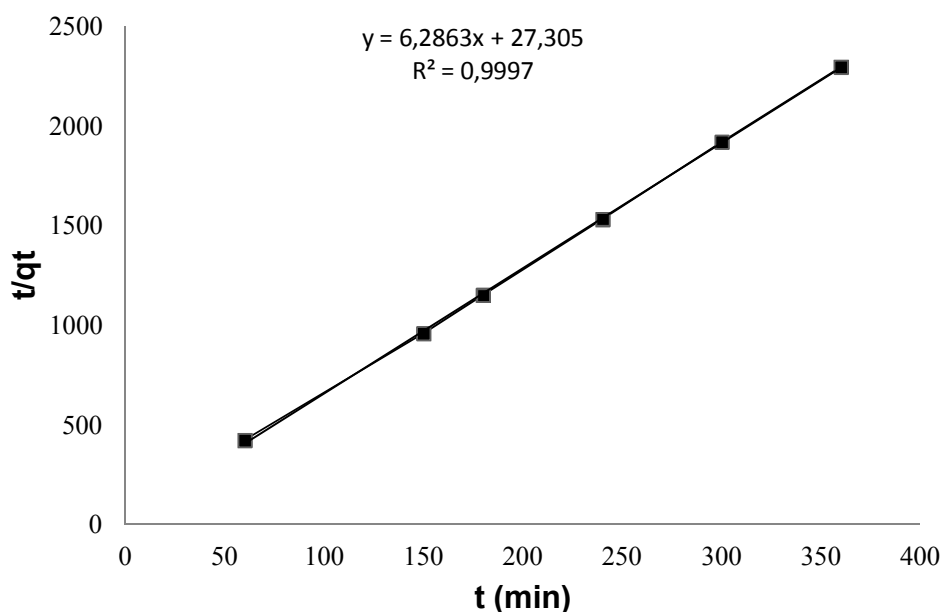


Figure IV- 4 : La cinétique de la sorption selon le modèle du pseudo-second ordre de la Na-mag@HTMDDP.

Tableau IV-2. Paramètres cinétiques de la sorption selon le modèle du pseudo-second ordre du Cu (II) par la Na-mag @ HTMDDP.

Systems	R_2^2	k_2	$q_{e,th}$ (mmol/g)	$q_{e,exp}$ (mmol/g)
Cu-Na-mag@HTMDDP	0,9997	1,450	0,159	0,157

$q_{e,th}$: quantité de l'ion métallique Cu (II) extrait à l'équilibre et déterminée par l'équation IV-5.

Le coefficient de corrélation déterminé ainsi que la quantité du métal extrait à l'équilibre sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement. Basé sur l'étude théorique d'Azizian [4, 5], le modèle du pseudo-second ordre convient le mieux lorsque la concentration initiale en métal est faible. En effet, dans notre cas, nous avons travaillé avec un excès de ligand et l'ordre cinétique observé est en accord avec la théorie. Cependant, il est à noter que ce résultat n'exclut en aucun cas une cinétique de chimisorption du

second ordre [6] où l'adsorption des cations métalliques se fait par complexation de ces derniers par le ligand présent dans la phase solide. En comparant les coefficients de corrélation, on remarque que le pseudo-second ordre correspond le mieux au processus d'extraction du Cu (II).

5. CAPACITE D'EXTRACTION

La capacité (mol/Kg) correspond à la quantité maximale de métal qui peut être adsorbée par unité de masse de solide, c'est-à-dire à saturation.

On pèse 0,1g de Na-mag @ HTMDDP dans une série de tubes en polypropylène, on ajoute dans chaque tube 10 ml d'une solution aqueuse de Cuivre ($\text{pHi} = 2,14 \pm 0,05$) à concentration croissante (allant jusqu'à 53 mmol / L), On place les tubes sous agitation pendant 150 min à 25 °C. Après séparation des phases par centrifugation, on dose le cuivre restant en phase aqueuse.

On remarque sur la figure I V - 5, un palier qui apparaît pour des concentrations initiales en cuivre supérieures à 40 mmol/L. La capacité de ce solide est de 0,33 mmol/g. Le rapport Ligand/Metal = L/M est égal à 2, la proportion trouvée est alors en accord avec la formation d'un complexe du type CuL_2 et un accès total aux ligands immobilisés figure IV-6. Ce résultat est similaire avec les résultats obtenus dans la littérature pour la même famille de ligands (pyrazolones) [7-11].

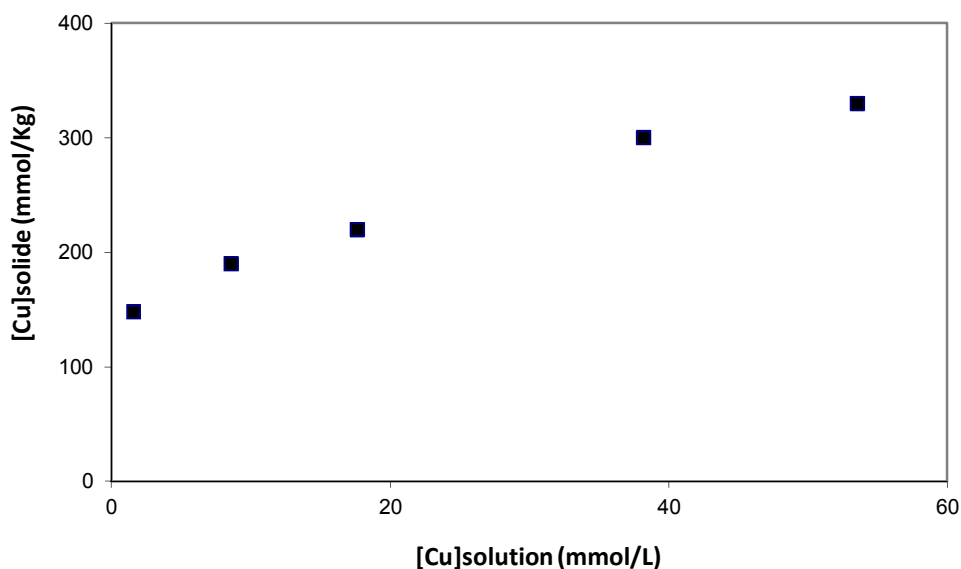


Figure IV- 5 : La capacité d'extraction du cuivre Cu(II) par Na-mag @ HTMDDP

$\text{pHi} = 2,14$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 150$ min; $m = 0,1$ g; $[\text{HTMDDP}] = 0,66$ mmol/g.

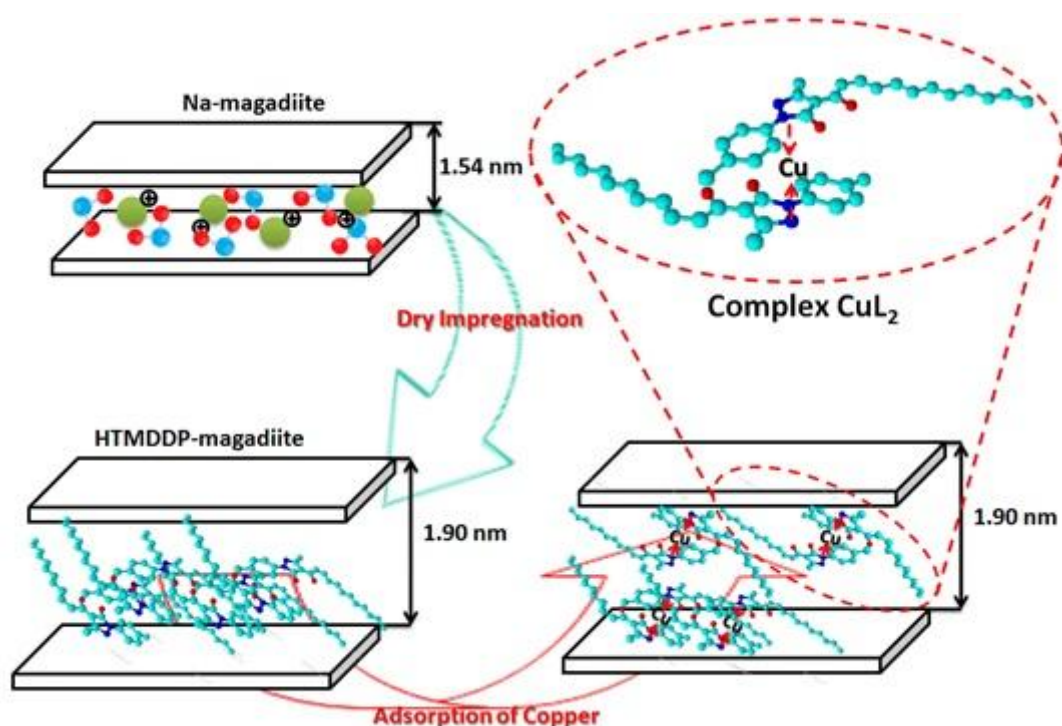


Figure IV- 6 : Diagramme schématique de la formation du complexe CuL_2 au cours de l'extraction du Cu(II) par la Na-mag @ HTMDDP.

6. EFFET DU RADICAL

Nous avons suivi l'extraction du cuivre par Na-magadiite imprégnée par une pyrazolone 1-(1-(4-chlorophenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl) dodecan-1-one qu'on note Na-mag@HCIMDDP. Les résultats de l'extraction sont représentés avec ceux de la Na-Mag@HTMDDP sur la figure IV-10. On remarque que le domaine d'extraction du cuivre par la Na-Mag@HCIMDDP est déplacé vers des valeurs de pH moins acides contrairement à la Na-Mag@HTMDDP ou la totalité du cuivre est piégé à $\text{pH} = 1,8$, ceci est probablement dû à l'effet mésomère donneur du chlore qui rend difficile la labilité du proton de la pyrazolone.

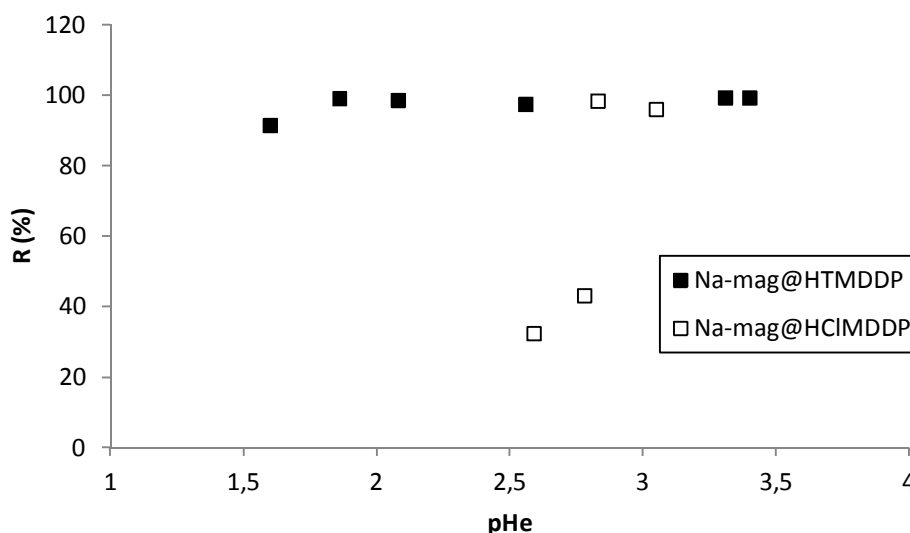


Figure IV-7: Extraction du cuivre en fonction du pH , Na-mag@HCMDDP = 0,7 mmol/g ; Na-mag@HTMDDP = 0,66 mmol/g ; $[Cu^{2+}] = 100$ ppm; $[Na^+, H^+ - SO_4^{2-}] = 0,33M$; $T=25^\circ C$;

$t = 150$ min; $m = 0,1$ g ;

B- ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR LA NA-ZSM-5 ET LA NA-MAG.

1. INTRODUCTION :

Nous allons présenter dans cette partie les résultats expérimentaux de l'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur la zéolithe Na-ZSM-5 et la Na-mag. Les différents paramètres d'adsorption étudiés sont : le temps, la masse, le pH et la concentration du BM.

2. EFFET DE PH :

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [6], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [13].

Le comportement de l'adsorption du colorant BM sur les deux adsorbants Na-ZSM-5 et Na-mag a été étudié sur une large gamme de pH allant de 2 à 12, les résultats sont représentés dans les figures IV-8-a et IV-8-b.

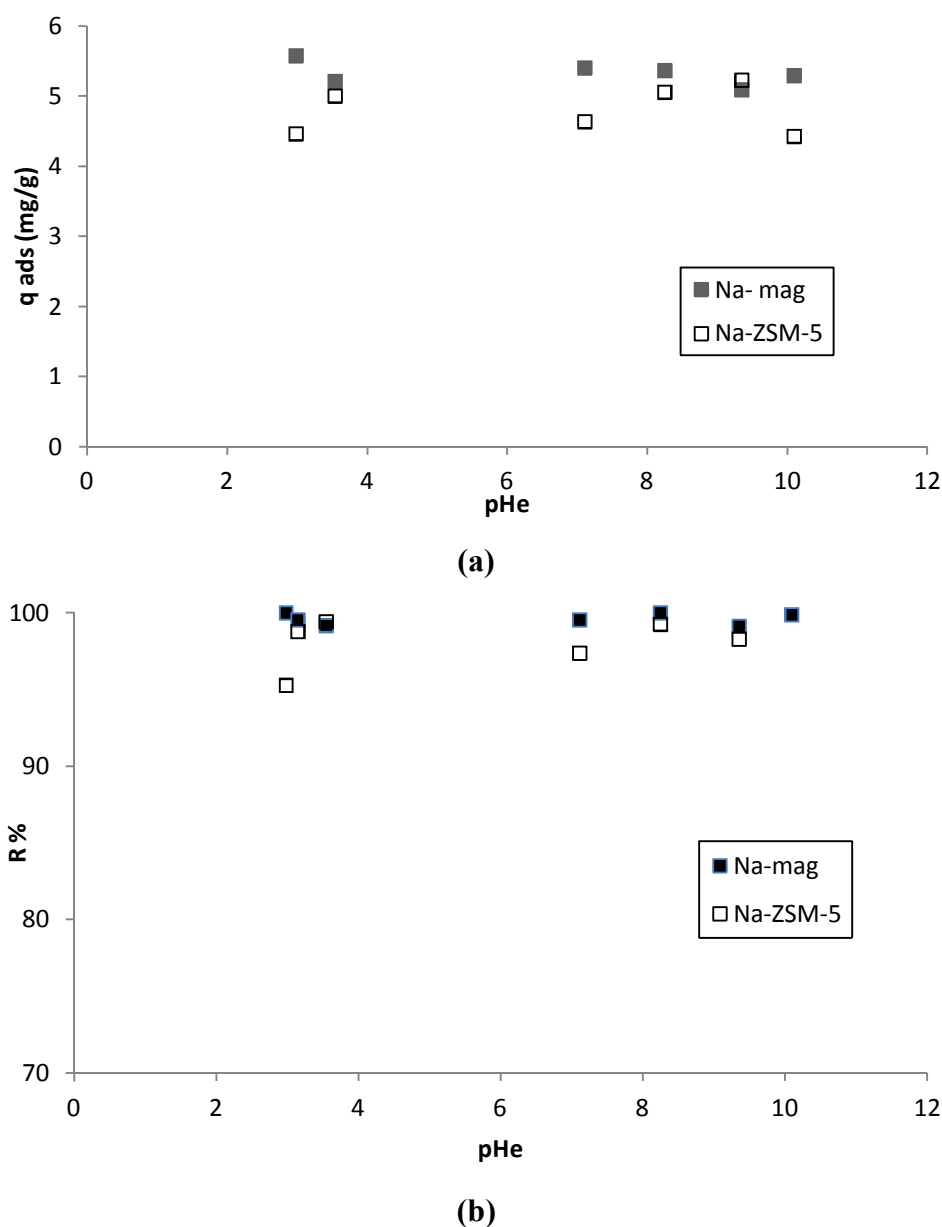


Figure IV-8: Effet du pH sur l'adsorption du BM par Na-mag et Na-ZSM-5 : [BM] = 50 ppm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min.

Les figures IV-8-a et IV-9-b montrent une augmentation de la quantité du colorant adsorbée par la Na-mag et la Na-ZSM-5 avec le pH de la solution. Les PZC de la Na-mag et la ZSM-5 étant, respectivement 7,2 et 3,8, les surfaces des deux solides sont chargées négativement aux $\text{pH} > \text{PZC}$, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique BM [12]. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{PZC}$, la surface des deux solides est chargée positivement, et donc favorise un phénomène d'échange entre le sodium de la Na-mag ou de la Na-ZSM-5 et les molécules BM. Ceci a été observé dans l'adsorption du BM par les argiles [13].

Pour ce qui suit toute l'étude de l'adsorption du BM a été réalisée sur des solutions à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ des deux adsorbants, soit $\text{pH} = 10$ pour la Na-mag et $\text{pH} = 5$ pour Na-ZSM-5.

3. EFFET DU TEMPS DE CONTACT

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants Na-ZSM-5 et Na-mag implique la détermination du temps de contact correspondant à l'équilibre d'adsorption pour chaque adsorbant. L'adsorption a été réalisée sur des solutions de BM de concentration initiale de 50 ppm à 25°C pour une durée de contact allant de 5 à 180 minutes. Les figure IV-9-a et figure IV-9-b montrent que l'adsorption du BM est totale par Na-ZSM-5 pendant les cinq premières minutes alors qu'elle est de 45 min pour la Na-mag, ceci est probablement dû à la différence de structure des deux solides. En effet, la structure microporeuse de la Na-ZSM-5 dont la surface spécifique est plus élevée ($490,33\text{m}^2/\text{g}$) facilite la diffusion par un phénomène d'osmose des molécules BM à travers les canaux capillaires. Dans les mêmes conditions, l'adsorption totale du BM par la Na-mag reste très rapide comparée à celle de la bentonite purifiée où le temps d'adsorption totale du BM est obtenu après 300 min [14]. Cela peut s'expliquer par la dispersion uniforme des sites d'adsorption dans le cas de la Na-mag dont la structure lamellaire est purement silicique, contrairement à la bentonite purifiée qui contient toujours des impuretés en faible quantités sous forme d'oxydes métalliques qui gênent l'adsorption du BM.

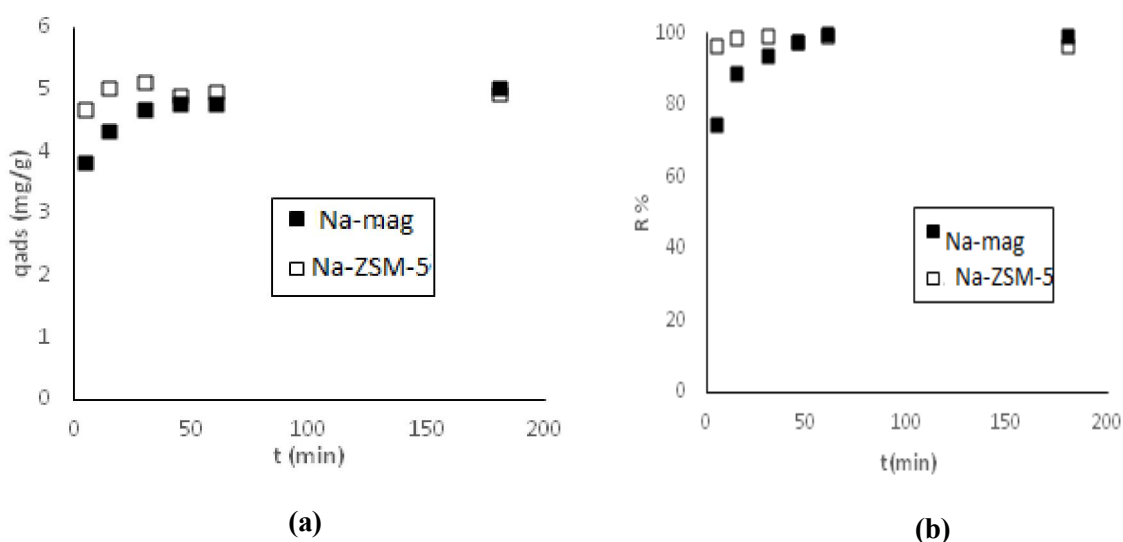


Figure IV-9: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par Na-mag ($\text{pH} = 10$) et Na-ZSM-5 ($\text{pH} = 5$) : $[\text{BM}]$: 50 ppm, T : 25 °C, 0,1 g.

4. MODELISATION CINETIQUE

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption, le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. La figure IV - 10 montre que $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps est non linéaire, on en déduit que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la Na-mag et celle de la Na-ZSM-5 ne peut être décrite par une cinétique du pseudo premier- ordre. Par contre, la représentation linéaire (Figure IV-11) de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculées pour le modèle du pseudo-second-ordre (Tableau IV-3), montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur la Na-mag et celle de la Na-ZSM-5. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e, \text{cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e, \text{exp}}$) (Tableau IV-3). Des résultats similaires ont été observés par d'autres auteurs[15].

a. Le modèle du pseudo-premier –ordre :

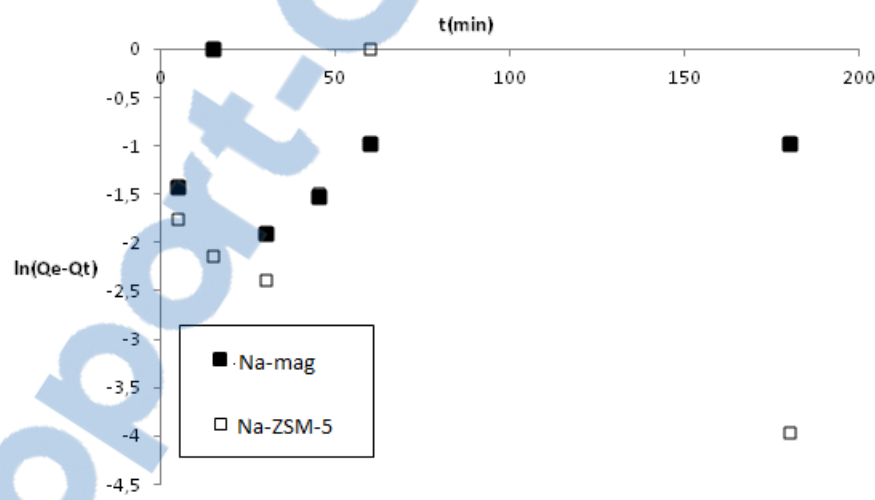
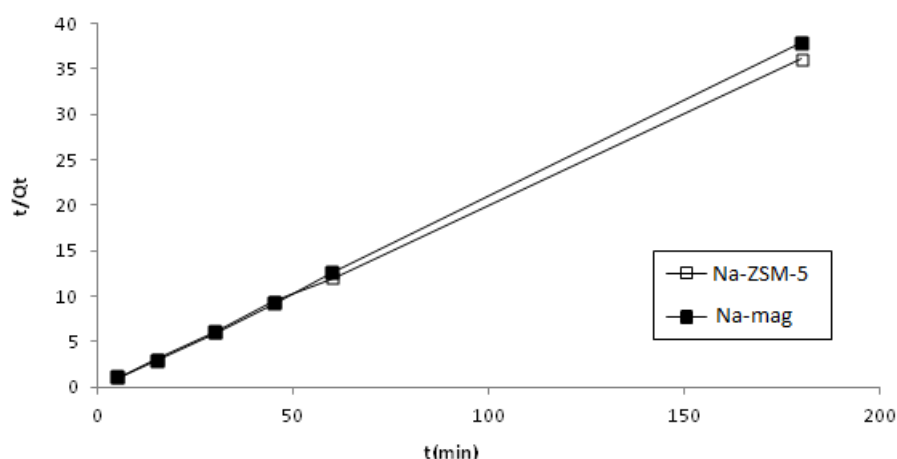


Figure IV-10 : Modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour la Na-mag et la Na-ZSM-5. [BM]: 50ppm, T: 25°C, 0,1g.

b. Le modèle pseudo-second-ordre :**Figure IV-11:** Modèle de pseudo-second-ordre pour la Na-mag et la Na-ZSM-5**Tableau IV-3 :** Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.

	R ²	K	Qe _{th} (mg/g)	Qe _{ex} (mg/g)
Na- ZSM-5	0,99	0,34	5,00	5,01
Na-mag	0,99	-0,22	4,72	4,98

5. EFFET DE LA CONCENTRATION DU BM :

La capacité d'adsorption du BM sur les deux matériaux a été suivie en variant la concentration initiale du BM entre 50 et 500 ppm. On remarque que la concentration initiale du BM présente un effet significatif sur la capacité d'adsorption des supports. Les quantités du BM adsorbées par les deux adsorbants (Na-mag et Na –ZSM-5) augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du BM, ce même phénomène a déjà été observé [16]. La Figure IV-12 montre que pour une concentration de 500 ppm, la capacité d'adsorption maximale du BM est de 33,40 mg/ g pour Na-mag, et de 23,75 mg/g pour la Na-ZSM5, cette différence est probablement due à la différence de structure des deux adsorbants. Cela peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules de BM à une concentration de 500 ppm qui vont diffuser vers les sites de la surface de l'adsorbant, l'apparition du palier est due à la saturation des sites d'adsorption [16].

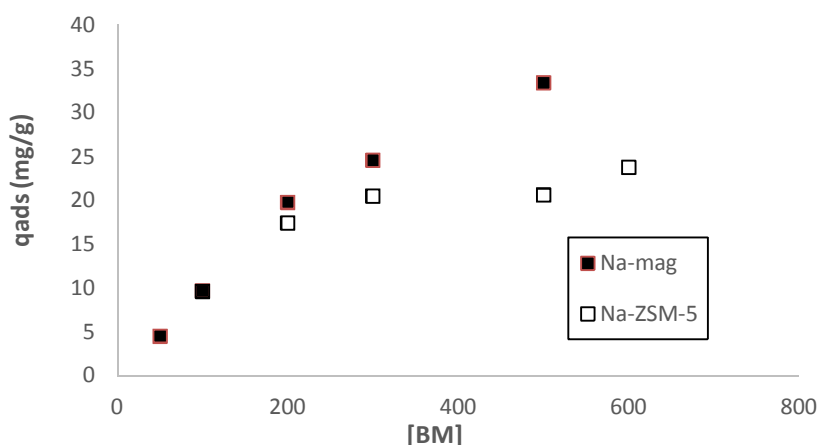


Figure IV-12: Effet de la variation de la concentration initiale sur l'adsorption du BM par Na-mag et Na-ZSM-5. T: 25°C, 0,1 g, t : 60 min.

6. EFFET DE LA MASSE DE L'ADSORBANT :

L'effet de la masse des deux adsorbants (Na-mag et Na-ZSM-5) sur l'adsorption du BM a été étudié à 25°C pour un intervalle de 50 à 500 mg pendant 60min. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV-13-a et IV-13-b.

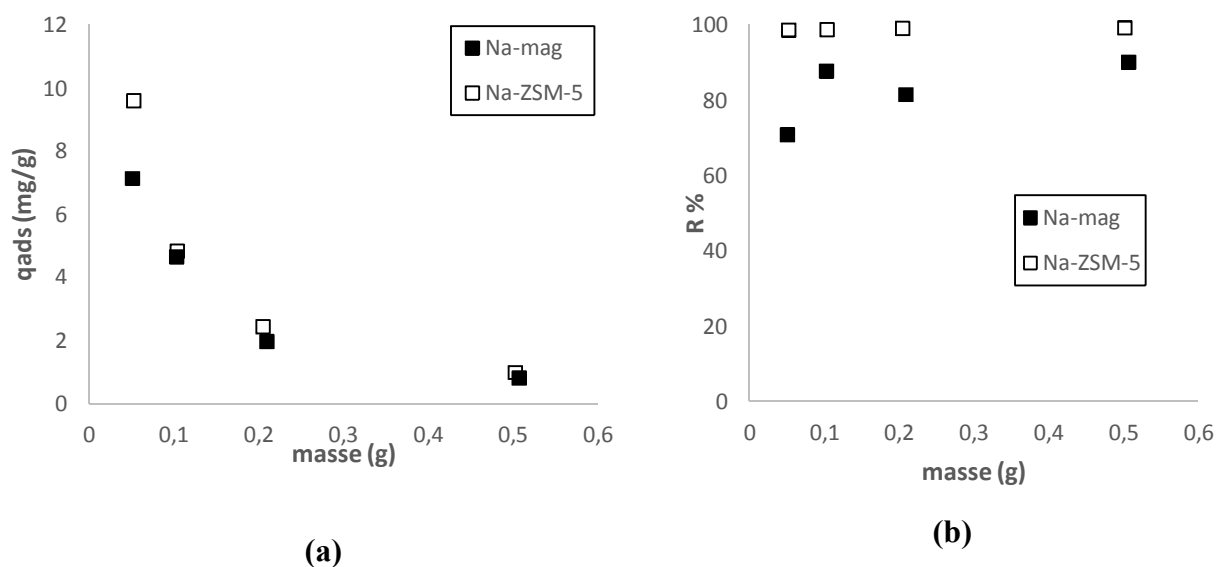


Figure IV-13: Effet de la variation de masse sur la quantité piégée.

[BM]:50 ppm T: 25°C, t : 60min.

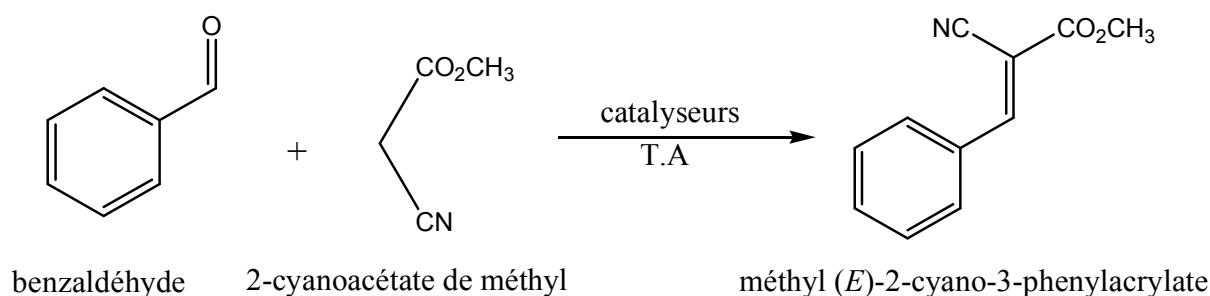
On remarque que le pourcentage d'adsorption du BM augmente avec la masse de l'adsorbant (figure IV-13-b) à cause du nombre de sites disponibles [17]. Cependant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue (figure IV-13-a).

C- APPLICATION CATALYTIQUE :

I. REACTION DE CONDENSATION DE KNOEVENAGEL

1. INTRODUCTION :

Afin de valoriser nos matériaux chargés et non chargés en cuivre : Na-mag, Na-ZSM-5 ainsi que Cu-Na-mag et Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS (obtenus après extraction du cuivre à 100 ppm), nous avons testé leur pouvoir catalytique dans la réaction de condensation de Knoevenagel. Il s'agit de la condensation du benzaldéhyde avec le 2-cyanoacétate de méthyle.



2. CATALYSEURS UTILISES :

Les catalyseurs solides qu'on a utilisés dans la réaction de condensation du benzaldéhyde avec le 2-cyanoacétate de méthyle sont :

- la Na-mag et la Na-ZSM-5 préparées selon les protocoles décrits dans le chapitre II.
- Cu-Na-mag et Cu-Na-ZSM-5 obtenues après extraction du cuivre (Cu^{2+}) à 100ppm.
- Cu-BTS bentonite sodée obtenue après extraction du cuivre dans les mêmes conditions (100ppm).

3. MODE OPERATOIRE DE LA REACTION :

Nous avons réalisé cette réaction à température ambiante et en absence de solvant. 0,1g de catalyseur est mélangé avec 9,43 mmol de 2-cyanoacétate de méthyle et 9,43 mmol de benzaldéhyde dans un ballon sous agitation. La réaction est suivie par CCM. Après 24 h le mélange réactionnel est traité avec du dichlométhane afin d'extraire le produit. Après élimination du solvant par évaporation sous pression réduite, le produit réactionnel est analysé par RMN ^1H et RMN ^{13}C .

4. ETUDE STRUCTURALE DU PRODUIT OBTENU :

Les résultats des différentes analyses (RMN¹H, RMN¹³C...) (figure IV-15 et IV-16) du produit de condensation obtenue confirment la structure du (E) méthyl -2-cyano-3-phénylacrylate donnée sur la figure IV-14.

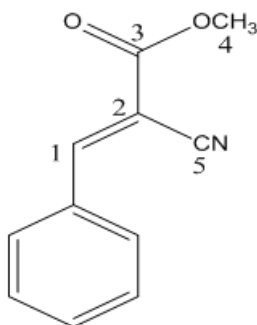


Figure IV-14 : Structure du (E) méthyl -2-cyano-3-phénylacrylate.

Formule Brute : C₁₁H₉NO₂

Point de fusion : 120°C

Aspect: solide jaunâtre.

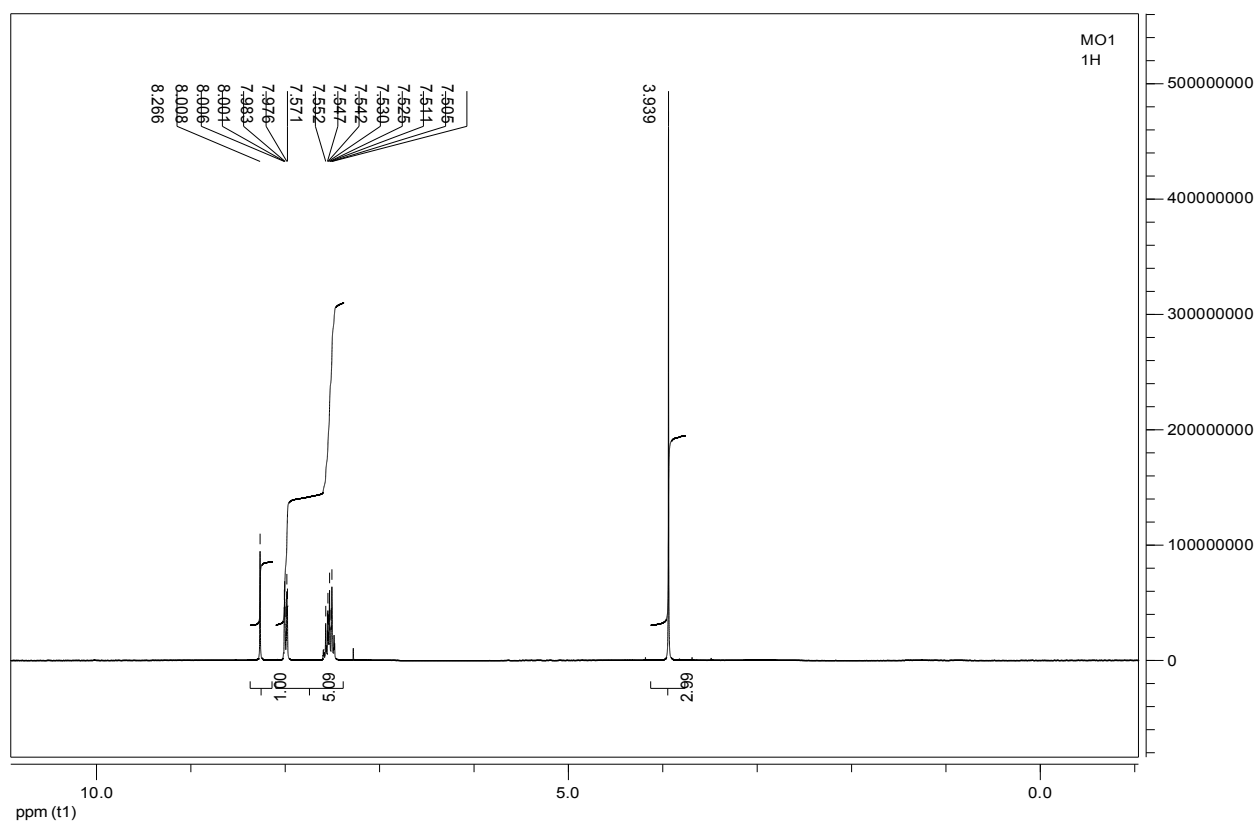


Figure IV- 15: Spectre RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) du produit de la réaction.

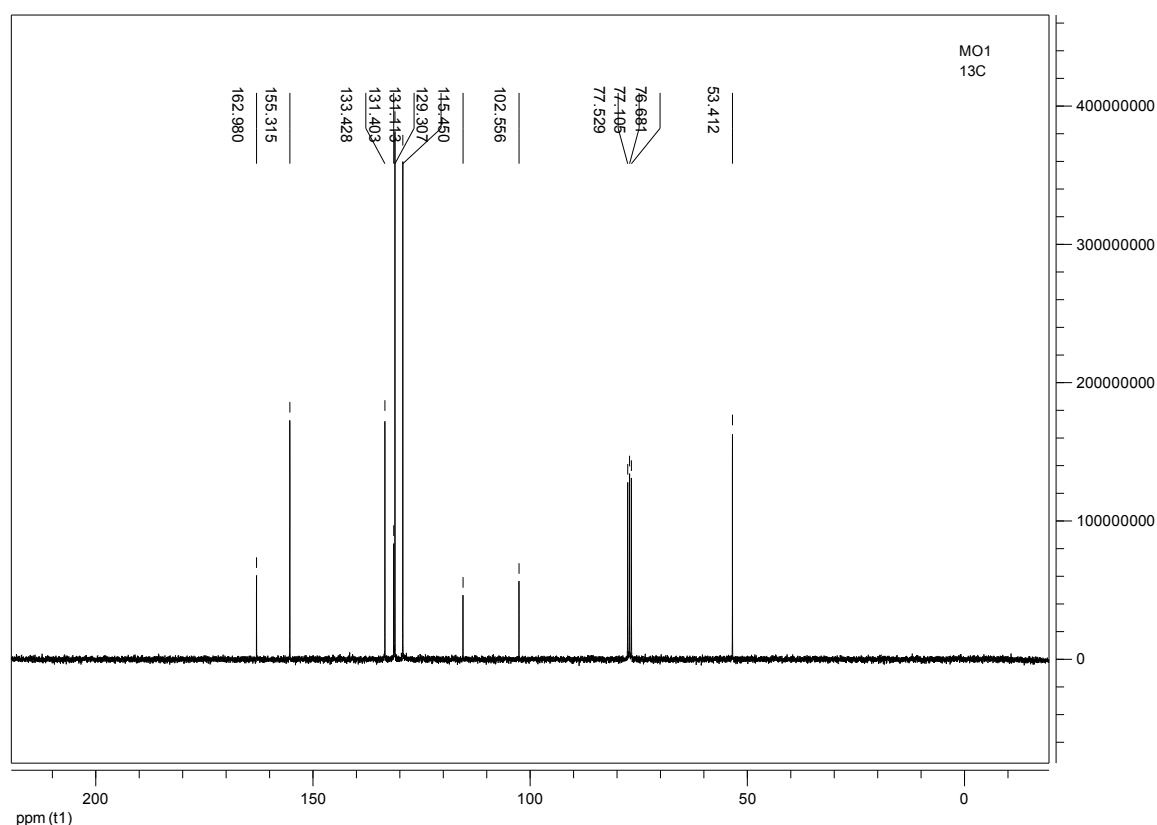


Figure IV- 16: Spectre RMN¹³C (75MHz, CDCl₃) du produit de la réaction.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.93 (s, CH₃); 7.50-8.00(m, 5H); 8.26 (s, 1H).

RMN¹³C (75MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 53.41(q, C⁴H₃); 102.55(s, C²); 115.45(s, C⁵); 155.31(d, C¹H); 162.98(s, C³=O).

Tableau IV-4 : Déplacements chimiques des protons par RMN ¹H

	Ph	H	CH ₃
δ (ppm) produit exp	7.50-8.00	8.26	3.93
δ (ppm) produit simulé par ChemDraw (E)	7.33-7.60	8.23	3.84
δ (ppm) produit simulé par ChemDraw (Z)	7.33-7.60	8.09	3.81

5. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Les résultats de la réaction de condensation en utilisant les différents catalyseurs sont reportés sur le tableau IV- 5.

Tableau IV- 5 : Taux de conversion et rendement du produit de réaction.

Catalyseurs	Taux de Conversion (%)^a	Rendements ^b (%)
Cu- Mag	90	80
Na-Mag	65	50
Na-ZSM-5	0 ^c	-
Cu –Na-ZSM-5	0 ^c	-
Cu-BTS	5 ^c	-

^a : Conversion estimée par RMN¹H, ^b : Rendements en produit isolé ^c : oxydation du benzaldéhyde produit majoritaire.

D'après le tableau IV- 5, il apparaît clairement que la réaction en présence des catalyseurs Cu-Na-mag et Na-mag conduit à l'oléfine avec des rendements importants. Les analyses spectroscopiques RMN ¹H et RMN¹³C (figures IV-16 et IV-17) confirment l'obtention du produit souhaité.

La comparaison des spectres obtenus avec le spectre simulé par ChemDraw (tableau IV-4) confirme l'obtention du produit. Il faut signaler que la réaction est diastéréosélective car nous avons observé qu'un seul isomère (E) qui est le plus stable thermodynamiquement.

La réaction en présence des catalyseurs à caractère acide : Na-ZSM-5, Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS dû à la présence d'aluminium, ne conduisent pas au produit de condensation, mais plutôt à l'oxydation du benzaldéhyde qui est due au contact de l'oxygène de l'air. Ceci a été déjà remarqué dans les travaux de kaddar et coll [18].

6. MECANISMES DE LA REACTION :

Selon le mécanisme réactionnel donné par cavino et coll [19], nous avons essayé de proposer des mécanismes de la réaction de Knoevenagel supportée sur les catalyseurs Na-mag et Cu-Na-mag.

a. Mécanisme en utilisant Na-mag :

La figure IV-18 illustre les étapes du mécanisme de la réaction en utilisant la Na-mag comme support catalytique.

Etape 1 : Le catalyseur Na-mag à caractère basique capte un proton à partir du 2- cyanoacétate de méthyle.

Etape 2 : L'anion formé dans l'étape 1 est ajouté au groupe carbonyle de l'aldéhyde, donnant naissance à une nouvelle liaison C – C. Le produit d'addition généré est rapidement équilibré avec sa forme tautomère.

Etape 3 : L'élimination du groupe hydroxyle sous la forme d'ion hydroxyde conduisant à la formation du produit de condensation.

Etape 4 : Dans cette dernière étape, il y a formation de la molécule d'eau et régénération du catalyseur.

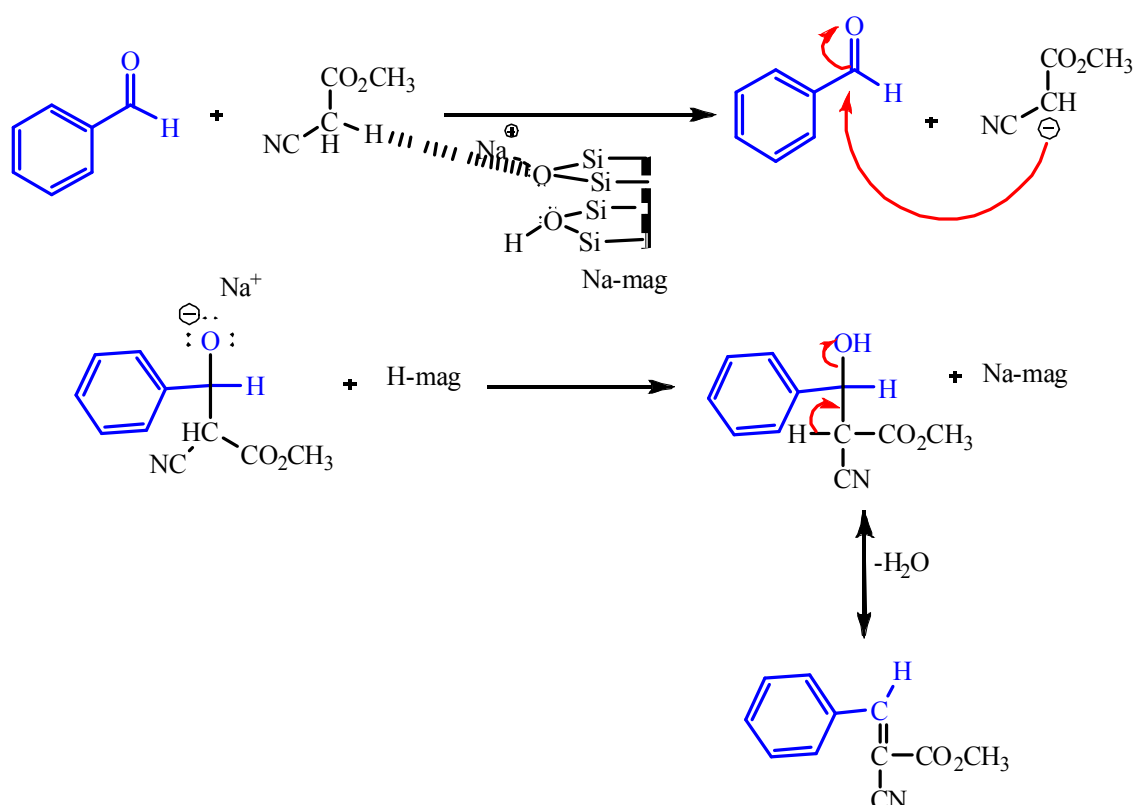


Figure IV- 17 : Proposition de mécanisme de la réaction de la réaction de Knoevenagel supportée par Na-mag.

b. Mécanisme en utilisant Cu-Na-mag :

Nous avons essayé de proposer un mécanisme de la réaction de condensation de Knoevenagel en utilisant le catalyseur Cu-Na-mag (figure IV-20).

Tous d'abord, il faut savoir que le catalyseur Cu-Na-mag a une structure de silicates lamellaire avec des cations compensateurs de sodium (Na^+) dont une partie a été échangée par des ions de cuivre (Cu^{2+}) (figure IV-19).

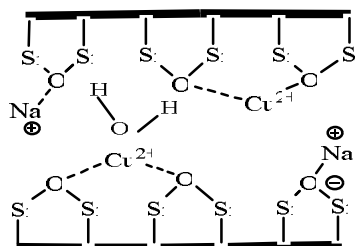


Figure IV-18 : Structure du catalyseur Cu-Na-mag

Etape 1 : Le cuivre va chélater le doublet de l'oxygène de l'aldéhyde ainsi que le doublet de l'azote du 2- cyanoacétate de méthyle qui deviendra plus électrophile. Les ions Na^+ présents dans la structure du catalyseur vont être échangés par les protons H^+ libérés.

Etape 2 : une nouvelle liaison C – C se forme donnant naissance au produit d'addition qui est rapidement équilibré avec sa forme tautomère.

Etape 3 : L'élimination du groupe hydroxyle conduit à la formation du produit de condensation et régénération du catalyseur.

Etape 4 : Dans cette dernière étape on a la formation de la liaison double $\text{C}=\text{C}$ et libération d'une molécule d'eau.

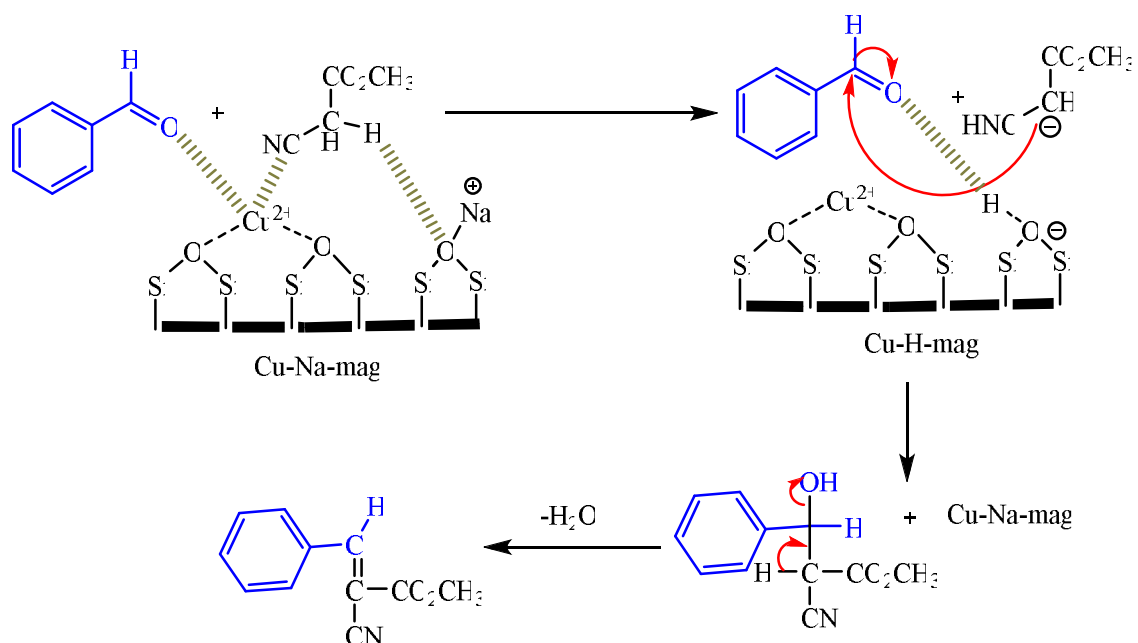


Figure IV- 19: Proposition de mécanisme de la réaction de knoevenagel supportée par Cu- Na-mag.

II. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons déterminé les propriétés d'adsorption, d'échange et catalytiques des solides préparés et caractérisés à savoir : la Na-mag et la Na-ZSM-5. Pour cela nous avons choisi l'étude de l'extraction du cuivre, l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et l'application catalytique dans la réaction de Knoevenagel.

Les résultats d'extraction du cuivre par Na-mag sont faibles par rapport à ceux obtenues avec Na-mag@HTMDDP qui présente un palier après un temps de 150 mn, ce qui traduit l'extraction de la totalité du cuivre initialement présente en solution. Le modèle cinétique approprié à l'extraction du cuivre par le matériau hybride Na-mag@HTMDDP est le pseudo-second ordre. L'étude de la capacité d'échange nous a permis de déterminer le complexe formé qui est du type CuL_2 avec un maximum de 330 mmol / kg.

Nous avons suivie l'extraction du cuivre par Na-mag imprégnée avec Na-mag@HClMDDP. On a remarqué que le domaine d'extraction du cuivre par la Na-mag@HClMDDP est déplacé vers des valeurs de pH moins acides (pH=2,8) contrairement à la Na-mag@HTMDDP où la totalité du cuivre est piégé à pH= 1,8, dû probablement à l'effet attracteur du chlore qui rend difficile la labilité du proton de la pyrazolone. Ce résultat nous mène à dire que l'utilisation de la Na-mag@HTMDDP peut être utile pour le traitement des effluents qui sont généralement acides.

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur la zéolithe Na-ZSM-5 et la Na-mag a été suivie en variant différents paramètres qui sont: le temps, la masse, le pH et la concentration du BM.

L'adsorption du BM est totale par Na-ZSM-5 pendant les cinq premières minutes alors qu'elle est de 45 min pour la Na-mag, ce qui est due à la différence de structure des deux solides. En effet, la structure microporeuse de la Na-ZSM-5 dont la surface spécifique est plus élevée ($490,33\text{m}^2/\text{g}$) facilite la diffusion par un phénomène d'osmose des molécules BM à travers les canaux capillaires. Dans les mêmes conditions, l'adsorption totale du BM par la Na-mag reste très rapide comparée à celle de la bentonite purifiée où le temps d'adsorption totale du BM est obtenu après 300 min [14]. Cela est dû à la pureté de la Na-mag dont la structure lamellaire est purement silicique, contrairement à la bentonite purifiée qui contient toujours des impuretés en faible quantités sous forme d'oxydes métalliques qui gênent l'adsorption du BM. Le modèle du pseudo-second-ordre reste le plus approprié pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption du BM sur les deux matériaux a été suivie en variant la concentration initiale du BM entre 50 et 500 ppm. Les quantités du BM adsorbées par les deux adsorbants (Na-mag et Na-ZSM-5) augmentent avec la concentration initiale du BM jusqu'à atteindre un palier, ce même phénomène a déjà été observé [16]. Pour une concentration de 500 ppm, la capacité d'adsorption maximale du BM est de 33,40 mg/g pour Na-mag, et de 23,75 mg/g pour la Na-ZSM5, ce qui est due à la différence de structure des deux adsorbants.

L'effet de la masse des deux adsorbants (Na-mag et Na-ZSM-5) sur l'adsorption du BM a été étudié pour un intervalle de 50 à 500 mg pendant 60 min. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'adsorption du BM augmente avec la masse de l'adsorbant ce qui est certainement due à l'augmentation du nombre de sites disponibles. Cependant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue, ce qui pourrait s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption.

En fin, pour tester le pouvoir catalytique des solides préparés : Na-mag et Na-ZSM-5 ainsi que ceux obtenus après extraction du cuivre (à 100 ppm) : Cu-Na-mag et Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS, nous les avons utilisés comme catalyseurs dans la réaction de condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le 2-cyanoacétate de méthyl sans solvant et à température ambiante. Les résultats d'analyses spectroscopiques RMN ^1H et RMN ^{13}C des produits confirment l'obtention du produit souhaité avec des rendements importants 65 et 90% en utilisant respectivement Na-mag et Cu-Na-mag comme catalyseurs. Par contre, La réaction en présence des catalyseurs à caractère acide : Na-ZSM-5, Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS dû à la présence d'aluminium, ne conduisent pas au produit de condensation, mais plutôt à l'oxydation du benzaldéhyde qui est due au contact de l'oxygène de l'air.

En fin, on a proposé deux mécanismes réactionnels en utilisant Na-mag et Cu-Na-mag comme catalyseurs à caractères basiques pour expliquer les résultats obtenus.

Références :

1. Fripiat, J.J., *Propriétés de surface des alumino-silicates*. Bulletin du Groupe français des argiles, 1957. **9**(9): p. 23-47.
2. Welte, B., N. Bles, and A. Montiel, *Etudes des différentes méthodes de spéciation des éléments lourds dans les sédiments. I. étude bibliographique (study of different methods of speciation of heavy metals in sediments I. A review)*. Environmental Technology, 1983. **4**(2): p. 79-88.
3. Bouazza, D., et al., *Cu (II) extraction from sulfate media by functionalized Algerian bentonites*. Oriental Journal of Chemistry, 2013. **29**(3): p. 991-1000.
4. Azizian, S., *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **276**(1): p. 47-52.
5. Azizian, S., *A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **302**(1): p. 76-81.
6. Ho, Y.S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
7. Miloudi, H., et al., *Acylisoxazolone-impregnated Si-MCM-41 mesoporous materials as promising liquid-solid extractants of metals*. Materials research bulletin, 2007. **42**(4): p. 769-775.
8. Bou-Maroun, E., G.J. Goetz-Grandmont, and A. Boos, *Sorption of europium(III) and copper(II) by a mesostructured silica doped with acyl-hydroxypyrazole derivatives*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **287**(1): p. 1-9.
9. Torkestani, K., et al., *Synergistic extraction of copper (II) and other divalent metals with 3-phenyl-4-acylisoxazol-5-ones and 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones in the presence of tri-n-octylphosphine oxide in toluene*. Solvent extraction and ion exchange, 1996. **14**(6): p. 1037-1056.
10. Bouazza, D., et al., *Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction*. Applied Clay Science, 2018. **151**: p. 118-123.
11. Attar, K., et al., *Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(4): p. 5351-5360.
12. Liu, W., et al., *Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013. **32**(3): p. 655-662.
13. Annehed, H., L. Fälth, and F. Lincoln, *Crystal structure of synthetic makatite Na₂Si₄O₈ (OH) 2· 4H₂O*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1982. **159**(1-4): p. 203-210.
14. EN-SCIENCESOS, D., *Mustapha DJEBBAR*, 2014, Université de Mascara.
15. Gürses, A., et al., *The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **131**(1-3): p. 217-228.
16. Özer, A. and G. Dursun, *Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(1-2): p. 262-269.
17. Hameed, B., *Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2-3): p. 939-944.

18. Kaddar, H., J. Hamelin, and H. Benhaoua, *Microwave-assisted 1, 3-dipolar cycloaddition reactions of nitrilimines and nitrile oxides*. Journal of Chemical Research, Synopses, 1999(12): p. 718-719.
19. Calvino-Casilda, V., et al., *Catalytic properties of alkali metal-modified oxide supports for the Knoevenagel condensation: kinetic aspects*. Catalysis Today, 2009. **142**(3-4): p. 278-282.

I.	Introduction :	106
A-	extraction du cuivre	106
1.	Procédure d'extraction du cuivre (II) :	106
2.	Remarque sur l'extraction liquide -solide	106
3.	Adsorption des cations métalliques sur les matériaux en feuillets :	107
4.	Extraction du cuivre par Na-mag et Na-mag fonctionnalisée :	107
a.	Effet du temps d'équilibre :	108
5.	Modèles cinétiques d'adsorption :	109
a.	Pseudo -premier ordre :	109
b.	Pseudo -second ordre :	110
6.	Effet du pH :	107
7.	Capacité d'extraction	112
8.	Effet du radical	113
B-	Adsorption du bleu de méthylène sur la Na-ZSM-5 et la Na-mag	114
1.	Introduction :	114
2.	Effet de pH :	114
3.	Effet du temps de contact	116
4.	Modélisation cinétique	117
a.	Le modèle du pseudo-premier –ordre :	117
b.	Le modèle pseudo-second-ordre :	118
5.	Effet de la concentration du BM :	118
c.	Effet de la masse de l'adsorbant :	119
I.	Réaction de condensation de Knoevenagel	120
6.	Réaction à température ambiante :	Erreur ! Signet non défini.
7.	Etude structurale du produit obtenu :	121

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Une voie de synthèse simple et efficace a été réalisée pour la préparation de Na-magadiite. La Na-mag @ HTMDDP a été obtenu avec succès par la méthode d'imprégnation à sec de la Na-magadiite avec la HTMDDP. Sur la base des résultats de caractérisation de la magadiite, la structure de la Na-magadiite a été conservée après imprégnation. FTIR, analyse thermique et MEB confirment la présence du ligand dans la structure Na-magadiite.

L'étude de la cinétique de synthèse de la zéolithe ZSM-5 à différentes températures nous a permis d'optimiser les paramètres permettant d'obtenir une zéolithe Na-ZSM-5 pure et bien cristallisée à partir des produits purs et des produits naturels.

Le temps d'équilibre de l'extraction du cuivre par Na-mag @ HTMDDP est obtenu après 150 min. Le modèle cinétique d'extraction adapté est de pseudo-deuxième ordre. Na-mag @ HTMDDP extrait le cuivre à pH faible 1,8, adapté au traitement des effluents contenant le cuivre (qui sont généralement acides). La capacité de ce matériau vis-à-vis du cuivre est de 330 mmol / kg et il est confirmé que le complexe formé appartient au type CuL_2 . Le processus d'extraction est probablement un échange d'ions entre Cu^{2+} en phase aqueuse et les protons H^+ du HTMDDP en phase solide.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par Na-ZSM5 et par Na-magadiite a montré que :

- Le processus d'adsorption dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant : la quantité de colorant adsorbée reste presque stable dans tout l'intervalle de pH [2-14] pour les deux solides.
- L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur la Na-magadiite et la Na-ZSM-5 montre que le processus d'adsorption est rapide, et que le mécanisme d'adsorption est décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.
- Les capacités d'adsorption maximales, sont respectivement de 33,40 mg/g et 20,50 mg/g pour la Na-magadiite et Na-ZSM-5. Ces valeurs montrent que la Na-magadiite présente une meilleure capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène.

Les solides préparés : Na-mag et Na-ZSM-5 ainsi que ceux obtenus après extraction du cuivre (à 100 ppm) : Cu-Na-mag et Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS, ont été utilisés comme

Conclusion générale

catalyseurs dans la réaction de condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le 2-cyanoacétate de méthyl. Les résultats d'analyses spectroscopiques RMN ^1H et RMN ^{13}C des produits confirment l'obtention du produit souhaité avec des rendements importants 65 et 90% en utilisant respectivement Na-mag et Cu-Na-mag. Nous avons réalisé cette réaction en absence de solvant, ce qui permet de développer une technologie propre, efficace et économique. La sécurité est améliorée, les traitements sont simplifiés et les coûts sont réduits.

Les catalyseurs utilisés étant des solides, ils peuvent être récupérer et recycler en fin de réaction. En effet, il suffirait juste de les laver avec de dichlorométhane et les sécher à 150°C pour pouvoir les réutiliser à nouveau.

La réaction en présence des catalyseurs à caractère acide : Na-ZSM-5, Cu-Na-ZSM-5 et Cu-BTS dû à la présence d'aluminium, ne conduisent pas au produit de condensation, mais plutôt à l'oxydation du benzaldéhyde qui est due au contact de l'oxygène de l'air.

Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal

Malika Boudahri¹ · Djamila Bouazza¹ · Mehdi Adjdjir^{2,3} ·
Hafida Miloudi¹ · Nebatti Abdelkader⁴ · Abdelkader Tayeb¹

Received: 2 March 2018 / Accepted: 11 May 2018
© Springer Science+Business Media B.V., part of Springer Nature 2018

Abstract This paper deals with the potential use of hybrid magadiite composite as an alternative adsorbent for the removal of copper ions. Na-magadiite was synthesized by the hydrothermal method. The hybrid magadiite was prepared by using pyrazolone as an organic ligand via dry impregnation technique from Na-magadiite. The hybrid magadiite composite is used in the removal of copper ions in sulphate media. The presence of an organic molecule in hybride magadiite is verified by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The X-ray diffraction pattern illustrates the intercalation of the organic ligand into Na-magadiite interlayers and the preservation of the structure after intercalation. The scanning electron micrograph images of modified Na-magadiite show the expansion of the basal spacing resulted in a breakup of the spherical nodules and the concomitant parallel arrangement of the platelets. In batch experiments, the influence of reaction time, kinetics, pH and the initial concentration of copper(II) were investigated. In the case of modified Na-magadiite, the kinetic model of extraction adapted is pseudo-second order. The metallic cation was extracted at a very low pH 1.9, and the capacity obtained is 330 mmol/kg, the complex formed is of the CuL₂ type.

Keywords Hydrothermal synthesis · Na-magadiite · Hybrid magadiite composite · Complex

✉ Mehdi Adjdjir
Mehdi.adjdjir@daad-alumni.de

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

² Division of Nanomineralogy, Institute of Functional Interfaces, Karlsruhe Institute of Technology, 76131 Karlsruhe, Germany

³ Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Dr. Moulay Tahar, Sidon, Algeria

⁴ Institute of Science, University Centre Belhadj Bouchaib, Karlsruhe, Algeria

Introduction

In the last few years there has been a growing interest in human activities such as mining, industry and sewage treatment discharges as well as electronic wastes, and agriculture fertilizers are some of the examples that contribute to the enhancement of heavy metal trace in wastewater such as Fe, Co, Zn etc., Among these heavy metals, copper is well known as one of the most harmful pollutants in the environment due to its high toxicity, non-degradability and bioaccumulation [1]. Recovery of these metals can be carried out by several methods such as adsorption, precipitation, electrodialysis, and liquid–liquid extraction. Liquid–solid extraction appeared as an alternative to liquid–liquid extraction to prevent the use of hazardous organic solvents and for the regenerating of the solid adsorbent. This has prompted researchers to develop different solid adsorbents such as resins, zeolites, silicas and clays. So far, the use of these solids in the treatment of aqueous solutions is reported in the literature [2–6]. Most of these solid adsorbents present a lack of extraction capacity. To solve this problem, several researchers introduce different organic ligands into the solid matrix to increase their extraction capacities [7–10]. Guerra et al. [11] reported the use of natural and modified magadiite as adsorbents to remove Th(IV), U(VI), and Eu(III) from aqueous media—in thermodynamic and equilibrium study. In most cases, the amount of heavy metal absorbed onto these organo-modified clays was much greater than that adsorbed onto the unmodified clays under the same experimental conditions [12, 13]. The use of an organic ligand with natural clay may decrease the extraction capacity by causing an in situ-complexation with the metals that already exist in the natural clay. To avoid the mentioned phenomenon, synthetic clay as Na-magadiite has been used. The choice of this kind of synthetic clay is based on its physical and chemical properties similar to natural clay such as sorption of water and polar organic molecules [14], cation exchange of interlayer sodium cations [15, 16] and intercalation of different chemical species into the magadiite [17–22], toxic substance removal like arsenic(III) [23], and arsenic(V) [24]. It is known that the organic ligands are intercalated into H-magadiite. The aim of this study is to report the performance of the dry impregnation to intercalate 1-dodecanone,1-(5-hydroxy-3-methyl-1-*p*-tolyl-1*H*-pyrazol-4-yl) (HTMDDP) into Na-magadiite instead of H-magadiite and its used in the copper(II) remediation process.

Experimental

Reagents

The silica gel (Ludox 40%) and NaOH were obtained commercially from Aldrich. The 1-dodecanone, 1-(5-hydroxy-3-methyl-1-*p*-tolyl-1*H*-pyrazol-4-yl) (HTMDDP) (Fig. 1) was supplied by the SNPE Corp. France. The stock solutions of Cu(II) (1 g/L) were prepared by dissolution of the corresponding salt (CuSO₄, Merck a.r. grade)

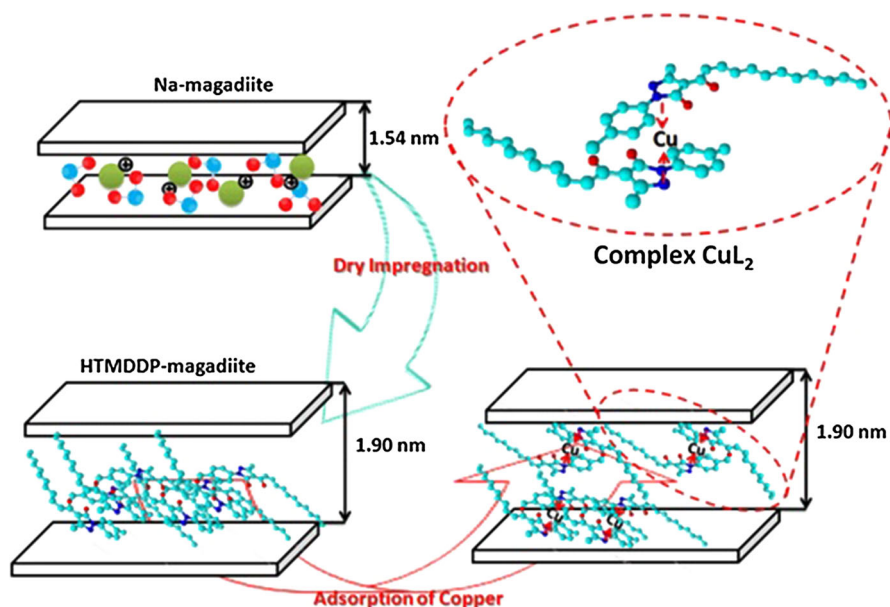


Fig. 1 Schematic diagram of the dry impregnation and adsorption process of copper

in deionized water. The reagents used for the preparation of different solutions such as Na_2SO_4 , H_2SO_4 and toluene are all Merck a.r. grade.

Synthesis of Na-magadiite

Na-magadiite (Na-mag) was prepared by the reaction of a silica gel, sodium hydroxide and deionized water as described by Okutomo et al. [25] with a molar ratio $\text{SiO}_2\text{:NaOH:H}_2\text{O} = 9\text{:}3\text{:}162$. After stirring for 2 h at room temperature, the mixture was transferred to a Teflon-lined cylindrical reactor, sealed and then heated at 150 °C for 48 h. The dispersion was then filtered and remaining solids were washed carefully with distilled water and dried at 70 °C during 12 h.

Preparation of hybrid magadiite composite

The HTMDDP (see Fig. 1) was introduced into the solid supports by using the dry impregnation method [23]. An appropriate amount of Na-mag is mixed with 10 mL of toluene solution containing 1 mmol of HTMDDP. The mixture is continuously stirred up until total evaporation of the solvent under atmospheric pressure. The obtained solid was washed with HNO_3 0.5 M, to avoid the ligand dissolution in the aqueous phase in the form of its anion A^- , then dried under atmospheric pressure at 80 °C for 24 h. The impregnated material obtained is named Hybrid mag.

Methods and characterization

In this study, various techniques were employed to characterize the Na-magadiite: the structures were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker-model D8 Advance X-ray diffractometer working with Cu radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) and grazing incidence optics. The angle of incidence was 2° in order to be sensitive to the near surface region. Attenuated total reflectance infrared spectra ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) of the solids were recorded with an ATI Mattson genesis series Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The thermal stability was studied by means of thermal gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) (Mac Science 2000S instrument). The samples were heated in the temperature range of $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ with $10^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate under synthetic air atmosphere. To complete the study of the morphology features, some samples were analyzed by the scanning electron microscopy (SEM) (Model JEOL JSM-840). Finally, the mass of impregnated HTMDDP was quantitatively determined by UV-visible spectrometry (Model HP 8453 Hewlett Packard) on the remaining washing solutions and mass-balance of the extractant.

Metal extraction procedure

The extraction of Cu(II) was carried out with batch experiments at 25°C . The 0.1 g of Na-mag and Hybrid-mag samples were mixed mechanically in polypropylene tubes with 10 mL of a 0.33 M aqueous metal solution (M^{2+} , H^+ , Na^+) SO_4^{2-} during 150 min separately. After phase separation with a high-speed centrifuge, the equilibrium pH (pH_e) was measured using a Jenco Electronics LTD pH-meter. Metal contents in aqueous phases were determined by atomic absorption spectroscopy on a Perkin-Elmer 2380 spectrophotometer.

Adsorption kinetic procedure

The kinetic study was carried out as described in section “[Methods and characterization](#)” for contact times ranging from 0 to 400 min. In order to understand the adsorption process, two kinetic models have been applied pseudo-first order and pseudo-second order.

Results and discussion

Chemical analysis

The chemical composition of the hybrid mag composite was found to be 660 mmol/kg. The impregnation yield is near 100%. This result is in agreement with that found by Bouazza et al. [26].

Infrared analysis

The FT-IR spectra of Na-mag and Hybrid mag composite (Fig. 2) exhibited bands in the region between 1250 and 1090 cm^{-1} which could be assigned to antisymmetric stretching of the Si–O–Si bond in the tetrahedral configuration ν_{as} (SiOSi) [14]. The band at 1630 cm^{-1} can be attributed to H–O–H bending vibration which shows the presence of some moisture in the samples. Bands in the 800–600 cm^{-1} region will involve the corresponding symmetric vibrations. The absorption band at 465 cm^{-1} corresponds to bending vibration of Si–O–Si. All these features are typical of Na-magadiite structure [27]. The sharp band at 3650 cm^{-1} due to OH stretching vibration of isolated silanol groups bonded to the silicon in both Na- and hybrid magadiite interlayer. The broad band between 3656 and 3146 cm^{-1} is assigned to the hydroxyl stretching vibrations. In addition to the vibrations of the hydroxyl and silanol observed in the region between 3500 and 3200 cm^{-1} , Hybrid mag exhibits additional bands that appeared at 2921 and 2837 cm^{-1} that could be assigned to the stretching vibration modes of anti-symmetrical stretching $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ and symmetrical stretching $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$, respectively, mainly attributed to vibration bands characteristic of HTMDDP [28]. These results confirm the presence of HTMDDP in X-ray diffraction. From the FTIR spectra, it can be concluded that the impregnation of HTMDDP into magadiite does not affect the functional groups that constituted the magadiite (FTIR) and no shift concerning these functional groups in comparison to Na-mag is observed. These can be related to the low amount of impregnated HTMDDP in Na-mag.

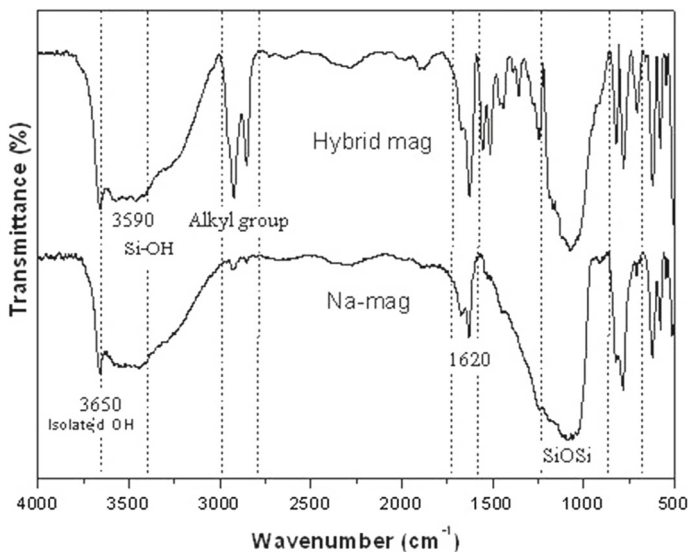


Fig. 2 Infrared transmission spectra of **a** Na-mag, **b** Hybrid-mag

X-ray diffraction

The XRD patterns of Na-mag and Hybrid mag composite are illustrated in Fig. 3. The Na-mag showed a basal spacing of $d_{001} = 1.54$ nm, reported for synthetic magadiite and exhibits all reflections that belong to a typical Na-magadiite [29, 30]. However, the hybrid mag sample exhibits typical basal space at $d_{001} = 1.54$ nm and an additional shoulder corresponding to 1.90 nm. The intensity of the first reflection at 1.90 nm is very weak related to the loading concentrations of HTMDDP. This result is in good agreement with that found by Kooli et al. [29], when $C_{16}TMABr$ solution was used, partial intercalation occurred using a relatively low concentration of 0.42 mol, with a small broad reflection at 3.10 nm. The appearance of the peak corresponding to the basal spacing 1.90 nm probably indicates the onset of formation of meso-structure. The value of the basal spacing remains fixed at $d = 1.54$ nm which could coincide with that of the starting Na-magadiite and confirm the intercalation of HTMDDP in plan conformation in respect to the Jahn–Teller effect [31]. These results confirm that the dry impregnation does not cause the appearance of contaminating phases or amorphization of the structure.

DTG and DTA analysis

Figure 4 gives an example of the thermogravimetric analysis of the samples. The DTG/DTA curves of Na-mag (a) exhibit three distinct stages of thermal degradation showing a 8.22% weight loss below 150 °C associated with the desorption of physically adsorbed water, second thermal stages were observed between 150 and 200 °C which presented a little mass loss (0.38%), which is attributed to the

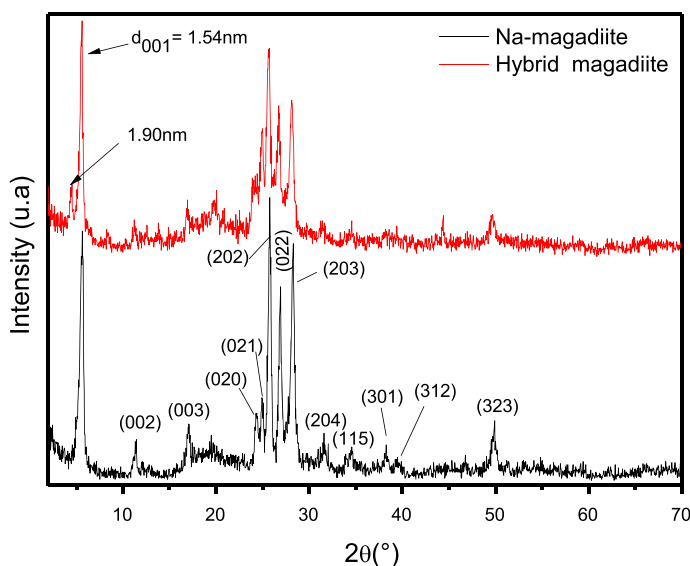


Fig. 3 Powder XRD patterns of **a** Na-mag, **b** Hybrid-mag

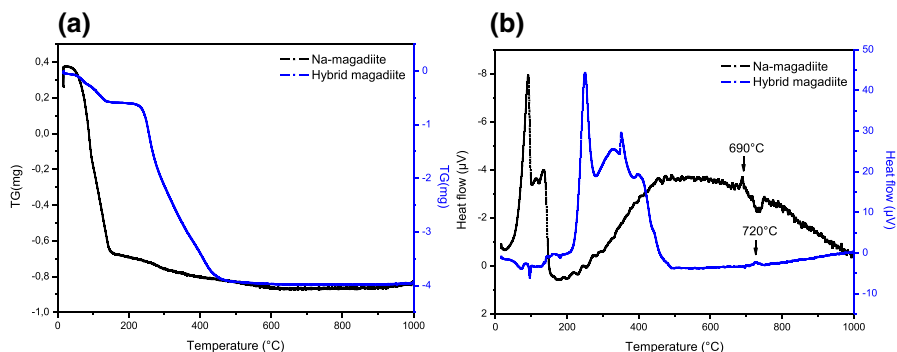


Fig. 4 TG (dashed line) and DTA (solid line) curves of **a** Na-mag and **b** Hybrid-mag

removal of water molecules intercalated and bound to Na^+ cations. The continuous weight loss of 1.76% attributed at an exothermic peak from 600 °C is attributed to the collapse of the structure and the reorganization into a new phase [30]. After dry impregnation of HTMDDP molecules (Fig. 4b), an important additional weight loss of 29.7% between 200 and 450 °C is observed, corresponding to the elimination of the organic ligand molecules.

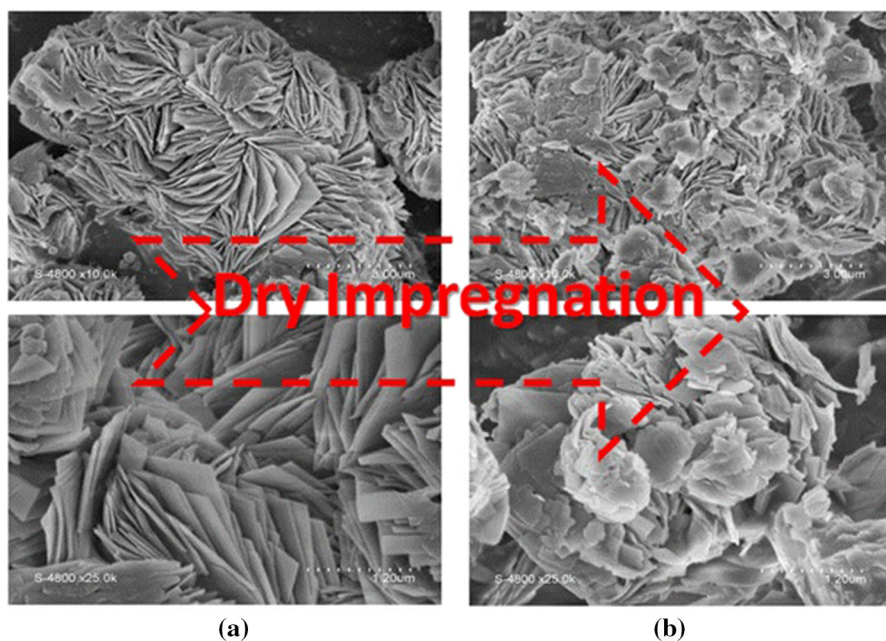


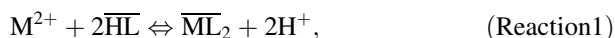
Fig. 5 Scanning electron micrograph of: **a** Na-mag, **b** Hybrid-mag

Morphology

The scanning electron microscopy (SEM) images of Na-mag and Hybrid-mag composite are shown in Fig. 5. The Na-magadiite is composed of lamellae with some aggregates randomly distributed. This material presents microlayers resulting from intergrown particles, which form a rosette-like assembly, similar observation was mentioned in the literature [25] as nanometric petals. After intercalation with HTMDDP the rosette morphology was missing, it is seen that the expansion of the basal spacing resulted in a breakup of the spherical nodules and the concomitant parallel arrangement of the platelets. These observations support the result obtained by XRD analysis.

Metal extraction

The reaction equation for the complexation of divalent metals can be described as follows in liquid–liquid extraction:



where M represents the metal species and HL represents the HTMDDP ligand.

The ability of Hybrid mag composite to adsorb Cu(II) from aqueous solution was studied by varying different parameters such as agitation time, kinetics, pH and metal concentration.

The metal extraction percentage, $E\%$, can be expressed as follows:

$$E\% = 100 \times \frac{n_{M_s}}{n_{M_{aq,i}}}, \quad (1)$$

where n_{M_s} and $n_{M_{aq,i}}$ denote the total number of moles of metal in the solid phase at equilibrium and the initial total number of moles of metal in the aqueous phase, respectively, and it is determined from the analytical concentrations of the metal in the aqueous phase before and after extraction ($[M_{aq,i}]$ and $[M_{aq,e}]$) respectively:

$$E\% = 100 \times \frac{[M_{aq,i}] - [M_{aq,e}]}{[M_{aq,i}]}. \quad (2)$$

Effect of shaking time and kinetics of adsorption

The effect of the shaking contact time was studied using an initial pH (pH_i) fixed at 2.56 for HTMDDP impregnated solid, Fig. 6 shows the evolution of extraction yields versus shaking time. The extraction increased with the pH and reaches a plateau after 150 min of contact. So, 150 min for the contact time was adopted for subsequent studies.

The pseudo-first order expressed in Eqs. (3, 4) and the pseudo-second order expressed in Eqs. (5, 6) were adopted to determine the kinetic order of the extraction process.

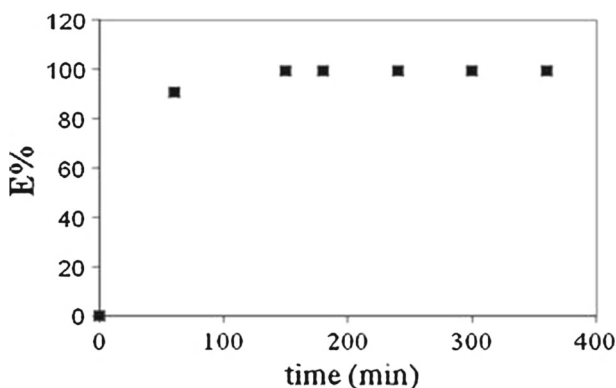


Fig. 6 Evolution of extraction pH: 2.56; $[\text{Na}^+, \text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}] = 0.33 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $m = 0.1 \text{ g}$; $[\text{HTMDDP}] = 0.66 \text{ mmol/g}$

For a pseudo-first order reaction, the rate law is describe by the following equation

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (3)$$

where k_1 the rate constant (min^{-1}), q_e quantity of the metal ion extracted at equilibrium (mmol/g), q_t quantity of the metal ion extracted at time t .

Equation (3) is integrated between 0 and t with respect of time and between 0 and q_t with respect of quantity of the metal ion extracted. In this way we obtain Eq. (4):

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 \cdot t. \quad (4)$$

For a pseudo-second order reaction, the rate law is expressed as:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (5)$$

where k_2 is the rate constant (g/mmol min).

After integration, the following integrated law is obtained:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t, \quad (6)$$

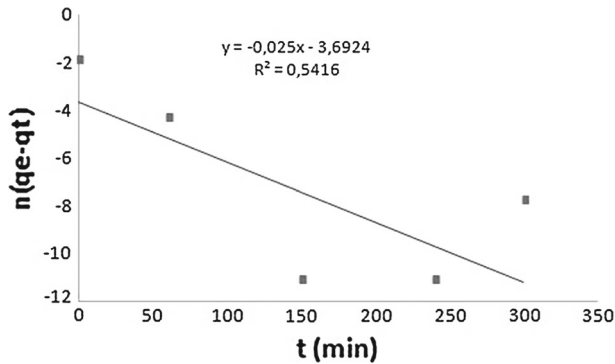
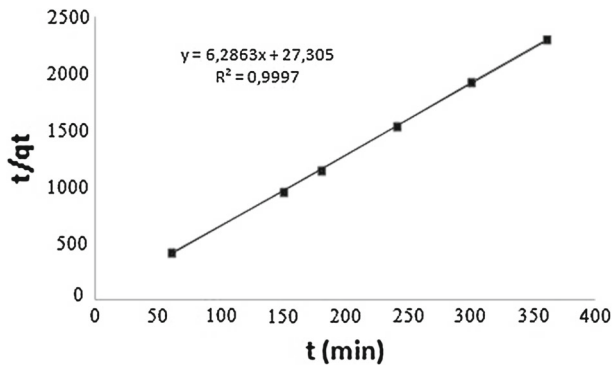
and it can be rearranged as follows:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t. \quad (7)$$

The rate constants and correlation coefficients were obtained by plotting $\text{Ln}(q_e - q_t)$ as a function of time t for pseudo-first order and t/q_t versus time for pseudo-second order. The results are summarized in Table 1 and are shown in Figs. 7 and 8.

Table 1 Rate constants k of pseudo-first order and pseudo-second order reactions and correlation coefficients R of Cu(II) sorption by Hybrid-mag composite

System	R_1^2	k_1	R_2^2	k_2
Cu-Hybrid-mag	0.5416	0.025	0.9997	1.450

**Fig. 7** Sorption kinetic pseudo-first order for Hybrid-mag**Fig. 8** Sorption kinetic pseudo-second order for Hybrid-mag

The correlation coefficients determined as well as the amounts of metal extracted at equilibrium was in good agreement with those determined experimentally.

According to the results given in Table 1 and shown in Figs. 7 and 8, the pseudo-second order model is best suited when the initial metal concentration is low. These results are in agreement with those found by Azizian [32, 33].

Effect of equilibrium pH

The metal extraction by Na-mag and Hybrid mag composite was studied as a function of the pH_e (Fig. 9). The results showed that copper is extracted by Na-mag

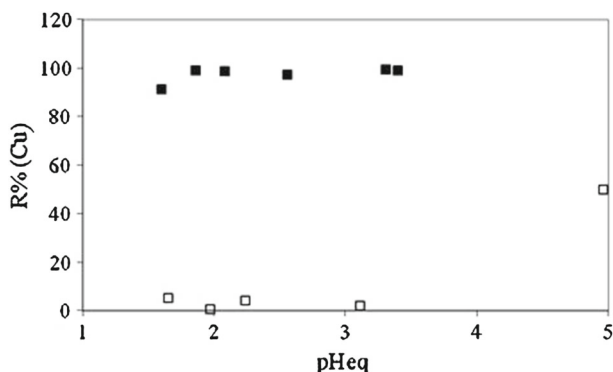


Fig. 9 Measured copper extraction percentages as functions of equilibrium pH (pH_e) (open square) Na-mag, (filled square) Hybrid-mag, $[Cu^{2+}] = 100$ ppm; $[Na^+, H^+ - SO_4^{2-}] = 0.33$ M; $T = 25$ °C; $T = 150$ min; $m = 0.1$ g; $[HTMDDP] = 0, 66$ mmol/g

at pH 5 (50%). For Hybrid mag composite, the extraction took place at pH above 1. The extraction yield increases with the increases of pH_e to reach its maximum (100%) at pH_e 1.9. This can be explained by the interaction between the ligand and the Na-mag. The complexing sites are more accessible and are better oriented to bind to copper ions (Table 2).

Extraction capacity

Copper extraction capacity of the Hybrid mag composite was investigated at pH 4.3. Initial Cu(II) concentration was adjusted in the range of 50–4000 mg/L (0.77–62 mmol/L) and the adsorption curve is shown on Fig. 10. By the use of the composite solid, the adsorption efficiency increased even at a lower copper concentration 0.75 mmol/L (47.65 mg/L). One plateau was observed with Hybrid mag composite.

The ligand/metal ratio L_s/M_s is estimated to 2 with a capacity of 330 mmol/kg, where L_s is the total number of free or coordinated “TMDDP” sites and M_s is the total number of copper atoms in the solid. This ratio is obtained when the CuL_2 complex type is formed. Thus, the extraction process is probably an ion exchange between Cu^{2+} in aqueous phase and H^+ protons of HTMDDP in solid phase. This phenomenon is also observed in liquid–liquid extraction. This result is in agreement with those given by Miloudi et al. and Bou-Maroun et al. [34–36].

Table 2 Kinetic parameters of the pseudo-second order Cu(II) sorption by Hybrid-mag composite

Systems	C_0 (mmol/L)	R_2^2	k_2	$q_{e,th}$ (mmol/g) ^a	$q_{e,exp}$ (mmol/g) ^b
Cu-Hybrid-mag	1.57	0.9997	1.450	0.159	0.157

^a $q_{e,th}$: quantity of the metal ion extracted at equilibrium and determined by Eq. 7

^b $q_{e,exp}$: quantity of the metal ion extracted at equilibrium and experimentally determined

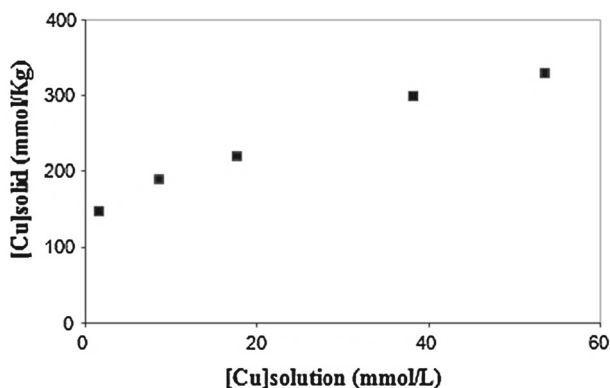


Fig. 10 Copper extraction capacity versus copper concentration at pH 2.14; $[\text{Na}^+, \text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}] = 0.33 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $T = 150 \text{ min}$; $m = 0.1 \text{ g}$; $[\text{HTMDDP}] = 0.66 \text{ mmol/g}$

Conclusion

From the outcome of our investigation it is possible to conclude that a simple and efficient synthesis route was carried out for the preparation of Na-magadiite. The Hybrid mag was successfully obtained by the dry impregnation method of Na-magadiite and HTMDDP. On the basis of the XRD result, the Na-magadiite structure was conserved after impregnation. Concerning the FTIR, thermal and SEM measurement confirm the presence of the ligand in the Na-magadiite structure. Moreover, the equilibrium time of copper extraction by Hybrid mag is obtained after 150 min. The kinetic model of extraction adapted is pseudo-second order. Hybrid mag extracts copper at low pH 1.9, adapted to the treatment of acidic waste. The copper extraction capacity of the hybrid mag is 330 mmol/kg, and the complex formed is confirmed to belong to CuL_2 type. The extraction process is probably an ion exchange between Cu^{2+} in aqueous phase and H^+ protons of HTMDDP in solid phase.

Acknowledgements The authors are very grateful to Dr. Anne Boss (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178, CNRS-ECPM-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex, France) for her precious help.

References

1. T.S. Anirudhan, S. Rijith, *Colloids Surf. A* **351**, 52 (2009)
2. J. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento, *React. Polym.* **21**, 89 (1993)
3. M. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. Hermosin, M. Ulibarri, *Appl. Clay Sci.* **32**, 245 (2006)
4. Y. Ide, N. Ochi, M. Ogawa, *Angew. Chem.* **123**, 680 (2011)
5. N. Homhuan, S. Bureekaew, M. Ogawa, *Langmuir* **33**, 9558 (2017)
6. W. Lim, J.-H. Jang, N.-Y. Park, S.-M. Paek, W.-C. Kim, M. Park, *J. Mater. Chem. A* **5**, 4144 (2017)
7. T. Phothisontimongkol, N. Siebers, N. Sukpirom, F. Unob, *Appl. Clay Sci.* **43**, 343 (2009)

8. D. Bouazza, H. Miloudi, M. Sassi, A. Boos, G. Goetz, A. Tayeb, A. Bengueddach, J. Phys. Chem. Solids **67**, 1032 (2006)
9. S.-Z. Li, P.-X. Wu, J. Hazard. Mater. **173**, 62 (2010)
10. T. Sirinakorn, K. Imwiset, S. Bureekaew, M. Ogawa, Appl. Clay Sci. **153**, 187 (2018)
11. D.L. Guerra, J.N. Ferreira, M.J. Pereira, R.R. Viana, C. Airoidi, Clays Clay Miner. **58**, 327 (2010)
12. M. Erdemoğlu, S. Erdemoğlu, F. Sayılkan, M. Akarsu, Ş. Şener, H. Sayılkan, Appl. Clay Sci. **27**, 41 (2004)
13. A. de Mello Ferreira Guimarães, V.S.T. Ciminelli, W.L. Vasconcelos, Appl. Clay Sci. **42**, 410 (2009)
14. I. Fujita, K. Kuroda, M. Ogawa, Chem. Mater. **15**, 3134 (2003)
15. B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, T.R. Macedo, C. Airoidi, J. Hazard. Mater. **181**, 366 (2010)
16. K. Kikuta, K. Ohta, K. Takagi, Chem. Mater. **14**, 3123 (2002)
17. K. Isoda, K. Kuroda, M. Ogawa, Chem. Mater. **12**, 1702 (2000)
18. N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda, M. Ogawa, Appl. Clay Sci. **19**, 39 (2001)
19. A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, A. Bengueddach, J. Porous Mater. **24**, 1627 (2017)
20. D.L. Guerra, A.A. Pinto, J.A. de Souza, C. Airoidi, R.R. Viana, J. Hazard. Mater. **166**, 1550 (2009)
21. S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Boucekara, A. Bengueddach, Desalination Water Treat. **57**, 9383 (2016)
22. A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, A. Bengueddach, J. Porous Mater. **24**, 1627 (2017)
23. D.L. Guerra, A.A. Pinto, C. Airoidi, R.R. Viana, J. Solid State Chem. **181**, 3374 (2008)
24. D.L. Guerra, A.A. Pinto, R.R. Viana, C. Airoidi, Appl. Surf. Sci. **256**, 702 (2009)
25. S. Okutomo, K. Kuroda, M. Ogawa, Appl. Clay Sci. **15**, 253 (1999)
26. D. Bouazza, H. Miloudi, M. Adjdir, A. Tayeb, A. Boos, Appl. ClaySci. **151**, 118 (2018)
27. Y. Guo, Y. Wang, Q.-X. Yang, G.-D. Li, C.-S. Wang, Z.-C. Cui, J.-S. Chen, Solid State Sci. **6**, 1001 (2004)
28. B.S. Jensen, Acta Chem. Scand. **13**, 1668 (1959)
29. F. Kooli, L. Mianhui, S.F. Alshahateet, F. Chen, Z. Yinghuai, J. Phys. Chem. Solids **67**, 926 (2006)
30. G. Lagaly, K. Beneke, Am. Miner. **60**, 642 (1975)
31. R. Englman, R. Englman, *The Jahn–Teller Effect in Molecules and Crystals* (Wiley, New York, 1972)
32. S. Azizian, J. Colloid Interface Sci. **276**, 47 (2004)
33. S. Azizian, J. Colloid Interface Sci. **302**, 76 (2006)
34. H. Miloudi, A. Boos, D. Bouazza, T. Ali-Dahmane, A. Tayeb, G. Goetz-Grandmont, A. Bengueddach, Mater. Res. Bull. **42**, 769 (2007)
35. E. Bou-Maroun, G.J. Goetz-Grandmont, A. Boos, Colloids Surf. A **287**, 1 (2006)
36. K. Torkestani, O. Blinova, J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J. Brunette, Solv. Extr. Ion Exchange **14**, 1037 (1996)

Résumé

La synthèse des matériaux silicatés de type MFI (Na-ZSM-5) et de type Na-magadiite a été réalisée avec succès par des procédés simples et directes. Les paramètres conditionnant l'extraction liquide-solide du cuivre par Na-magadiite, (pH ; temps ; cinétique ; capacité) ont été optimisés. Les résultats ont montré que l'utilisation de matériaux hybride par fonctionnalisation de la Na-Magadiite par des ligands organiques acide de la famille des pyrazolones permettait l'extraction totale du cuivre en solution. D'autre part, l'étude de l'absorption du bleu de méthylène par les deux matériaux (Na-ZSM-5 et Na-Magadiite) montre que le processus d'adsorption est rapide, et que le mécanisme d'adsorption est décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre. La Na-magadiite présente une meilleure capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène. Enfin, les solides non et chargés en cuivre ont été testés dans la réaction de Knoevenagel. Le meilleur rendement de réaction (90%) est obtenu en utilisant la Cu-magadiite obtenue après extraction du cuivre à 100 ppm.

Mots clés :

Magadiite; ZSM-5; Extraction Cu(II); Bleu de méthylène; Réaction de Knoevenagel; Pyrazolones; Na-magadiite; Extraction liquide-solide; Cuivre; Adsorption.