



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

- **KAOUADJI Mohammed Hicham**
- **BENHADDA Abdessamed**

Sur le thème

Synthèse d'un matériau nanoporeux de type zéolite oméga en utilisant le P123 comme agent structurant-Application à l'adsorption d'un principe actif pharmaceutique

Soutenu publiquement le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme F. Z. Chiboub Fellah	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme R. Bouri	Maitre de Conférences B	Université de Sidi bel abbés	Encadrante
Mme S. Boudjemaa	Maitre de Conférences A	Université de Ouargla	Examinatrice

Remerciements

Introduction générale

<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	1
------------------------------------	---

CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique

<i>INTRODUCTION</i>	4
<i>I-ADSORPTION</i> :	4
I.1. Définition	4
I.2. Types d'adsorption	4
1.2.1. Physisorption :	4
1.2.2. Chimisorption :	5
1.2.3. Adsorption et facteurs influençant	5
<i>II-LES ZÉOLITHES</i> :	6
II.1. Généralités sur les adsorbants :	6
II.2. Les zéolithes :	6
II.2.1. Définition	6
II.2.2. Types de zéolithe	7
II.3. Zéolithe de type Oméga	8
II.3.1. Généralités	8
II.3.2. Synthèse de la zéolithe oméga	8
II.3.3. Domaines d'application de la zéolithe Oméga	10
<i>III-LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES</i>	10
III.1. Qu'est-ce qu'un principe actif pharmaceutique ?	10

Table des matières

III.2. Les principales familles des produits pharmaceutiques	11
III.3. Effets des produits pharmaceutiques sur l'environnement	12
III.4. Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques.....	12
III.5. Le propylthiouracil PTU	13
III.5.1. Définition	13
III.5.2. Structure et Nomenclature	13
III.5.3. Risques liés au PTU	14

CHAPITRE 2: Partie expérimentale

Introduction :	16
I-Produits utilisés et Modes opératoires	16
I.1. Produits utilisés	16
I.2. Mode opératoire	16
a. Synthèse de la zéolithe oméga.....	16
b. Échange cationique:	17
c. Protocole d'adsorption :	18
II-Méthodes de caractérisation	18
II.1. Analyse par diffraction des rayons X :	18
II.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	19
II.3. Spectroscopie RAMAN	20
II.4. Spectrométrie d'absorption UV-visible	20

CHAPITRE 3 : Résultats et Discussion

I. Caractérisation des matériaux zéolithiques.....	23
I.1. Etude par diffraction des rayons X :.....	23
I.2. Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier :	24
I.3. Etude par spectroscopie RAMAN :	25
II. Etudes de l'adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques.....	26

Table des matières

II.1. Effet du temps de contact.....	26
II.2. Effet de la masse de l'adsorbant	28
II.3. Effet du pH :.....	29

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	33
--------------------------	----

Références

Références.....	35
-----------------	----

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné le courage, la foi et la sagesse d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen. Nous tenons à remercier Messieurs N. CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine et C. ZIANI Professeurs à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen respectivement ex-Directeur et Directeur actuel du laboratoire LCSCO de nous avoir accueillis au sein de ce laboratoire de recherche.

Nos sincères remerciements s'adressent à Mme R. BOURI Maitre de Conférences B à l'Université Djilali Liabbés de Sidi bel abbés pour son encadrement, son temps, sa gentillesse et son grand cœur.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Mme F. Z. CHIBOUB FELLAH Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury de ce travail et à Mme S. BOUDJEMAA Maitre de Conférences A à l'Université de Ouargla d'avoir accepté d'examiner et de faire partie de ce jury.

N'oublions pas de remercier infiniment Mme S. CHIRANI Maitre de conférences B à l'Université Djilali Liabbés de Sidi bel abbés pour son aide scientifique à nous offrir le PropylThioUraicle (PTU).

Nous remercions vivement nos chers professeurs du MASTER en Chimie Appliquée 22_23 pour leur grand effort durant cette formation et spécifiquement à Mme S. BEDRANE Professeur à l'Université de Tlemcen et responsable de notre formation en MASTER, pour sa compréhension, sa gentillesse et ses conseils précieux

Enfin, Un grand Merci à tous les membres du laboratoire LCSCO pour leur simplicité, encouragement et soutien et à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail d'une manière directe ou indirecte.

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec le développement de la science médicale et l'avancement des approches de traitement, la qualité de la santé humaine s'est améliorée [1]; ce qui a élargi considérablement l'utilisation et la consommation des médicaments [2, 3]. Étant défini comme des molécules organiques ayant des propriétés biologique et pharmacologique bien connues, leur emploi fréquent provoque une contamination généralisée issue principalement des déchets humains et animaux rejetés par diverses voies (Figure 1)., il s'agit donc d'un rejet continu.

En effet, les produits pharmaceutiques constituent une classe unique des contaminants émergents en raison de leur capacité intrinsèque à induire des effets physiologiques sur l'homme et les animaux [4]. Toutefois, la persistance et le mode d'action de ces produits présentent une inquiétude majeure des spécialistes. Malgré que le risque direct et réel sur l'homme et l'environnement reste difficile à caractériser, certaines études ont montré l'effet néfaste sur l'écosystème de certaines d'entre eux [5].

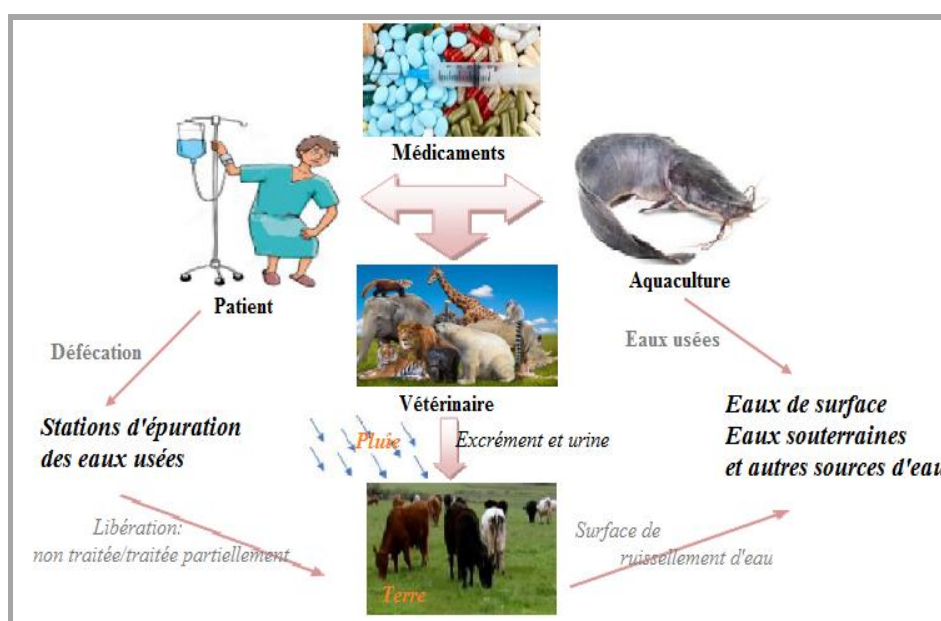


Figure 1. Itinéraire des produits pharmaceutiques dans l'environnement [4].

L'élimination des produits pharmaceutiques est principalement réalisable via trois routes : la dégradation, la sorption ou la migration [6, 7]. La dégradation dépend de la présence ou l'absence impérative de l'oxygène. Bien que le paracétamol et la caféine soient plus susceptibles à la dégradation au cours du traitement des eaux usées, la carbamazépine et le sulfaméthoxale ne le sont pas car ils sont plus résistants à la dégradation [7, 8]. Ceci, peut être compensé en adoptant l'adsorption comme un processus qui peut également affecter le sort de ces produits par la modification de leur mouvement, leur biodisponibilité ou leur taux dans les plantes [9].

Introduction générale

Avec l'apparition de la pandémie COVID-19, les spécialistes ont concentré leur effort pour découvrir et trouver le traitement qui conduit à la limitation totale de sa propagation ou au minimum à la diminution des contaminations. Cependant, les tentatives étaient énormes conduisant à un accroissement de plus en plus des rejets liés aux produits pharmaceutiques, d'où la nécessité immédiate de réduire en parallèle ce problème. Ces trois dernières années, nous comptons plusieurs articles traitant intensivement sur la remédiation de ces polluants par adsorption en milieu aqueux [1, 5, 10-12] . La performance ainsi que l'efficacité des matériaux utilisés comme adsorbants étaient bien prouvées.

Les zéolithes, connues comme un matériau poreux, en vue de ces caractéristiques intrinsèques telles qu'une structure poreuse bien définie, une stabilité thermique et hydrothermique intéressantes et surtout une forte acidité et un très bon pouvoir adsorbant font de ce matériaux un bon candidat pour l'adsorption de ce type de polluants.

L'objectif principal de ce travail de master compte sur l'utilisation d'une zéolithe appelée Oméga dont sa synthèse s'effectue en présence d'une source d'aluminium, une source de silice et un agent cationique de type ammonium quaternaire en milieu aqueux fortement basique, comme adsorbant d'un principe actif pharmaceutique, le PropylThioUracil noté PTU. Donc, le travail est divisé en deux parties ; une première portant sur l'évolution structurale des zéolithes oméga issues de l'utilisation de deux types d'agent structurant par la caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopies IRTF et RAMAN. L'autre partie est consacrée à l'étude de l'adsorption de PTU par ces deux zéolithes.

Ce mémoire de master contient trois chapitres :

Chapitre 1 : comporte une brève synthèse bibliographique sur les zéolithes, l'adsorption et les produits pharmaceutiques.

Chapitre 2 : récapitule les différentes méthodes de caractérisations adoptées dans ce modeste travail ainsi que les modes opératoires suivis.

Chapitre 3 : décrira les différents résultats obtenus suivant de la mise en œuvre des matériaux synthétisés dans l'adsorption de PTU.

CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique

INTRODUCTION

Le champ d'application des matériaux poreux est tellement large qu'on les trouve dans pratiquement la totalité des axes de recherche. Les bienfaits de chaque industrie sont illimités mais le contrôle et l'étude de leur effluents restera à nos jours un problème qui persiste d'une année à une autre. Actuellement, les rejets des produits pharmaceutiques ou même les déchets de l'industrie pharmaceutique prennent l'attention de toute la société et ils sont à la tête de tout débat scientifique à cause du danger qu'ils représentent pour l'écosystème.

Dans ce chapitre, nous exposons quelques notions sur l'adsorption étant le procédé adopté dans ce travail, suivi d'un rappel sur les zéolithes et spécifiquement sur la zéolithe oméga (notée Ω). La dernière partie sera consacrée à la mise en place des produits pharmaceutiques dans ce travail, à monter leur impact sur l'environnement et à la description du principe actif pharmaceutique utilisé dans ce travail comme adsorbât.

I-ADSORPTION :

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface. En effet toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques remplies. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface. En effet, le terme d'adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 afin de différencier entre une condensation et une adsorption de gaz à la surface [13]. Par la suite, le terme de sorption est introduit en 1909 par Mc BAIN qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [14].

I.2. Types d'adsorption

On distingue deux grands types de processus d'adsorption caractérisés par les forces des liaisons mises en jeu entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbât (liquide, gaz): l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [15].

1.2.1. Physisorption :

La physisorption est un phénomène réversible et rapide qui conserve l'identité des molécules adsorbées et qui résulte de l'existence d'un échange des forces d'interaction intermoléculaires entre le solide et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS" [16]. Ces interactions peuvent être liées aux sites actifs de la surface du matériau avec la possibilité de formation de multicouche L'adsorption physique se caractérise par de faibles chaleurs d'adsorption, elle se déroule sans modification de la

structure moléculaire. Le processus est souvent réversible grâce à une augmentation de température ou à une diminution de pression [17].

1.2.2. Chimisorption :

La chimisorption est un phénomène moins réversible et même parfois irréversible qui conduit à la rupture de liaisons chimiques, c'est-à-dire les liaisons mises en jeu entre l'adsorbât et l'adsorbant sont des liaisons fortes engendrées par une ou plusieurs réactions chimiques. L'énergie de la liaison au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle au cours d'un processus de physisorption [17].

Tableau1 : les caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [16].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
<i>Liaisons</i>	Liaison physique de type Van der Waals	Liaison chimique
<i>Sélectivité</i>	Non sélective (2 molécules différentes)	Sélective (adsorption spécifique)
<i>Energie</i>	Faible	Fortes
<i>Vitesse</i>	Vitesse non activée Adsorption en monocouche et multicouche	Vitesse Activées Adsorption en monocouche
<i>L'énergie d'adsorption</i>	5 à 10 Kcal/mole	0 à 100 Kcal/mole
<i>La cinétique</i>	Très rapide	Lente
<i>Température de processus</i>	Inferieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée

1.2.3. Adsorption et facteurs influençant

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'adsorption est un processus qui se fait en présence d'une espèce adsorbante et une autre qui va être adsorbée (adsorbât) en milieu bien précis. Donc, leurs propriétés ainsi que le comportement de chacune d'elles vers l'autre déterminent le taux de faisabilité et efficacité de ce processus.

- De la part de l'adsorbant, ses propriétés texturales telles que sa surface spécifique et sa distribution poreuse doivent être bien déterminées. La charge de la surface de l'adsorbant est également une donnée importante qu'on peut avoir à partir de l'identification de son point isoélectrique (où s'égalent les charges positives et négatives).

- Dans toute étude d'adsorption, le pH est un paramètre crucial du fait qu'il peut influencer le degré d'ionisation et la charge de surface de l'adsorbant.

- La concentration en adsorbât et la présence d'autres éléments peuvent également affecter la vitesse d'adsorption.

- La température et la solubilité de l'adsorbât.

II-LES ZÉOLITHES :

II.1. Généralités sur les adsorbants :

Le défi principal dans le processus d'adsorption est de pouvoir synthétiser un adsorbant de haute performance avec un taux d'adsorption important, une sélectivité élevée, une cinétique rapide et la possibilité de le recycler [18]. Donc, un solide agissant comme adsorbant doit être caractérisé par une structure microporeuse qui lui confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature inorganique (minérale), soit de nature hybride (composite). Les adsorbants sont employés tels qu'ils sont ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité (surface spécifique et volume des pores) et l'acidité des sites actifs. Comme adsorbant, étaient souvent utilisés le charbon actif, les zéolites, la silice, les résines polymères, ...etc) [19].

II.2. Les zéolites :

II.2.1. Définition

Les zéolites sont des aluminosilicates microporeux hydratés naturels ou synthétiques dont la structure est caractérisée par l'existence du canal occupé par les cations échangeables et l'eau zéolithique. Elles ont été décrites pour la première fois en 1756 par le suédois A. F. Cronsted [20], appelées également tamis moléculaires. Leur structure tridimensionnelle est constituée par des enchainements des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 dont chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres comme il est indiqué dans la figure 1.

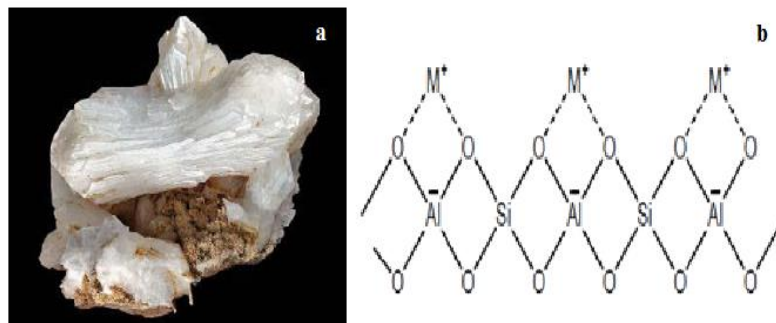
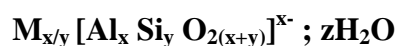


Figure 1: La première zéolithe mise en évidence (la Stilbite) (a) [21] et la composition chimique d'une maille zéolithique (b).

Ces tétraèdres sont appelés unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU). Leur arrangement régulier dans l'espace donne naissance à un réseau répétitif complexe contenant des cavités (pores) réguliers de diamètres inférieurs à 20 Å selon la classification de l'IUPAC [22].

La formule chimique d'une zéolithe s'est écrite comme suit :



où M est cation compensateur de charge de valence n ;

x et y sont le nombre de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille ;
z est le nombre de molécules d'eau physisorbée par maille.

Le rapport x/y n'est que le rapport Si/Al. En effet, la valeur de ce rapport détermine le type de zéolithe.

II.2.2. Types de zéolithe

Le type de zéolithe a été déterminé en prenant compte de la source initiale de la zéolithe et du rapport Si/Al. :

▪ *Selon la source*, nous envisageons les *zéolithes naturelles et synthétiques*. Pour Le Premier type, il s'agit des minéraux poreux qui se situent dans les roches volcaniques et sédimentaires [23], caractérisés par leurs hétérogénéités, elles sont rarement pures avec une structure cristalline contenant des minéraux métalliques ou même du quartz. Ces zéolithes sont réparties en sept groupes : groupe 1 (Analcime_ANA ; Laumontite_LAU ; Phillipsite_PHI), groupe 2 (Erionite_ERI), groupe 3 (Zéolithe A), groupe 4 (Chabazite_CHA), groupe 5 (Natrolite_NTA), groupe 6 (Mordenite_MOR) et groupe 7 (Heulandite_HEU ; Clinophilolite_CLI) [24]. Ces groupes ont été définis selon la structure cristalline, la morphologie, les caractéristiques physiques, le volume poreux libre et le type de cation échangeable dans la structure de la zéolithe correspondante [24, 25]. Tandis que dans le deuxième type, l'association nationale de zéolithe [26] a pu répertorier en 2015, 229 structures de zéolithes synthétiques. Cette fois-ci, le classement a été fait par rapport à la géométrie indépendamment de la composition chimique. Nous citons dans le tableau 2 quelques zéolithes naturelles et synthétiques accompagnées de leurs compositions chimiques.

Tableau 2 : Zéolithe naturelles et synthétiques et leurs compositions chimiques [25].

Zéolithes Naturelles		Zéolithes Synthétiques	
Nom	Composition chimique	Nom	Composition chimique
Analcime	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}).16H_2O$	Zéolithe A	$Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2-4.5H_2O$
Chabazite	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24}).12H_2O$	Zéolithe N-A	$(Na,TMA)_2O.Al_2O_3.4,8SiO_2.7H_2O$
Faujasite	$Na_{20}Ca_{12}Mg_8(Al_{60}Si_{132}O_{384}).235H_2O$	Zéolithe X	$Na_2O.Al_2O_3.2,5SiO_2.6H_2O$
Ferrierite	$(Na,K)Mg_2Ca_{0,5}(Al_6Si_{30}O_{72}).20H_2O$	Zéolithe Y	$Na_2O.Al_2O_3.4,8SiO_2.8,9H_2O$
Mordenite	$Na_3KC_2(Al_8Si_{40}O_{96}).28H_2O$	Zéolithe P	$Na_2O.Al_2O_3.2-5SiO_2.5H_2O$
Natrolite	$Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80}).16H_2O$	Zéolithe Ω	$(Na,TMA^+)_2O.Al_2O_3.7SiO_2.5H_2O$

TMA⁺ : Tétraméthylammonium $(CH_3)_4N^+$

▪ *Selon le rapport Si/Al* : le type de zéolithe est généralement défini par la teneur en silicium. On dit alors une zéolithe à faible teneur en silicium, une zéolithe à silice intermédiaire ou encore une zéolithe à haute teneur en silicium (voir le tableau 3) [27].

Tableau 3 : Les différents types de zéolithes selon le rapport Si/Al [28].

Rapport Si/Al	Type de zéolithes	Exemples
Si/Al < 2	Zéolithes à faible teneur en silice	Zéolithes A.X
2 < Si/Al < 5 Ou parfois 1 < Si/Al < 10	Zéolithes à silice intermédiaire	Zéolithes naturelles: CHA, MOD, Zéolithes synthétiques : Na-Y, FAU, L ou Omega
10 < Si/Al	Zéolithe à haute teneur en silice	ZSM-5 (MFI), zéolithe-b(BETA)

II.3. Zéolithe de type Oméga

II.3.1. Généralités

La zéolithe oméga ou la ZSM-4 est la contrepartie synthétique de la zéolithe naturelle dite mazzite (MAZ), et est découverte en 1972 dans la lave basaltique du Mont-Seniol, près de Montbrison en France [29-31]. La charpente de l'oméga est constituée de colonnes de cages de gmelinite reliées par des atomes d'oxygènes qui engendrent par la suite un système de canaux cylindrique à 12 chaînons d'oxygènes le long de l'axe cristallographique C comme le montre [32] la figure 2.

La zéolithe oméga (dont Si/Al varie entre 3 et 5) est souvent obtenue impure, Galli et al. ont reporté l'obtention parallèle de gmelinite, offretite, zéolithe P, sodalite et analcite comme produits secondaires. La difficulté d'isoler l'oméga pure vient du fait de l'obtention de plusieurs phases zéolithiques métastables nucléées et développées dans les mêmes conditions expérimentales. Ces phases subissent des transformations successives aboutissant à la fin à la structure la plus stable.

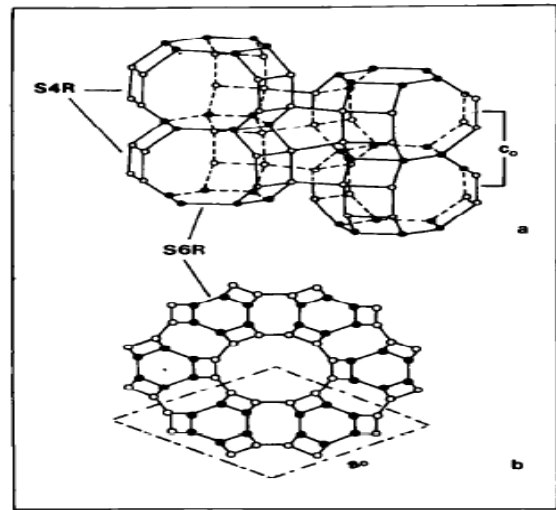


Figure 2. Structure de la zéolithe oméga [33].

II.3.2. Synthèse de la zéolithe oméga

a. Mécanisme de formation des zéolithes

La cristallisation des zéolithes est l'étape clé pour la réussite de la synthèse de ces matériaux poreux et cristallins. Cette dernière est réalisée en présence d'une source de silicium, une source d'aluminium, un agent structurant dans une solution hydrothermale à haute température dans un milieu alcalin. La cristallisation dépend énormément de la température, du temps de réaction, du pH et de la concentration des précurseurs inorganiques.

Pour toute synthèse de zéolithe, Candy et Cox [34] ont pu proposer un mécanisme général après être passé par plusieurs hypothèses. Après la mise en contact des précurseurs inorganiques (Si et Al), une phase amorphe se forme immédiatement. L'échange de monomères et d'oligomères de ce solide avec la phase liquide permet sa réorganisation, ceci correspond à l'étape de mûrissement (généralement, elle se déroule à température ambiante), engendrant une phase amorphe secondaire. Les cations et agents présents dans le milieu réactionnel influent sur l'organisation de cette nouvelle phase car sa formation s'accompagne d'une distribution statistique de zones organisées localement, sans qu'il n'y ait la création d'un véritable réseau périodique. Les étapes de nucléation et de croissance s'initient avec l'augmentation des concentrations conduisant à avoir des cristaux zéolithiques.

C'est au moment de croissance qu'une maîtrise de paramètres expérimentaux devrait prendre place pour le contrôle des tailles des cristaux formés. Dans le cas de la zéolithe oméga, nous comptons plus de travaux traitant l'optimisation des paramètres de synthèse que d'applications.

Dans ce qui suit, nous exposons quelques paramètres qui affectent la synthèse de la zéolithe oméga.

b. Effets de la température et du temps de cristallisation

Il a été constaté qu'à hautes températures, généralement comprises entre 80 et 150°C et un temps de cristallisation relativement long, varie d'un à 15 jours dans certains cas, la zéolithe oméga est obtenue [35]. Cependant, le taux de croissance des cristaux est plus élevé et ramène à des cristaux plus grands [36]. Quant aux basses températures, la structure du solide est amorphe. Ce problème peut être résolu en variant le temps ; plus le temps est long, plus le taux de cristallisation est amélioré due à la dissolution des phases métastables. A 100°C et pendant 8 jours, Fajula et al. [35], Dwyer et al. [37] et Perotta et al. [38] ont montré l'obtention de la zéolithe oméga après avoir formé la Faujasite (FAU) en partant de l'amorphe avec des tailles de l'ordre de 2-6µm. Tandis qu'à 135°C, la Faujasite n'apparaît plus.

c. Effets de la source de Silicium et la source d'Aluminium

La nucléation et la cristallisation des zéolithes sont affectées par la réactivité et la solubilité des sources de silicium. En effet, Weise et al. [39] ont prouvé la relation entre la surface spécifique des particules siliciques et le taux de cristallisation, la taille et la distribution en taille des cristaux zéolithiques. Les particules siliciques ayant une grande surface se dissolvent aisément en milieu basique, favorisant ainsi la formation de petits cristaux grâce à une super-saturation plus élevée et à nucléation plus rapide. Comme sources de silice, nous citons: le silicate de sodium, les solutions colloïdales de silice (la source la plus utilisée dans la synthèse de la zéolithe oméga), le TétraMéthyl/Ethylorthosilicate (TMOS ou TEOS).

Quant à la source d'aluminium, diverses sources sont utilisées à savoir l'aluminium métallique, l'aluminate de sodium, l'hydroxyde, nitrate ou sulfate d'aluminium. Autres ces sources, Fajula et al. [35] ont utilisé la Kaolinite et l'aluminate de sodium comme deux

sources différentes d'aluminium. L'utilisation de la Kaolinite a conduit à l'obtention des monocristaux stables tandis qu'avec l'aluminate, des agrégats polycristallins sont formés. Cependant, l'oméga pure est issue après seulement un jour de réaction en utilisant l' AlO_2Na et le gel de silice non poreux comme précurseurs.

d. Effets du solvant et l'agent structurant

Dans la plupart des synthèses de zéolithe oméga, l'eau est le solvant le plus couramment utilisé, mais ça n'empêche pas que certains chercheurs ont tenté d'examiner l'influence de quelques alcools sur la cristallisation et la pureté du produit obtenu [29]. Un certain nombre de phases naturelles a pu être isolé et identifié avec des morphologies différentes. Toutefois, la cristallisation de la zéolithe est possible dans le système eau-alcool mais la pureté du produit final dépend de la teneur en alcool.

En ce qui concerne l'effet de l'agent structurant, dans le cas des zéolithes, nous distinguons un agent structurant inorganique et un autre organique. Le rôle des cations Na^+ ou K^+ dans la synthèse des zéolithes comme étant des agents inorganiques est d'assurer l'arrangement des molécules d'eau autour d'eux. Ensuite, les espèces silicates et aluminates se déplacent pour former des régions de micro-organisation qui pourraient être associées à des centres de nucléations [40,41]. Alors que la première introduction d'un agent structurant organique dans la synthèse des zéolithes, le tétraméthylammonium TMA^+ , remonte aux années 1961 par Barrer et Denny [42]. Une variété d'agents structurants organiques dont un nombre important de cations organiques de type ammonium quaternaire a été reporté dans la littérature, résultant 290 types de zéolithes synthétisées avec succès [43] ; le TMA^+ reste l'agent structurant le plus recommandé dans la synthèse de la zéolithe oméga. D'autres petites molécules comme le p-dioxane, la perodiline ou encore la pipérazine ont été également appliquées dans la cristallisation de la zéolithe oméga [43-45]. Dans la même rubrique, l'utilisation du 1,3,5-trioxacyclohexane comme agent structurant a montré une forte abilité à diriger la cristallisation de la zéolithe oméga [46].

II.3.3. Domaines d'application de la zéolithe Oméga

Les propriétés catalytiques de la zéolithe oméga ont été évaluées surtout dans : le craquage du gazole [38], l'hydrocraquage [31], l'alkylation aromatique [47], l'isomérisation[48], l'hydratation des oléfines [49] et des paraffines [50] .

III-LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

III.1. Qu'est-ce qu'un principe actif pharmaceutique ?

Un principe actif pharmaceutique est une substance chimique active responsable de l'effet thérapeutique d'un médicament. Il s'agit généralement de la molécule qui cible une maladie spécifique ou un symptôme particulier. Les principes actifs pharmaceutiques peuvent être d'origine naturelle (par exemple extraits de plantes ou de micro-organismes) ou

synthétiques (fabriqués au laboratoire) [51]. Dans la plupart des cas, les principes actifs pharmaceutiques sont utilisés en combinaison avec d'autres substances inactives appelées excipients. Ces derniers peuvent inclure des substances telles que des agents de charge, des liants, des agents de désagrégation, des lubrifiants, des agents de conservation et des colorants [51]. En effet, les excipients aident à stabiliser le principe actif, à faciliter son administration et à améliorer son efficacité.

III.2. Les principales familles des produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques, naturels ou synthétiques, ne sont que leur principe actif associé à leur excipient correspondant. Selon la thérapie à traiter, les produits pharmaceutiques se répartissent en plusieurs familles, qui sont principalement :

- Famille des antibiotiques. Tout médicament ayant une action létale et sélective sur la croissance des micro-organismes tels que les champignons, les bactéries et les virus, est appelé antibiotique prescrit pour le traitement des maladies infectieuses [52]. Nous définissons les antibactériens comme la tétracycline, la pénicilline, les macrolides, les sulfamides et les quinolones sont utilisées pour traiter les infections bactériennes et les antifongiques tels que les polyènes, les échinocandines, les allylamines et les azoles [53].

- Famille des analgésiques/ anti-inflammatoires. Les analgésiques sont des médicaments conseillés pour soulager la douleur. Les analgésiques comme les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) et les analgésiques non narcotiques agissent sur le système central et périphérique nerveux par plusieurs manières ; ils sont généralement utilisés pour fournir un soulagement pratiquement de toutes les maladies [54]. Les AINS couramment utilisés sont : l'ibuprofène, le diclorofénac, le kétoprofène, le fénoprofène, le naproxène et le méfénamique. Tandis que les analgésiques non narcotiques comprennent l'aspirine et l'acétaminophène (paracétamol). Toutefois, leurs analogues narcotiques sont la morphine, la codéine, l'oxycodone et la métadone [55].

- Famille des anti-cancéreux. Ce sont des médicaments formulés pour traiter une large gamme de cancers tels que : le lymphome hodgkinien et non hodgkinien, la leucémie, la leucémie myéloblastique, l'ostéosarcome (cancer prenant naissance dans l'os), la lymphoblastique, la séminome des testicules, le cancer du sein, de la tête, du poumon, du cou et du col de l'utérus [54].

- Famille des antiviraux. Ils sont servis dans le traitement des infections virales. Un médicament antiviral spécifique est ciblé vers un ou des virus spécifiques. Cette classe de médicaments inhibent le développement de leurs agents pathogènes cibles plutôt que les détruire [56]. Les antiviraux peuvent créer une résistance et par la suite ils causent des altérations potentielles dans l'écosystème, la raison pour laquelle leur libération dans l'environnement est très préoccupante [57].

- La famille des antipaludéens. Jusqu'à nos jours, les médicaments antipaludiques étaient principalement utilisés dans les pays sujets au paludisme. La sulfadoxine et la chloroquine ont été détectées dans les eaux de puits et de robinet collectées à proximité avec les hôpitaux [58]. Cependant, le traitement de la récente pandémie COVID-19 a nécessité une recherche à la fois préventive et thérapeutique. La chloroquine et l'hydroxychloroquine ont

été classées comme bloqueurs d'entrée de virus d'où leur potentielle efficacité dans le traitement du COVID-19 [59].

Il existe également la famille des antidépresseurs, des antiépileptiques et les stimulants du système nerveux central (SNC).

III.3. Effets des produits pharmaceutiques sur l'environnement

Malgré les bienfaits des produits pharmaceutiques, leur rejet continu dans l'environnement est devenu une inquiétude de toute la société. Dans ce qui suit, nous présentons quelques leurs effets indésirables prouvés par des chercheurs :

✓ Les produits pharmaceutiques ont un effet néfaste sur l'écosystème. Certains d'entre eux peuvent être transmis à travers la consommation d'eau et les aliments [60], altérer et perturber le système endocrinien [6] et inhiber la croissance de certaines plantes sans feuilles (algues). A très faibles concentration ($< 0,1$ mg/L), l'équilibre du système aquatique et le contrôle des micro-organismes peuvent être affectés [61]. Notons également qu'après une exposition à long terme, les organes reproducteurs et la survie des poissons sont aussi mis en grand risque [62].

✓ L'accumulation des produits pharmaceutiques issus des eaux usées traitées et des biosolides dans le sol est produite ; par conséquent, leur absorption par les plantes est favorisée [63] même dans les fruits et les légumes [52]. En général, les antibiotiques sont persistants, accumulatifs et biologiquement actifs [64]. Bien qu'on les trouve à faible concentration, l'existence de plusieurs contaminants dans l'atmosphère, possédant des mécanismes similaires, causent des dommages environnementaux notables sous l'effet d'exposition [65].

✓ En addition, les produits pharmaceutiques sont introduits dans l'environnement sous leur forme inchangée, conjuguée ou métabolisée ; cela peut avoir un impact sur les effets indésirables car les activités physiologiques des produits transformés pourraient être supérieures à l'impact du produit de départ [64]. Ajoutons aussi que les médicaments à courte demi-vie sont extrêmement persistents en solution aqueuse, résultant ainsi un mélange d'effluents dans les stations d'épuration [66].

III.4. Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques

Les différentes techniques visant la dépollution d'effluents dépendent des substances ciblées : molécule organique, composé minéral, métal lourds,...etc et peuvent être classées en trois grandes familles :

- Des procédés qui se reposent sur la formation d'une phase concentrée en polluant tels que : la filtration, l'osmose inverse ou l'évaporation,
- Des procédés comptant sur l'extraction du polluant de la phase liquide tels que : l'adsorption, l'extraction liquide-liquide, l'électrodéposition, l'électrolyse, l'échange ionique sur résines ou précipitation,

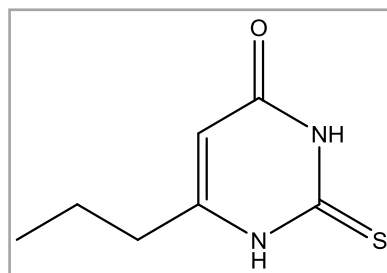
- D'autres procédés provoquant la minéralisation des composés organiques par pyrolyse, incinération, biodégradation ou photo-dégradation.

III.5. Le propylthiouracil PTU

En raison de leurs activités pharmacologiques, les dérivés du thiouracile ont attiré l'attention des pharmaciens. Le thiouracile est utilisé comme un médicament antithyroïdien car il inhibe l'activité de la thyroïde à travers le blocage de l'enzyme peroxydase thyroïdienne [67]. Le dérivé d'uracile thiolé, 6-PTU, est utilisé comme un anti-hyperthyroïdien, qui inhibe la déiodonisation de la thyroxine en triiodothyronine [68]. Il est également utilisé comme composant actif dans les médicaments thyrostatiques [69]. De plus, le 6-PTU s'est révélé avoir un effet thérapeutique sur l'hépatite alcoolique [70].

III.5.1. Définition

Le propylthiouracile (PTU) est un composé organique de formule $C_7H_{10}N_2OS$. Sa structure comprend un noyau pyrimidine (composé d'un cycle de six atomes comprenant quatre atomes de carbone et deux atomes d'azote) auquel est lié un groupe thiourée ($S=C-NH_2$) et un groupe propyle ($-CH_2CH_2CH_3$).



Le groupe thiouré confère au PTU ses propriétés inhibitrices de la synthèse des hormones thyroïdiennes, tandis que le groupe propyle permet une meilleure absorption et distribution du médicament dans l'organisme. Le PTU est un solide cristallin incolore ou blanc qui est légèrement soluble dans l'eau et l'éthanol, mais soluble dans les solvants organiques tels que le chloroforme et l'acétone. Sa structure a été déterminée par différentes techniques de spectroscopies, notamment la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse.

III.5.2. Structure et Nomenclature

Le PropylrThioUracile porte comme noms systématiques : le 6-Propyl-2-thiouracile ou le 4-Hydroxy-2-mercapto-6-propylpyrimidine et plusieurs noms commerciaux à savoir : 6-PTU, Propacil, Propylthiocil, Protiural, Propycil, Propasil, thiotil, Prothylcil et Thiuragyl. Toutes les substances ayant en commun le groupement $S=C-NH_2$ sont initialement utilisées sous forme de thio-urée, par la suite, ont été progressivement développées les thioamides de structure analogue et moins toxique. Il en existe deux familles : la famille des dérivés de thiocracile apparue en 1946 et celle du propylthiouracile et benzylthiouracile, et les imidazolines soufrées ou mercapto-imidazolines développée en 1952 [67].

III.5.3. Risques liés au PTU

Le PTU est un médicament qui est principalement métabolisé et éliminé par les reins sous forme de métabolites inactifs. Ces métabolites sont excrétés dans l'urine et les selles. Bien que ces derniers soient considérés comme inactifs, des études ont montré que des traces de PTU peuvent être détectées dans l'eau de surface et dans les eaux usées [68]. En raison de cette présence, il peut y avoir un risque pour l'environnement en particulier pour les organismes aquatiques, s'il est rejeté d'une manière anarchique. La toxicité du PTU est également mentionnée vers les plantes et les animaux, elle peut varier en fonction de la dose, de la durée d'exposition et de la sensibilité des organismes cités. Donc, il est impératif de prendre les précautions nécessaires pour éviter la libération accidentelle du PTU dans l'environnement.

CHAPITRE 2: Partie expérimentale

Introduction :

Le contenu de ce chapitre récapitule les produits servis ainsi que le mode opératoire adopté dans la préparation des matériaux zéolithiques. A ceci, un bref rappel sur les différentes méthodes de caractérisation fournies à savoir : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier et la spectroscopie RAMAN pour pouvoir suivre l'évolution structurale des matériaux préparés est inclut, y compris un aperçu sur la spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

I-Produits utilisés et Modes opératoires

I.1. Produits utilisés

Produits	Fournisseurs	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Densité
Silice colloïdale LUDOX HS-40	Sigma-Aldrich	40% SiO ₂ dans H ₂ O	22.0	1.22
Aluminate de sodium NaAlO ₂	Riedel-de Haën	/	81.97	/
Hydroxyde de sodium NaOH	Aldrich	/	40	/
Acide chlorhydrique HCl	Sigma-Aldrich	36.5-38	36.46	1.16
Hydroxyde de Tetraethylammonium TEAOH ((C ₂ H ₅) ₄ NOH)	Aldrich	35 wt % dans H ₂ O	147.26	1.023
Bromure de Tétrapropylammonium TPABr ((C ₃ H ₇) ₄ NBr)	MERCK-Schuchardt	98	266.26	1.03
Pluronic P123 (POE) ₂₀ (POP) ₇₀ (POE) ₂₀	Aldrich	80	5800	/
Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl	Fluka	≥99	53.49	/

POE: Poly oxyde d'éthylène; POP: Poly oxyde de propylène.

I.2. Mode opératoire

a. Synthèse de la zéolithe oméga

La zéolithe Ω est préparée selon le mode opératoire décrit récemment par l'équipe de Bouchiba et al.[69]. Après avoir pesé les quantités correspondantes des réactifs, l'hydroxyde

de sodium (NaOH) suivi de l'agent structurant (P123, TEOAH ou TPABr) et l'aluminate de sodium (NaAlO_2) sont rajoutés l'un après l'autre à une certaine quantité d'eau. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dissolution de ces réactifs. Par la suite, la source de silice (Ludox) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est laissé encore sous agitation pendant 24h à température ambiante. La solution est ensuite transvasée dans des autoclaves en Téflon pendant 72h à 100°C . Le solide est filtré, lavé et séché à l'étuve à 60°C . Afin d'éliminer l'agent structurant, la zéolithe subira une calcination à 550°C sous air pendant 6h. A cette étape, nous récupérons la forme sodique de la zéolithe oméga et nous l'écrivons $\text{Na}\Omega$.

b. Échange cationique:

L'échange cationique des ions Na^+ par les ions NH_4^+ est effectué en utilisant le chlorure d'ammonium. Cette fois-ci, la zéolithe calcinée est mise en contact avec une solution de NH_4Cl (1M) à température ambiante pendant 3H. Le solide est filtré, lavé abondamment avec de l'eau et séché à l'étuve à 60°C . L'opération est répétée une deuxième fois. Le solide est laissé à la fin séché à température ambiante toute la nuit. Nous récupérons maintenant la forme $\text{NH}_4\text{-}\Omega$. La forme $\text{H-}\Omega$ est obtenue après calcination du solide $\text{NH}_4\text{-}\Omega$ à 500°C pendant 4h. Les figures 1 et 2 illustrent les deux étapes de la préparation des différents matériaux.

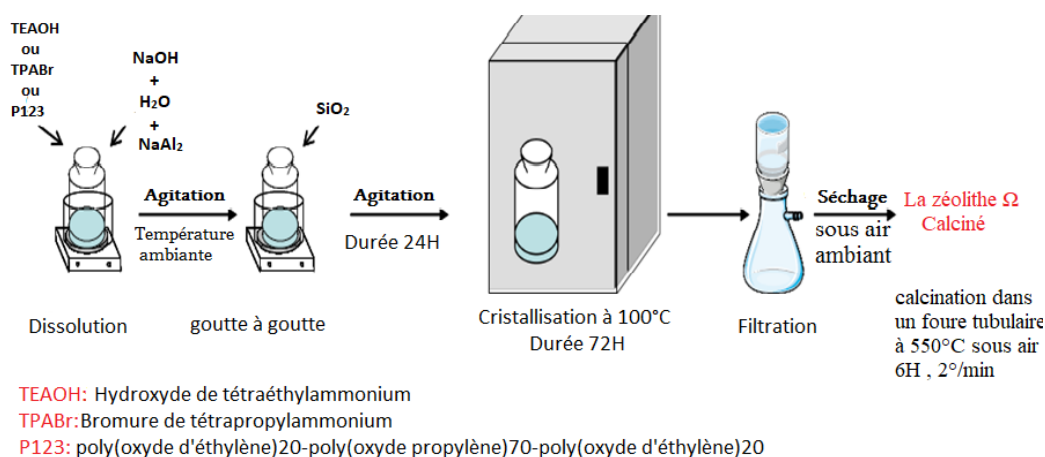


Figure 1 : Synthèse de la zéolithe Ω (la forme sodique) [69].

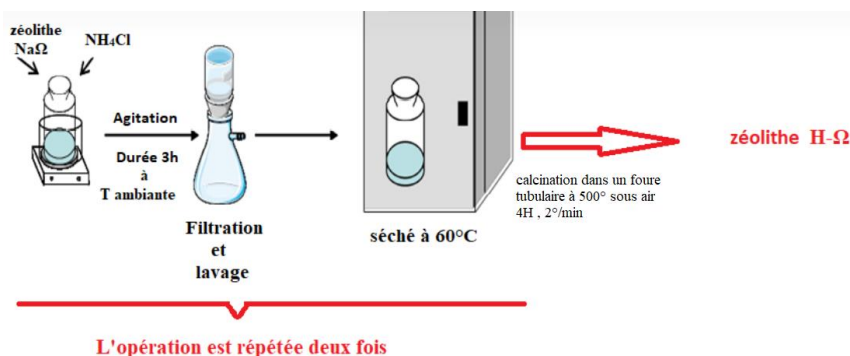


Figure 2 : Échange cationique de la zéolithe oméga et calcination.

Les matériaux issus sont dénommés comme suit : zéolithe Ω_{TEA} , zéolithe Ω_{TPA} et zéolithe Ω_{P123} correspondent aux zéolithes obtenues en utilisant respectivement le TEAOH, le TPABr ou le P123 comme agent structurant. Pour le cas du P123, nous nous sommes limités seulement à la synthèse de la zéolithe oméga correspondante pour des raisons qui seront incorporés dans le chapitre 3. Ainsi, les formes sodiques et H de chaque zéolithe seront respectivement notées comme suit : Na- Ω_{TEA} , Na- Ω_{TPA} , H- Ω_{TEA} et H- Ω_{TPA} .

c. Protocole d'adsorption :

Les essais d'adsorption de PTU en milieu aqueux ont été réalisés par la mise en contact d'une masse de 5 mg des zéolithes H- Ω_{TEA} ou H- Ω_{TPA} utilisées comme adsorbants dans un volume de 20 ml d'une solution aqueuse de PTU à une concentration donnée. Le mélange est mis sous agitation pendant un temps donné, à pH et température donnés.

II-Méthodes de caractérisation

II.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau en analysant la manière dont un faisceau de rayons X est diffusé par la matière [70]. Elle est couramment utilisée pour l'analyse de matériaux cristallins tels que les roches, les cristaux, les minéraux, les pigments et les argiles [71]. Dans le cadre de cette étude, les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux préparés ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre de poudre à rayons X Rigaku D/Mini Flex 600 (voir Figure 3) en utilisant une radiation Cu/K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été enregistrées pour des angles allant de 2° à 70° avec un pas de $0,03^\circ$, conformément à la loi de Bragg :

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

Où : λ = longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=0,15406 \text{ nm}$),

d = distance interréticulaire,

θ = L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant,

n = un nombre entier représentant l'ordre de réflexion.



Figure 3 : Diffractomètre Rigaku Mini Flex 600.

II.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde est plus grande que celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'analyse FTIR est une technique qui permet de caractériser les fonctions chimiques des composés organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes. Elle consiste à exposer l'échantillon à des radiations infrarouges de différentes longueurs d'ondes (Figure 4). Les groupements chimiques de l'échantillon peuvent absorber certaines longueurs d'ondes correspondant à leurs fréquences de vibration. L'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde est mesurée de façon à obtenir un spectre caractéristique des groupements chimiques présents. L'identification de certaines substances s'effectue en comparant leurs spectres avec ceux de composés [72].

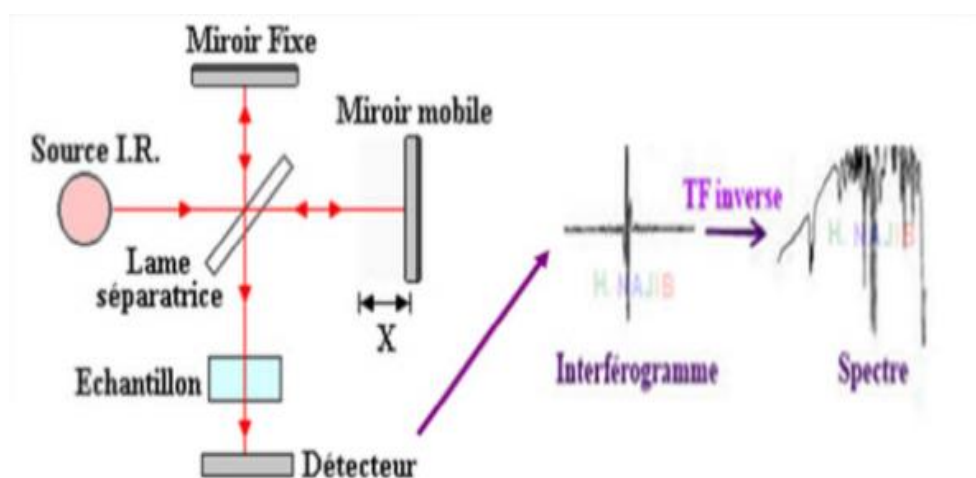


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR [73].

Les spectres IR des matériaux préparés sont enregistrés entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Agilent Technologies Cary 640 FTIR fonctionnant avec le logiciel Agilent Resolutions Pro. Les pastilles sont préparées avec du bromure de potassium avec un rapport échantillon/KBr d'environ 2%.



Figure 5 : Spectromètre Infrarouge FT-IR

II.3. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode spectrométrique basée sur la diffusion inélastique de la lumière. Elle permet l'étude des modes vibrationnels des systèmes moléculaires en enregistrant la diffusion Raman d'une source laser monochromatique [78]. Cette interaction de la lumière avec le système moléculaire implique une modification de l'énergie des photons du laser, qui fournit des informations sur les modes vibrationnels et la composition moléculaire de l'échantillon. La spectroscopie Raman est une technique puissante d'analyse de la composition moléculaire et de la structure d'un échantillon, elle est utilisée dans plusieurs domaines tels que la biomédecine, l'agroalimentaire et l'archéologie. Les spectres Raman sont généralement analysés de manière visuelle par un expert, mais cette méthode peut être limitée en cas de complexité de l'échantillon analysé. L'utilisation de méthodes informatiques plus avancées est souvent nécessaire dans ces cas-là [78]. L'effet Raman correspond à l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une lumière monochromatique, et est lié aux vibrations des structures moléculaires et supra-atomiques. La spectroscopie Raman est ainsi une technique utile pour des analyses qualitatives et quantitatives des échantillons [79].



Figure 6 : spectrophotomètre RAMAN.

II.4. Spectrométrie d'absorption UV-visible

Lorsqu'il s'agit de la détermination d'une concentration d'un composé, nous nous servons souvent de la spectroscopie d'absorption UV-Visible, c'est une méthode d'analyse quantitative qui mesure l'absorbance ou la densité optique d'un composé chimique donné en solution. La spectrométrie UV-visible utilise un rayonnement dans les ultraviolets (100-400 nm), le visible (400-750 nm) ou le proche infrarouge (750-1400 nm). Cette méthode permet une détermination quantitative de la concentration d'un analyte en solution. Dans un spectrophotomètre UV-Vis, un faisceau de rayonnement d'une longueur d'onde variant entre 180 et 1100 nm traverse la solution placée dans une cuvette. L'échantillon dans la cuvette absorbe ce rayonnement UV ou visible. La quantité de rayonnement absorbée par la solution dépend de sa concentration.

L'analyse par la spectrométrie UV-visible passe par des étapes. La première consiste à avoir le spectre récapitulant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. On lit donc λ_{\max} qui correspond à A_{\max} . La deuxième étape est l'étape d'étalonnage, nous fixons la longueur d'onde (λ_{\max} une lumière monochromatique) et nous faisons passer une série des solutions étalons dont leurs concentrations sont connues dans le but d'avoir la pente de la droite $A = f(C)$. La dernière étape est l'étape d'analyse dont la concentration de l'analyte en question est inconnue et est déterminée à l'aide de la pente et l'absorbance obtenue au cours de l'analyse.

Les filtrats issus des tests d'adsorption ont été dosés par spectrométrie d'absorption UV-visible afin de pouvoir déterminer la concentration de PTU non adsorbé, et par la suite la quantité q_{ads} de PTU ainsi que le taux d'adsorption seront calculés respectivement à l'aide des deux équations suivantes :

$$q_{\text{ads}} = [(C_0 - C_t) V] / m_{\text{adsorbant}}$$

$$\text{Taux d'adsorption (\%)} = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale (mg/L),

C_t : la concentration à l'instant t (mg/L),

$m_{\text{adsorbant}}$: la masse de l'adsorbant,

V : le volume de la solution de PTU.

L'absorbance a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre en appliquant la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance de la lumière à la concentration des substances en solution par l'équation suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon L [C]$$

Où

A : Absorbance de la solution,

I_0 : L'intensité du faisceau émergent,

I : L'intensité du faisceau incident,

C : Concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l),

L : L'épaisseur de la cuve (cm),

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

CHAPITRE 3 : Résultats et Discussion

I. Caractérisation des matériaux zéolithiques

I.1. Etude par Diffraction des Rayons X :

D'après la littérature [74], la zéolithe oméga est un aluminosilicate caractérisé par une structure hexagonale, des pores de diamètre de 7,5 Å et un rapport Si/Al varie entre 5 et 10. D'autres auteurs estiment ce rapport entre 3 et 5 [75].

La figure 1 regroupe les différents diffractogrammes obtenus des matériaux suivants : Na- Ω_{TEA} non calcinée et calcinée, H- Ω_{TEA} , Na- Ω_{TPA} calcinée et H- Ω_{TPA} . Le diffractogramme de la zéolithe Na- Ω_{TEA} est typiquement identique à celui d'une zéolithe oméga pure et extrêmement cristallisée [76]. Après calcination, le matériau Na- Ω_{TEA} (calciné) présente le même diffractogramme, ce qui prouve sa haute résistance à haute température. Tandis qu'après avoir échangé les cations Na^+ par les cations NH_4^+ suivi d'une calcination, la forme H- Ω_{TEA} du matériau montre une sévère perte de cristallisation. Chauvin et al. [74], ont trouvé un résultat similaire lorsqu'ils ont fait l'échange cationique à température ambiante en utilisant une solution de nitrate d'ammonium $(NH_4)NO_3$ (1M).

En revanche, la zéolithe issue de l'utilisation de TPABr comme agent structurant, Na- Ω_{TPA} (calciné), maintient sa cristallinité et sa pureté même après avoir effectué l'échange cationique (H- Ω_{TPA}). Cependant, une légère différence d'intensités des pics est observée.

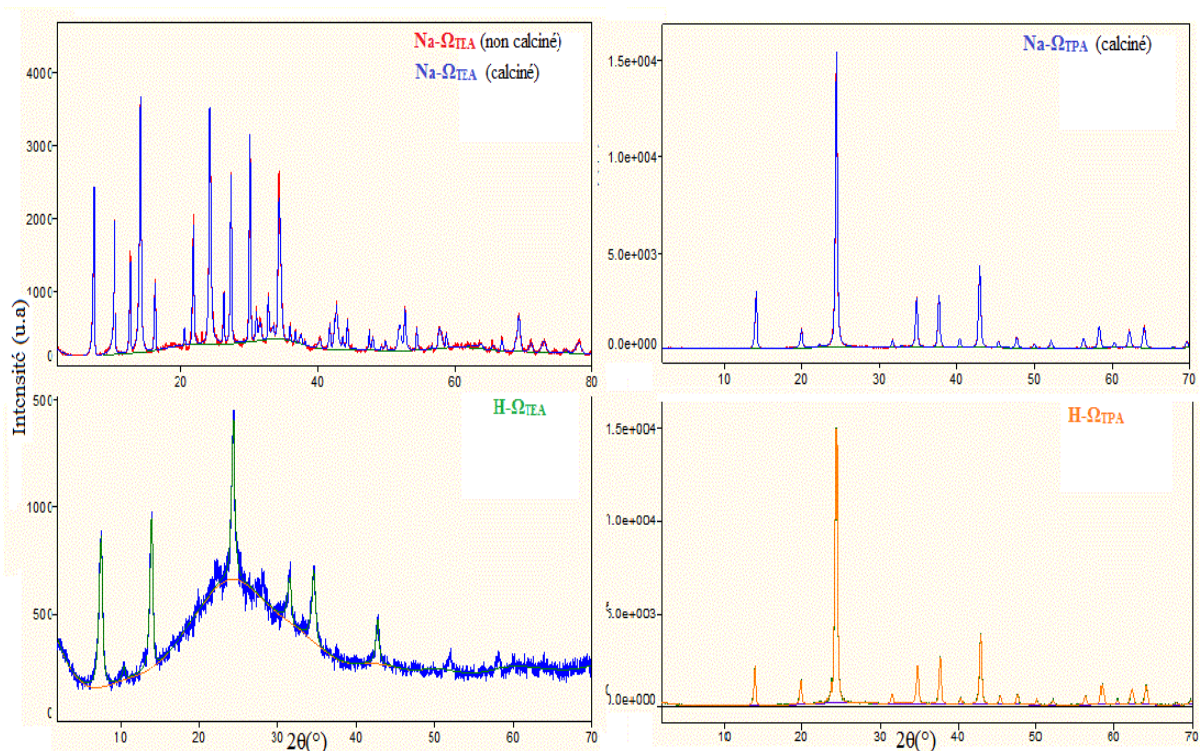


Figure 1 : Les diffractogrammes des matériaux préparés : Na- Ω_{TEA} (non calciné et calciné), H- Ω_{TEA} , Na- Ω_{TPA} (calciné) et H- Ω_{TPA} .

La comparaison entre les spectres de diffraction des rayons X de Na- Ω_{TEA} et Na- Ω_{TPA} montre clairement l'effet de l'agent structurant sur la structure finale des matériaux obtenus. La disparition de certains pics d'un côté et la diminution d'intensité des pics apparents de l'autre côté prouve la chute du taux de cristallisation de la zéolithe oméga avec le TPABr. Ceci est dû probablement à la contraction de la distance interréticulaire en présence du groupement propyle plus volumineux que le groupement éthyle des agents structurants utilisés.

Les paramètres de maille des matériaux obtenus sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Paramètre de maille des matériaux préparés.

Matériaux	2 θ (°)	$d_{\text{pic intense}}$ (Å)	Paramètre de maille a (Å) ^a
Na- Ω_{TEA} (calciné)	24,083	3,69	4,26
H- Ω_{TEA}	24,320	3,65	4,22
Na- Ω_{TPA} (calciné)	24,466	3,63	4,19
H- Ω_{TPA}	24,476	3,63	4,19

a : paramètre de maille $a = 2d_{\text{pic intense}}/\sqrt{3}$ (sur la base d'une maille hexagonale).

I.2. Etude par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier :

La caractérisation par IR de la zéolithe oméga reportée dans la littérature comprend les bandes suivantes : une large bande vers 3400 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{O-H})$ des liaisons suivantes : Si-OH, Si-OH-Al et O-H [77,78]. Vers $1632\text{-}1626 \text{ cm}^{-1}$ apparaît une faible bande qui correspond à la vibration de la liaison O-H de l'eau physisorbée [79,80]. La forte bande observée entre 980 et 1062 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O, Si-O-Al et Al-O correspondant à la structure interne des tétraèdres TO4 (T = Si ou Al). Cette bande est une caractéristique apparente dans tout type de zéolithe [81]. Alors que les bandes à 1140 et 795 cm^{-1} sont affectées respectivement à l'élongation symétrique et asymétrique de la structure externe des tétraèdres TO4. La faible bande autour de $1396\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison externe de double cycle associée à la structure zéolithique. La faible bande apparue vers $500\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ revient à la vibration d'élongation des unités secondaires de construction de la charpente zéolithique.

Les différents spectres IR des matériaux préparés sont regroupés dans la figure 2.

On retrouve toutes ces bandes citées dans le spectre IR des matériaux zéolithiques préparés dans la figure 2 dont le déplacement correspondant de chaque bande est mentionné sur le spectre.

D'un autre côté, nous remarquons l'absence totale des bandes vers $2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ qui sont attribuées à la vibration C-H, ce qui prouve l'élimination complète des groupes éthyle et propyle des agents structurants utilisés par calcination.

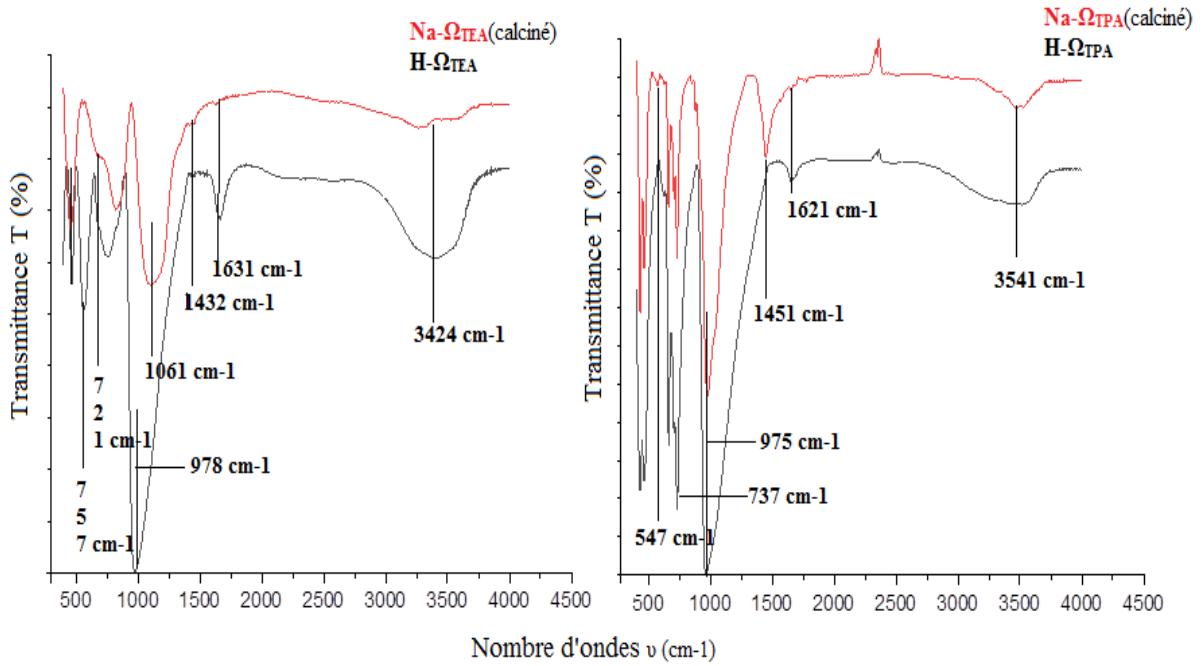


Figure 2: Caractérisation par spectroscopie IRTF des matériaux préparés : $\text{Na-}\Omega_{\text{TEA}}$ (calciné), $\text{H-}\Omega_{\text{TEA}}$, $\text{Na-}\Omega_{\text{TPA}}$ (calciné) et $\text{H-}\Omega_{\text{TPA}}$.

I.3. Etude par spectroscopie RAMAN :

Les spectres issus de la caractérisation des matériaux préparés par la spectroscopie RAMAN sont représentés dans la figure 3.

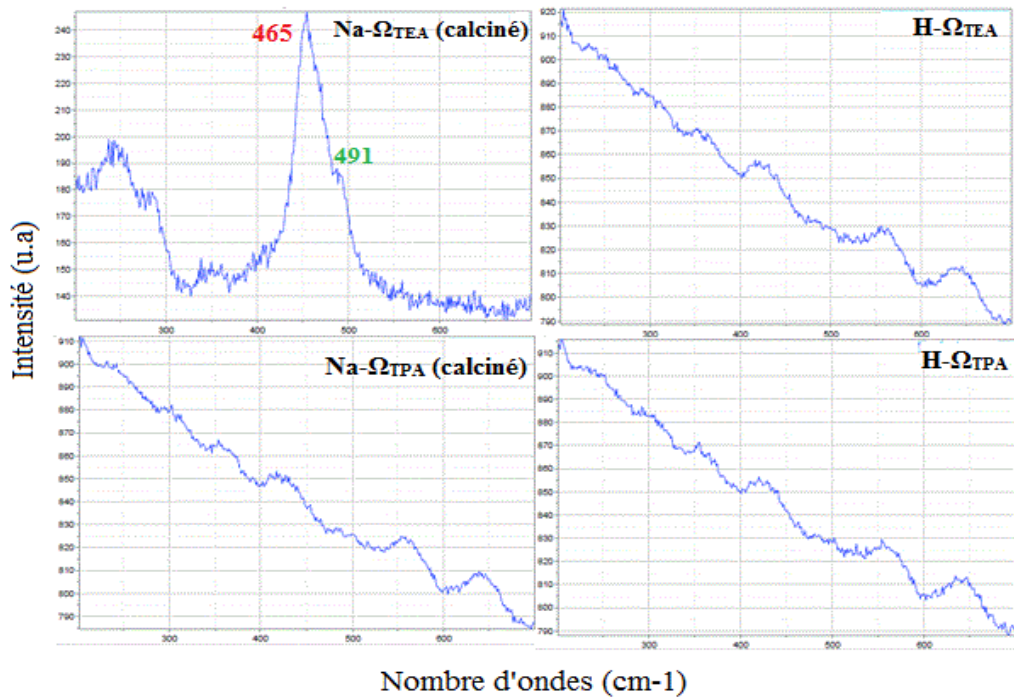


Figure 3 : Caractérisation par spectroscopie RAMAN des matériaux : $\text{Na-}\Omega_{\text{TEA}}$ (calciné), $\text{H-}\Omega_{\text{TEA}}$, $\text{Na-}\Omega_{\text{TPA}}$ (calciné) et $\text{H-}\Omega_{\text{TPA}}$.

Le spectre RAMAN du matériau Na- Ω TEA calciné montre un pic situant à 465 cm^{-1} attribué à toutes les bandes T-O-T (T = Si ou Al)[82,83]. Alors que le petit épaulement qui apparaît à 491 cm^{-1} correspond à la vibration des unités secondaires de construction de la structure de l'oméga [43]. Au-dessous de 400 cm^{-1} , ce sont les bandes d'élongation et de déformation des liaisons Si-O et même la liaison Na-O qui apparaissent.

Dans notre cas, après avoir traité les deux zéolithes par NH_4Cl (1M) suivi de la calcination, un effondrement partiel de la structure est remarqué.

II. Etudes de l'adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques

L'adsorption de propylthiouracile sur les deux matériaux zéolithiques H- Ω_{TEA} et H- Ω_{TPA} a été étudiée en fonction des paramètres suivants ; le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH. Les quantités adsorbées de PTU ainsi que le taux d'adsorption ont été calculées respectivement à l'aide des deux équations suivantes :

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad \text{et} \quad \text{Taux d'adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100$$

Où :

C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et finale du PTU (mg/L), V est le volume de la solution en PTU et m est la masse de l'adsorbant (mg).

II.1. Effet du temps de contact

Les manipulations de l'étude de l'effet du temps de contact dans l'adsorption de PTU sur les matériaux cités précédemment ont été réalisées sous les conditions suivantes : température ambiante $T=28^\circ\text{C}$, $[\text{PTU}] = 50\text{ mg/L}$, pH de solution et $m_{\text{adsorbant}} = 5\text{ mg}$ pendant 240 min. Les courbes résultantes de ces essais sont regroupées dans la figure 4.

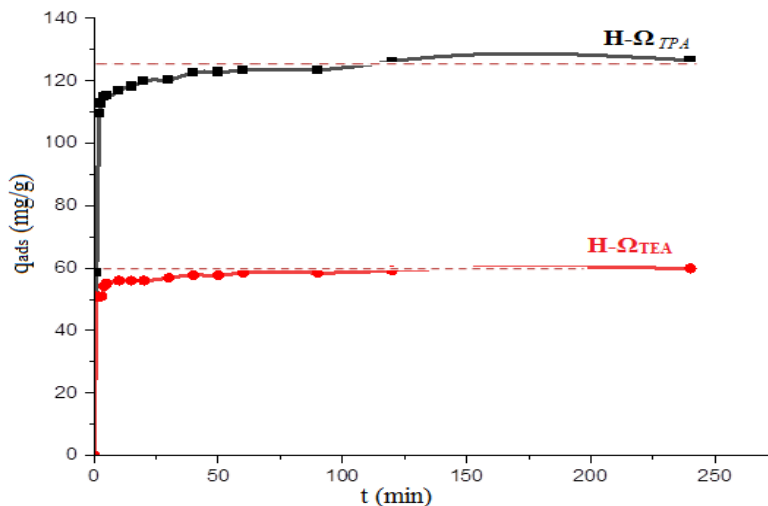


Figure 4 : Adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques H- Ω_{TEA} et H- Ω_{TPA} - Effet du temps de contact.

La figure 4 montre bien l’affinité des deux matériaux zéolithiques vis-à-vis l’adsorption de PTU. Cependant, le matériau H-Ω_{TPA} présente des quantités adsorbées plus importantes à celles du matériau H-Ω_{TEA}. Le matériau H-Ω_{TPA} adsorbe le double de la quantité adsorbée par l’autre matériau. Les quantités adsorbées ainsi que le taux d’adsorption déterminées sont listés dans le tableau 2.

Tableau 2 : les quantités adsorbées de PTU sur les deux matériaux zéolithiques

Matériaux	Temps de contact t (min)	pH	m _{adsorbant} (mg)	q _{ads} (mg/g)	Taux d’adsorption (%)
H-Ω _{TEA}	240	6	5	60	30
H-Ω _{TPA}	240	4,5	5	126	63

Cette différence d’affinité est dû probablement aux propriétés texturales de ces deux matériaux. En effet, le bromure de tétrapropylammonium (avec 3 carbones) est plus hydrophobe que l’hydroxyde de tétraethylammonium (avec 2 carbones), ce qui permet l’obtention des pores plus larges facilitant ainsi la diffusion des molécules de PTU aisément. Il est important de noter également que le processus d’adsorption sur les deux matériaux est rapide, l’équilibre est atteint au bout de 10 minutes.

Afin d’approfondir cette étude cinétique, nous avons testé les modèle du pseudo-premier et du pseudo-second ordres exprimés respectivement par les équations suivantes :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Où *q_e* et *q_t* (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées à l’équilibre et à l’instant t, *k₁* et *k₂* sont respectivement les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre et second ordre (min⁻¹, min g/mg) et t est le temps (min).

Les graphes représentatifs de *ln (q_e - q_t)* en fonction de t et *t/q_t* en fonction de t sont donnés dans la figure 5.

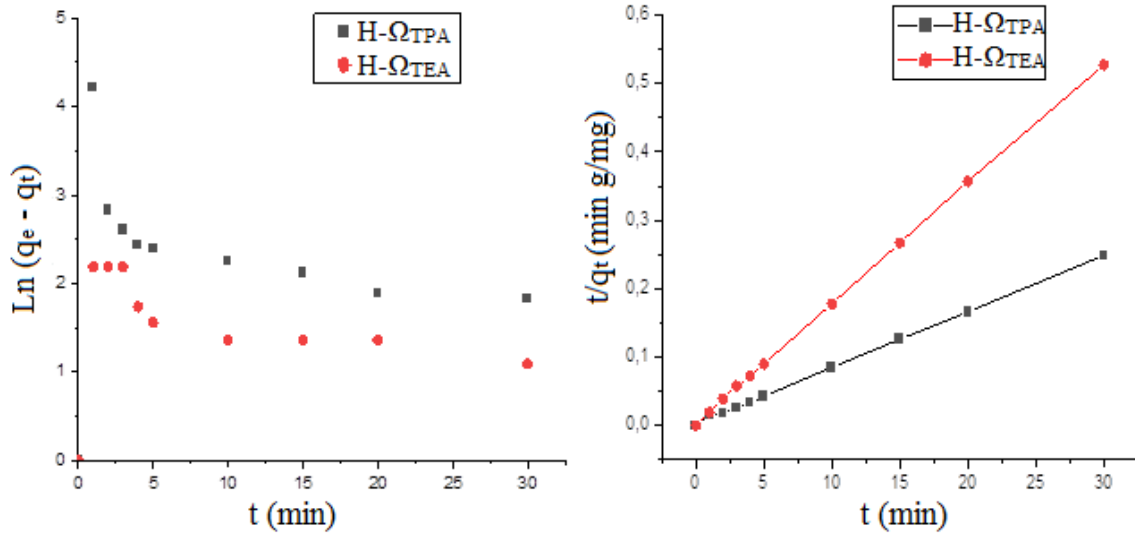


Figure 5 : Modélisation de la cinétique d’adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques $H-\Omega_{TEA}$ et $H-\Omega_{TPA}$ selon les pseudos 1^{er} et 2nd ordres.

Tableau 3 : Paramètre cinétiques selon le pseudo 2nd ordre.

Matériaux	q_{ads}^a (mg/g)	pH	k_2 (min g/mg)	q_{ads}^b (mg/g)	R^2
$H-\Omega_{TEA}$	60	6	0,11	56,9	0,99
$H-\Omega_{TPA}$	126	4,5	0,026	121	0,99

a : quantité adsorbée de PTU déterminée expérimentalement.

b : quantité adsorbée de PTU déterminée selon le modèle pseudo 2nd ordre.

La cinétique d’adsorption de PTU sur les deux matériaux $H-\Omega_{TEA}$ et $H-\Omega_{TPA}$ est bien décrite selon le pseudo 2nd ordre en raison de l’accord entre les valeurs des quantités adsorbées déterminées expérimentalement et celles calculées suivant ce modèle en tenant compte des valeurs de coefficient de corrélation qui sont proches de l’unité.

II.2. Effet de la masse de l’adsorbant

Dans cette étape, l’étude a été faite en faisant varier la masse de l’adsorbant en mettant les autres paramètres inchangés ($[PTU] = 50 \text{ mg/L}$; Température ambiante ($T = 28^\circ\text{C}$) ; pH de solution ; $t = 60 \text{ min}$). D’après l’étude cinétique, nous avons constaté qu’un temps de 60 minutes est largement suffisant pour atteindre l’équilibre.

L’évolution des quantités de PTU adsorbées sur les deux matériaux ainsi que le taux d’adsorption correspondant sont indiqués dans la figure 6.

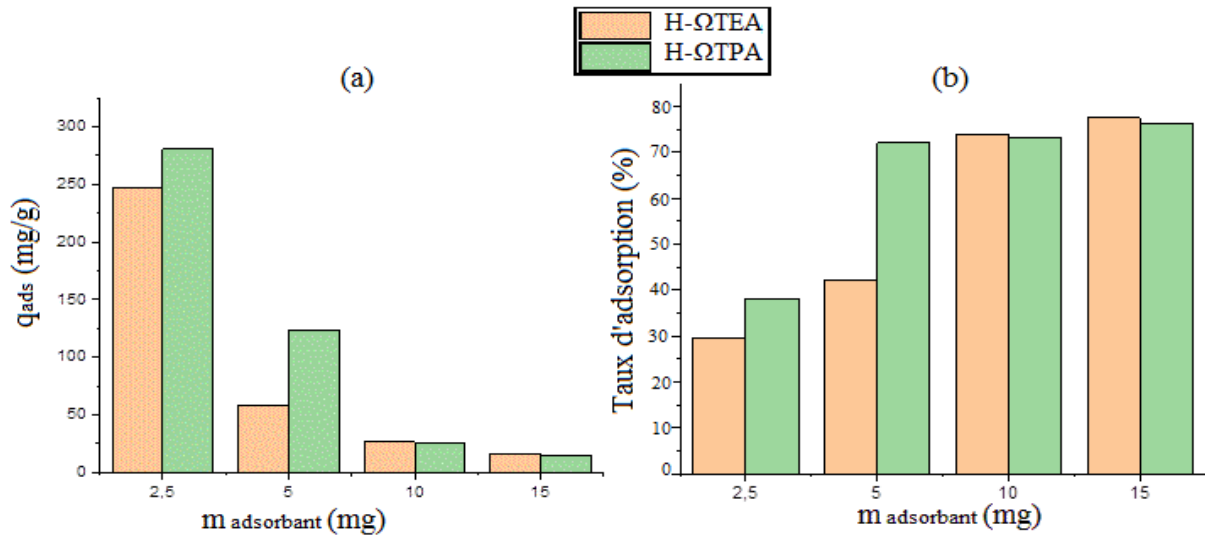


Figure 6 : Adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques H-Ω_{TEA} et H-Ω_{TPA}.
(a): Effet de la masse d'adsorbant, (b) : Taux d'adsorption en fonction de m.

La figure 6 montre bien que les quantités adsorbées de PTU dépendent énormément de la masse des adsorbants. Cependant, le taux d'adsorption de PTU par le matériau H-Ω_{TPA} paraît constant et atteint son maximum en utilisant seulement 5 mg d'adsorbant. Par contre, le matériau H-Ω_{TEA}, le taux d'adsorption croît avec l'accroissement de la masse mise en contact. Ces résultats indiquent que les sites d'adsorption suffisants du matériau H-Ω_{TPA} sont disponibles à faible dose, tandis que pour le matériau H-Ω_{TEA} le nombre des sites est en fonction de la masse utilisée.

II.3. Effet du pH :

Le pH est un des paramètres les plus important et influençant sur le processus d'adsorption. Donc, il paraît intéressant de tester l'affinité des matériaux préparés dans l'adsorption de PTU en fonction de pH. Pour cette raison, nous avons effectué des tests en faisant varier le pH entre 2 et 11. Ce dernier a été ajusté par l'ajout de la solution HCl (1M) ou NaOH (1M). Les autres paramètres sont mis constants (température ambiante, [PTU] = 50 mg/L, t = 60 min et m_{adsorbant} = 5 mg).

La figure 7 montre la variation des quantités adsorbées de PTU en fonction de pH.

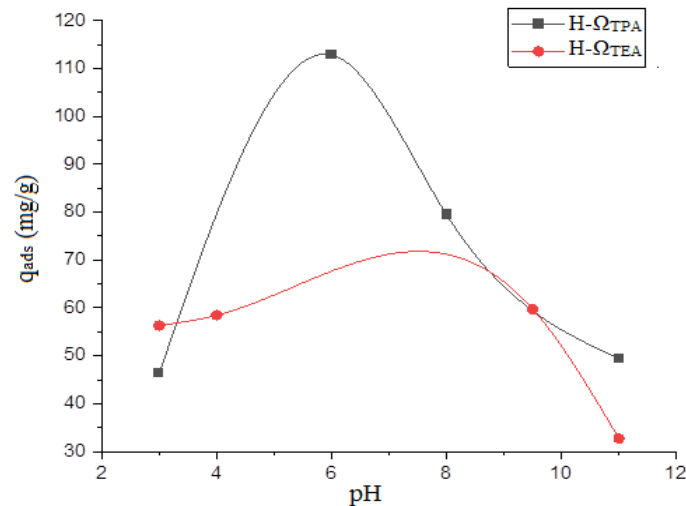


Figure 7 : Adsorption de PTU sur les matériaux zéolithiques H-Ω_{TEA} et H-Ω_{TPA}- Effet de pH.

Selon la figure 7, le comportement des deux matériaux H-Ω_{TEA} et H-Ω_{TPA} vers l'adsorption de PTU dépend du pH. À pH acide, de faibles quantités adsorbées sont obtenues dans les deux cas. Ceci provient de la nature acide des deux zéolithes et de la présence des ions H₃O⁺ qui entrent en compétition avec le PTU sous sa forme protonée (PTU⁺, la charge positive est portée sur l'atome de Soufre). Au-delà, les quantités adsorbées de PTU augmentent considérablement sur le matériau H-Ω_{TPA} comparativement avec le matériau H-Ω_{TEA} où le taux d'adsorption reste modéré. Cette augmentation s'explique par la force des attractions électrostatiques entre la charge de surface de l'adsorbant et l'adsorbât. À pH alcalin, les quantités adsorbées de PTU diminuent sur les deux adsorbants dû à cette fois-ci aux répulsions électrostatiques entre la charge des adsorbants et le PTU.

Le pH optimal pour l'adsorption de PTU sur le matériau H-Ω_{TEA} est approximativement de 8 et pour le matériau H-Ω_{TPA} est de 6.

REMARQUE :

Dans l'intitulé de ce travail de MASTER, nous avons mentionné l'utilisation de P123 comme agent structurant dans la synthèse de la zéolithe oméga. Comme rappel, le P123 ou le tribloc copolymère, de structure développée (POE)₂₀(POP)₇₀(POE)₂₀ et masse molaire moyenne de 5800 g/mole, est un agent structurant utilisé couramment dans la synthèse d'un matériau mésoporeux appelé SBA-15, qui est une silice mésoporeuse synthétisée en milieu fortement acide possédant une structure de nature amorphe. Il s'agit d'un agent structurant neutre, donc le but était initialement d'étudier l'effet de la nature de l'agent structurant, en prenant un agent cationique (chargé positivement) et un autre neutre (ne possède pas de charge) sur la synthèse de la zéolithe oméga. Malheureusement, nous avons obtenu un solide avec deux aspects différents : une poudre blanche et un solide pâteux (voir la figure ci-dessous). À ce moment, nous devons effectuer

des tests préliminaires de solubilité de cet agent d'un côté par apport à la masse qu'il faut utiliser et également en tenant compte du pH alcalin. Cependant, il reste plus de P123 ; la raison pour laquelle nous avons utilisé le TPABr.



CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de MASTER est divisé en deux parties :

Dans la première partie, la caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopies IRTF et RAMAN ont montré que :

↷ Le matériau obtenu en utilisant l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) comme agent structurant en présence de Ludox et d'aluminate de sodium comme sources respectivement de silicium et d'aluminium en milieu aqueux et fortement basique est bien une zéolithe oméga dont le diffractogramme est identique à celui décrit dans la littérature avec l'utilisation d'hydroxyde de tétraméthylammonium comme agent structurant,

↷ Le taux de cristallisation du matériau issu de l'ajout de bromure de tétrapropylammonium (TPABr) est diminué, mais la phase zéolithique est toujours présente,

↷ Le traitement de la forme sodique des matériaux par le chlorure d'ammonium suivi de calcination provoque un effondrement partiel de la structure.

Dans la deuxième partie, la mise en œuvre des matériaux $H-\Omega_{TEA}$ et $H-\Omega_{TPA}$ dans l'adsorption de PropylThioUracile (PTU) a montré que :

↷ Les deux matériaux $H-\Omega_{TEA}$ et $H-\Omega_{TPA}$ présentent une affinité vers l'adsorption du PTU. En effet, les quantités adsorbées par le matériau dont le TPABr est l'agent structurant sont plus importantes que celles présentées par le matériau avec le TEAOH,

↷ Dans les deux cas, le processus d'adsorption est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes,

↷ La cinétique d'adsorption est bien décrite selon le pseudo 2nd ordre,

↷ les sites d'adsorption du matériau $H-\Omega_{TPA}$ sont disponibles à faibles doses, tandis que pour le matériau $H-\Omega_{TEA}$ le nombre des sites croît avec la masse utilisée,

↷ Le pH optimal pour l'adsorption de PTU sur le matériau $H-\Omega_{TEA}$ est approximativement de 8 et pour le matériau $H-\Omega_{TPA}$ est de 6.

La détermination des propriétés texturales et de la morphologie des matériaux préparés paraît indispensable dans ce travail afin que nous puissions corréler entre leurs caractéristiques et leur activité catalytique. A l'aide de la caractérisation par BET, nous pouvons se renseigner de la micro et ou la mésoporosité des matériaux et déterminer leur surface et volume des pores. Alors que la RMN de ^{13}Al et ^{29}Si pourraient nous indiquer le vrai rapport Si/Al ; suivie de la microscopie électronique à transmission qui définit la structure finale.

Références

Références

1. Khnifira, M., et al., *Adsorption characteristics of dopamine by activated carbon: Experimental and theoretical approach*. Journal of Molecular Structure, 2023: p. 134964.
2. Ziarani, G.M., et al., *Recent advances in the application of indoles in multicomponent reactions*. RSC advances, 2018. **8**(22): p. 12069-12103.
3. Goni, L.K., et al., *Bioinspired heterocyclic compounds as corrosion inhibitors: a comprehensive review*. Chemistry—An Asian Journal, 2021. **16**(11): p. 1324-1364.
4. Bankole, D.T., A.P. Oluyori, and A.A. Inyinbor, *The removal of pharmaceutical pollutants from aqueous solution by Agro-waste*. Arabian Journal of Chemistry, 2023. **16**(5): p. 104699.
5. Daikh, S., et al., *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for evaluation of adsorption capacity of a new potential hybrid adsorbent based on polyaniline and chitosan for Acetaminophen*. Chemical Physics Letters, 2022. **798**: p. 139565.
6. Khan, H.K., M.Y.A. Rehman, and R.N. Malik, *Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia*. Journal of environmental management, 2020. **271**: p. 111030.
7. Sui, Q., et al., *Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review*. Emerging Contaminants, 2015. **1**(1): p. 14-24.
8. Cycoń, M., A. Mroziak, and Z. Piotrowska-Seget, *Antibiotics in the soil environment—degradation and their impact on microbial activity and diversity*. Frontiers in microbiology, 2019. **10**: p. 338.
9. Tiwari, B., et al., *Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach*. Bioresource technology, 2017. **224**: p. 1-12.
10. Sahin, O.I., B. Saygi-Yalcin, and D. Saloglu, *Adsorption of ibuprofen from wastewater using activated carbon and graphene oxide embedded chitosan–PVA: equilibrium, kinetics, and thermodynamics and optimization with central composite design*. Desalination and Water Treatment, 2020. **179**: p. 396-417.
11. Kerkhoff, C.M., et al., *Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **339**: p. 117184.
12. Bankole, D.T., A.P. Oluyori, and A.A. Inyinbor, *Acid-activated *Hibiscus sabdariffa* seed pods biochar for the adsorption of Chloroquine phosphate: Prediction of adsorption efficiency via machine learning approach*. South African Journal of Chemical Engineering, 2022. **42**: p. 162-175.
13. Thomas, J.M., W.J. Thomas, and H. Salzberg, *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. Journal of The Electrochemical Society, 1967. **114**(11): p. 279Cb.
14. Chitour, C.E.C.C.E., *Pysico-Chimie des surfaces*, ed. e.E. OPU2002.
15. Rouxel, D. and B. Weber, *Surface des solides-Physisorption–Chimisorption–Ségrégation*. 2009.
16. Chentouf, S., *Modification des Diatomites et Bentonites Algériennes par des Espèces Chimiques Minérales et Organiques. Synthèses, Caractérisation et Applications*, 2020.
17. Gallouze, H., *Modification d'argile pour l'optimisation de l'adsorption de différents polluants: cas de la bentonite de Mostaganem*, 2021.
18. Tsolcha, O.N., et al., *Utilization of Biomass Derived from Cyanobacteria-Based Agro-Industrial Wastewater Treatment and Raisin Residue Extract for Bioethanol Production*. Water, 2021. **13**(4): p. 486.
19. Jiao, S., et al., *A Facile Method to Prepare Silver Doped Graphene Combined with Polyaniline for High Performances of Filter Paper Based Flexible Electrode*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(10).

Références

20. Cronstedt, A., *Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites*. Kongl Vetenskaps Acad Handl Stockh, 1756. **17**: p. 120-123.
21. Golomeova, M. and A. Zendelska, *Application of some natural porous raw materials for removal of lead and zinc from aqueous solutions*. Microporous and mesoporous materials, 2016. **24**.
22. K. S. J. Sing, D.H.E., R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem*, 1985. **57**: p. 603.
23. GRÈS, M., *LES ZEOLITES*. 1979.
24. Krstić, V., *Role of zeolite adsorbent in water treatment*, in *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment 2021*, Elsevier. p. 417-481.
25. Mumpton, F.A., *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999. **96**(7): p. 3463-3470.
26. Baerlocher, C., *Database of zeolite structures*. <http://www.iza-structure.org/databases/>, 2008.
27. Le Hua, Z., J. Zhou, and J.L. Shi, *Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances*. Chemical communications, 2011. **47**(38): p. 10536-10547.
28. Breck, D., *Crystalline molecular sieves*, 1964, ACS Publications.
29. Edmunds, M.P., et al., *Synthesis of zeolite omega in an alcohol-water system*. Zeolites, 1994. **14**(7): p. 529-532.
30. Barrer, R.M., *Zeolites and their synthesis*. Zeolites, 1981. **1**(3): p. 130-140.
31. Cole, J. *HW Kouwenhoven in: WM Meier, JB Uytterhoeven (Eds.). Molecular Sieves*. in *ACS Symposium*.
32. E. Galli, E.P., D. Pongiluppi et R. Rinald, *Min. Ptrl.*, 1974: . 45-99.
33. Massiani, P., et al., *29Si and 27Al MAS NMR study of the distribution of Si and Al atoms in various forms of synthetic zeolite omega*. Zeolites, 1988. **8**(4): p. 332-337.
34. Cundy, C.S. and P.A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. Microporous and mesoporous materials, 2005. **82**(1-2): p. 1-78.
35. Fajula, F., M. Vera-Pacheco, and F. Figueras, *Synthesis of zeolite omega. Influence of the temperature and the reagents on the crystallization kinetics*. Zeolites, 1987. **7**(3): p. 203-208.
36. Johnson, E. and S.E. Arshad, *Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review*. Applied Clay Science, 2014. **97**: p. 215-221.
37. Dwyer, F.G. and P. Chu, *ZSM-4 crystallization via faujasite metamorphosis*. Journal of Catalysis, 1979. **59**(2): p. 263-271.
38. Perrotta, A., et al., *The synthesis, characterization, and catalytic activity of omega and ZSM-4 zeolites*. Journal of Catalysis, 1978. **55**(2): p. 240-249.
39. Djeflal, N. and M. Benbouzid, *Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants*. 2017.
40. Hölderich, W., et al., *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*. 1994.
41. Gilson, J., *Organic and inorganic agents in the synthesis of molecular sieves in Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, C. Naccache (Ed.), NATO ASI Series C, *Math. Phys. Sci.* 352, 1992, Kluwer Publishers, Netherlands.
42. Barrer, R., *P. J. Denny*. J. Chem. Soc, 1961. **971**.
43. Zhang, S., et al., *Hydrothermal conversion of zeolite omega from magadiite with assistance of seed crystals*. Materials Today Chemistry, 2021. **20**: p. 100440.
44. Liu, J., et al., *Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(34): p. 6073-6084.

Références

45. Lok, B., T.R. Cannan, and C. Messina, *The role of organic molecules in molecular sieve synthesis*. Zeolites, 1983. **3**(4): p. 282-291.
46. C. Chatelard, M.D., R. M-Franco et A. Tuel., *Micro. Meso. Mater.* 2021. **318**: p. 111015.
47. Flanigen, E.M., *Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years*. Pure and applied chemistry, 1980. **52**(9): p. 2191-2211.
48. Solinas, V., et al., *Isomerisation of 1-methylnaphthalene over Ω -zeolite*. Applied Catalysis, 1983. **5**(2): p. 171-177.
49. Fajula, F., R. Ibarra, F. Figueras et C. Gueguen. *J. Catal.* 1984. **89**: p. 60.
50. F. Raatz, C.T., C. Marcilly, T. Des Couri □ Fajula, F. Figueras., *US Pat.* 5. 1991. **157**: p. 198.
51. Egart, M., B. Jankovic, and S. Srcic, *Application of instrumented nanoindentation in preformulation studies of pharmaceutical active ingredients and excipients*. Acta Pharm, 2016. **66**(3): p. 303-30.
52. Inyinbor, A.A., A. Tsopmo, and C.C. Udenigwe, *Antibiotics threats on vegetables and the perils of low income nations practices*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021. **21**: p. 100448.
53. Thompson, G.R., J. Cadena, and T.F. Patterson, *Overview of antifungal agents*. Clinics in chest medicine, 2009. **30**(2): p. 203-215.
54. Rayaroth, M.P., M. Marchel, and G. Boczkaj, *Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons—A review*. Science of The Total Environment, 2023. **857**: p. 159043.
55. Li, W.C., *Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil*. Environmental pollution, 2014. **187**: p. 193-201.
56. Saini, J., et al., *Antimicrobial peptides: a promising tool to combat multidrug resistance in SARS CoV2 era*". Microbiological Research, 2022: p. 127206.
57. Nannou, C., et al., *Antiviral drugs in aquatic environment and wastewater treatment plants: a review on occurrence, fate, removal and ecotoxicity*. Science of The Total Environment, 2020. **699**: p. 134322.
58. Olaitan, O.J., et al., *Determination of selected antimalarial pharmaceuticals in water from two hospital environments in Abeokuta Ogun state-Nigeria using SPE-LC*. African Journal of Science and Nature, 2016. **3**: p. 50-56.
59. Sivaranjane, R. and P.S. Kumar, *A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **23**: p. 101741.
60. Al-Farsi, R.S., et al., *Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review*. Emerging Contaminants, 2017. **3**(4): p. 132-137.
61. Carter, L.J., et al., *Fate and uptake of pharmaceuticals in soil–earthworm systems*. Environmental science & technology, 2014. **48**(10): p. 5955-5963.
62. Ramesh, M., et al., *Evaluation of acute and sublethal effects of chloroquine (C₁₈H₂₆ClN₃) on certain enzymological and histopathological biomarker responses of a freshwater fish *Cyprinus carpio**. Toxicology reports, 2018. **5**: p. 18-27.
63. Cortés, J.M., E. Larsson, and J.Å. Jönsson, *Study of the uptake of non-steroid anti-inflammatory drugs in wheat and soybean after application of sewage sludge as a fertilizer*. Science of The Total Environment, 2013. **449**: p. 385-389.
64. de Andrade, J.R., et al., *Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(9): p. 3103-3127.

Références

65. Taoufik, N., et al., *Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals*. Journal of environmental management, 2021. **288**: p. 112404.
66. Besse, J.-P. and J. Garric, *Human pharmaceuticals in surface waters: implementation of a prioritization methodology and application to the French situation*. Toxicology letters, 2008. **176**(2): p. 104-123.
67. J. L-Wéneau et al, *36e Journées Nicolas Guéritée d'endocrinologie et maladies métaboliques*. Faculté de médecine Paris VI, FRANCE, 2002.
68. Gilbert, M.E. and C. Paczkowski, *Propylthiouracil (PTU)-induced hypothyroidism in the developing rat impairs synaptic transmission and plasticity in the dentate gyrus of the adult hippocampus*. Brain Res Dev Brain Res, 2003. **145**(1): p. 19-29.
69. Bouchiba, N., N. Toumi, and A. Bengueddach, *Preparation of a new micro-mesoporous omega zeolite by hydrothermal route: Effect of crystallization time*, 2021. **14**:p. 5085-5090.
70. Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, 2016, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi
71. Bouzid, S., *Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums*, 2015, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran.
72. Salvant, J., *Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh: les peintures blanches*, 2012, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
73. Borella, M., *Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique*, 2006, Institut National Polytechnique de Lorraine.
74. Chauvin, B., et al., *Sorption properties of zeolite omega*. Journal of Catalysis, 1988. **111**(1): p. 94-105.
75. Castillo, M.G., et al., *Crystallization kinetics of zeolite omega, the synthetic analog of mazzite*. Microporous and mesoporous materials, 2006. **90**(1-3): p. 221-228.
76. Chauvin, B., et al., *Factors affecting the steam dealumination of zeolite omega*. Zeolites, 1990. **10**(3): p. 174-182.
77. Terrab, I., et al., *Insights in CO2 interaction on zeolite omega-supported polyol dendrimers*. Thermochemica Acta, 2016. **624**: p. 95-101.
78. Mekki, A., et al., *Michael addition of 1, 3-dicarbonyl derivatives in the presence of zeolite Y as an heterogeneous catalyst*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020. **30**: p. 2323-2334.
79. Kessouri, A., et al., *Synthesis of iron-MFI zeolite and its photocatalytic application for hydroxylation of phenol*. Research on Chemical Intermediates, 2018. **44**(4): p. 2475-2487.
80. Mekki, A., et al., *Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants*. Microporous and mesoporous materials, 2021. **310**: p. 110597.
81. Mekki, A. and B. Boukoussa, *Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous-mesoporous zeolite omega synthesized by different methods*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(11): p. 8096-8107.
82. Cui, M., et al., *Changes of medium-range structure in the course of crystallization of zeolite omega from magadiite*. Microporous and mesoporous materials, 2014. **200**: p. 86-91.
83. Feng, Z., et al., *Hydrothermal conversion of kenyaite into zeolite omega in tetramethylammonium cations system*. Solid State Sciences, 2020. **103**: p. 106196.

Résumé

Le but de ce travail est consacré à la contribution de l'étude d'un matériau nanoporeux zéolithique étant un potentiel adsorbant de composés organiques issus des rejets et déchets pharmaceutiques. Le matériau zéolithique appelé zéolithe oméga est synthétisé en présence d'une source de silicium, d'une autre source d'aluminium en milieu aqueux et fortement basique, suivi de l'introduction d'un agent structurant de type ammonium quaternaire. Nous avons étudié l'évolution structurale des matériaux obtenus en utilisant deux agents structurants : l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) et le bromure de tétrapropylammonium (TPABr). Les caractérisations par DRX, IRTF et RAMAN montrent bien la présence de la phase zéolithique ; cependant la structure est partiellement effondrée avec le TPABr.

L'adsorption d'un principe actif pharmaceutique : le propylthiouracil (PTU) sur ces deux matériaux est entamée en fonction des paramètres suivants : le temps de contact, le pH et la masse de l'adsorbant. Les résultats obtenus montrent l'affinité de ces deux adsorbants vers l'adsorption de PTU. D'autre part, le matériau dont le TPABr est utilisé comme agent structurant présente des capacités d'adsorption plus importantes que celles du matériau préparé avec le TEOAH dont les sites actifs augmentent avec la masse de l'adsorbant.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مساهمة مادة نانومسامية من الزيوليت كامتصاصية محتملة للمركبات العضوية المتواجدة في نفايات ومخلفات الصناعة الدوائية. تم تحضير المادة الزيوليتية المسماة زيوليت أوميغا بوجود مصدر للسيليكون ومصدر آخر للألمونيوم في وسط مائي وقاعدي قوي، تلاه إضافة وكيل بناء من نوع الأمونيوم الرباعي. قمنا بدراسة التطور الهيكلي للمواد المحضرة باستخدام وكيلين بنائيين: هيدروكسيد التتراثيل أمونيوم (TEAOH) وبروميد تترابروبيل أمونيوم (TPABr). توضح التوصيفات بواسطة تحليل الشعاع السيني والأشعة تحت الحمراء والرامان وجود المرحلة الزيوليتية بوضوح؛ ومع ذلك، يكون التركيب منهاراً جزئياً مع TPABr. تم بدء امتصاص مبدأ نشط دوائي، البروبيلثيوراسيل (PTU)، على هاتين المادتين استناداً إلى المعلمات التالية: وقت الاتصال والمستوى الحموضي وكتلة المادة الممتصة. تظهر النتائج المحصلة الانجذاب القوي لهاتين الممتصتين نحو امتصاص PTU علاوة على ذلك، يتمتع المادة التي يتم فيها استخدام TPABr كوكيل بنائي بقدرات امتصاص أكبر من تلك المحضرة باستخدام TEOAH، حيث تزداد مواقع النشاط بزيادة كتلة المادة الممتصة.

Abstract

The aim of this work is devoted to studying the contribution of a nanoporous zeolitic material as a potential adsorbent for organic compounds from pharmaceutical waste and effluents. The zeolitic material called zeolite omega is synthesized in the presence of a silicon and aluminum sources in an aqueous and highly basic medium, followed by the introduction of a quaternary ammonium as structure directing agent. We studied the structural evolution of the obtained materials using two different structure directing agents: tetraethylammonium hydroxide and tetrapropylammonium bromide denoted as TEOAH and TPABr, respectively. The XRD, FTIR, and Raman characterizations show clearly the presence of the zeolite phase; however, the structure is partially collapsed with the use of TPABr. The adsorption of propylthiouracil (PTU), on these two materials is carried by changing the following parameters: contact time, pH, and adsorbent dose. The results obtained demonstrate the affinity of these two adsorbents for PTU adsorption. Moreover, the material prepared with TPABr as the structure directing agent exhibits higher adsorption capacities compared to the material prepared with TEOAH, where the active sites increase with the adsorbent dose.