

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des Sciences
Département de Chimie



MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
Master en Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Thème :

**Etude de l'effet des facteurs physico-chimiques
sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta**

Présenté par

Megherbi Mohamed Mhidi & Kaddouri Kheireddine Amazigh

Soutenu le : 14 /06 /2017 devant le jury composé de :

Mr: Guendouzi	Abdelkrim	Maître de conférences classe B	Président
M^{me}: Zaoui	Fatiha	Maître de conférences classe B	Examinatrice
M^{me}: Belarbi	Ouassila	Maître assistante classe A	Examinatrice
Mr: Haddad	Boumediene	Maître de conférences classe A	Encadreur

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale à l'université de Dr. Moulay Tahar-Saida.

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

On pense tout particulièrement à notre encadreur Mr HADDAD Boumediene, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida qui nous a initiés à la recherche. On le remercie pour le choix du sujet très approprié à notre spécialité.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Mr, Guendouzi Abdelkrim Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nous fait l'honneur de présider ce jury.

On adresse nos plus vifs remerciements à madame Belarbi Ouassila Maître assistante à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida. Merci d'avoir accepté nos remerciements pour votre participation mais aussi pour tout ce que vous nous avez apporté lors de notre encadrement en Master.

Tous nos remerciements également à Madame Zaoui Fatiha, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour le temps consacré à la participation à ce jury.

On n'oubliera pas Mr. MOSTEFA Boumediene, Maître assistant à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nous a aidé aux analyses UV/visible. et Mr Guezen Brahim Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida qui nous a aussi aidés pour la manipulation de l'appareil de spectroscopie UV/visible.

Nous remercions également monsieur le vice doyen et notre enseignant Kaid M'hamed pour ses précieux conseils, ses encouragements et surtout ses efforts consacrés pour nous donner le meilleur encadrement.

Nous tenons à remercier chaleureusement Mr Megherbi Abderrahmen et Mr Kaddouri Abdelkrim pour leurs aides dans notre travail et leurs encouragements.

Nous tenons également à remercier Mme MIMANE Gouseme, Maître de conférence à l'université de Sidi Bel Abbes, qui grâce à sa collaboration, nous a permis de réaliser les mesures IR de nos réactifs et produits. .

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passés ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de

Tous ceux que je leurs dois,

Et au grand amour que je leurs porte.

A mes chers frères Fatmi, Tahar et Boubakar

A ma petite belle sœur Halima

A toute la famille « Megherbi et Kaddouri »

A mon beau frère et mon binôme Kheireddine et Mes amis

l'intime qu'ils sont comme mes frère Lekhache Sofiane,

Souiah Mohamed et Kerkeb Abderrahmen.

A toute mes amis et mes collègues

A mes enseignants et surtout mon encadreur Mr.Haddad

A tout qui pensent et aiment

« MOHAMED »

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Asmaa, qui m'est trop chère, qui m'a soutenu tout au long de mon cursus et dont la présence était indispensable je te remercie infiniment pour cette présence si signifiante, les encouragements et le soutien moral que tu m'as apportés.

Hajer ma petite sœur qui était l'exemple de la bonne humeur et du courage extraordinaire.

Mohammed le frère et binôme qui m'a accompagné durant toutes les années universitaires que ce soit à l'université ou en dehors des études. Ainsi qu'aux frères **Abderrahman** et **Sofian** qui m'ont tellement encouragé. Que cette fraternité soit éternelle.

A la mémoire de mes grands-pères.

A toute la famille « **Kaddouri** et **Samah** ».

A tous mes enseignants et particulièrement notre encadreur et directeur Dr.**Haddad**

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les Argiles

I- Généralités sur les argiles.....3

I.1- Définition des argiles.....3

I.2- Minéralogie des argiles.....3

I.3- Les minéraux argileux.....4

I.3.1- Les types des minéraux argileux.....5

I.3.2- Les minéraux les plus communs dans les argiles..... 8

I.4- Les principales familles des argiles.....8

I.4.1- La kaolinite.....9

I.4.2- Chlorites.....9

I.4.3- Bentonite.....9

I.4.4- La montmorillonite.....10

I.4.4.1- La particule primaire.....11

I.4.4.2- L'agrégat.....11

I.4.4.3- Hydratation de la montmorillonite.....11

I.4.5- Sméctites.....12

1.5- Caractères cristallographiques de sméctite.....	13
1.6- Propriétés des sméctites.....	15
1.6.1- Capacité d'échange cationique.....	15
1.6.2- Localisation des cations échangeables.....	15
1.6.2.1- Cations internes.....	15
1.6.2.2- Cations superficiels.....	15
1.6.3-Surface spécifique.....	15
1.7- Phénomène de gonflement.....	16
1.8- Propriété colloïdale.....	17
1.9- Propriétés catalytiques.....	17
1.10- Domaines d'utilisations des argiles.....	18
1.11- Les anti-inflammatoires.....	19
1.11.1- Les effets des anti-inflammatoires.....	20
1.11.2- Les principaux AINS.....	20
1.12- Les autres AINS.....	21
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Formation des matrices Polluant-Argile et phénomènes d'adsorptions

II.1- Formation des matrices Polluant-Argile.....	25
II.1.1- Mécanisme d'interaction.....	25
II.1.2- Historique des travaux effectués sur le traitement des Diclofinac par matériaux poreux.....	29
II.2- L'adsorption.....	30
II.2.1- Mécanismes de l'adsorption.....	31

II.2.2- Types d'adsorption.....	31
II.2.2.1- L'adsorption physique (physisorption).....	31
II.2.2.2- Adsorption chimique (chimisorption).....	32
II.2.3- Caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant.....	33
II.2.4- Cinétiques d'adsorption.....	33
Références bibliographiques.....	35

Chapitre III : Partie expérimentale

III- Introduction.....	37
III.1- Partie expérimentale.....	37
III.1.1- Matériaux utilisés et techniques d'analyses.....	37
III.1.2- Les substances utilisées.....	37
III.1.3- Mode opératoire.....	39
III.1.4- L'adsorption du Diclofenac sodique par le Smecta.....	39
III.1.4.1- Effet du temps.....	39
III.1.4.2- Effet du pH.....	39
III.1.4.3- Effet de La quantité de Smecta.....	40
III.1.4.4- Effet de la température.....	40
III.2- Techniques d'analyses.....	40
III.2.1- Spectrophotométrie UV-Visible.....	40
III.2.1.1- La courbe d'étalonnage.....	42
III.2.2- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	42
Références bibliographiques.....	45

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV- Introduction.....	45
IV.1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	45
IV.1.1- Détails du Spectres infrarouges de Smecta.....	45
IV.1.2- Détails du Spectres infrarouges de Diclofénac sodique.....	47
IV.1.3- Détails du Spectres infrarouges de mélange Smecta-Diclofénac sodique.....	49
IV.1.4- Conclusion.....	52
Références bibliographiques.....	53
IV.2- Cinétique de la fixation du Diclofénac sur le Smecta.....	54
IV.2.1- La courbe d'étalonnage	54
IV.2.1.1- Courbe d'étalonnage du Diclofénac	55
IV.2.1- Effet du temps de contact.....	55
IV.2.2- Influence du pH du milieu.....	57
IV.2.3- Influence de la masse.....	62
Références bibliographiques.....	64
Conclusion générale.....	65

Liste des abréviations:

Int.Sp : Interfoliare space.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

C.E.C : Capacité d'échange cationique.

BET : Brunauer, Emmett et Telle .

AINS : Anti-inflammatoire non stéroïdiens.

UV-Visible : Ultra violet-visible.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

La liste des tableaux :

Tableau (I.1) : Classification des principaux groupes de minéraux argileux.....	8
Tableau (I.2) : Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.....	16
Tableau (I.3) : L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteur.....	19
Tableau (II.1) : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	32
Tableau (IV-1) : spectre IR de (a) : Smecta.....	48
Tableau (IV-2) : spectre IR de (b) : Diclofénac sodique.....	48
Tableau (IV-3) : spectre IR de (c) : Smecta- Diclofénac sodique.....	49
Tableau (IV-4) : propriétés du Diclofenac sodique.....	54
Tableau (IV-5) : l'absorbance des solutions analysées en fonction des concentrations.....	55
Tableau (IV-6) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofénac sur Smecta en fonction du temps de contact.....	56
Tableau (IV-7) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofenac sur Smecta en fonction du pH.....	58
Tableau (IV-8) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofenac sur Smecta en fonction de la masse de Smecta.....	62

La liste des figures :

Figure (1.1) : structure philliteuse schématisée des argiles.....	4
Figure (1.2) : Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2/1.....	5
Figure (1.3) : représentation cristalline de la kaolinite.....	5
Figure (1.4) : représentation cristalline de la smectite.....	6
Figure (1.5) : structure cristalline de la chlorite.....	6
Figure (1.6) : vue sur MEB d'une Kaolinite. (MEB : microscopie électronique à balayage).....	9
Figure (1.7) : vue sur MEB d'une Chlorite.....	9
Figure (1.8) : vue sur MEB d'une bentonite.....	10
Figure (1.9) : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	11
Figure (1.10) : Gonflement de la montmorillonite.....	12
Figure (1.11) : vue sur MEB d'une smectite.....	13
Figure (1.12) : structure cristalline de la sméctite.....	14
Figure (1.13) : structure cristallographique de sméctite.....	14
Figure (1.14) : représentation de mécanisme de gonflement.....	16
Figure (1.15) : Représentation schématique de la double couche.....	17
Figure (II.1) : Représentation schématique des agrégations des feuillets (stable).....	26
Figure(II.2): Formation du complexe organo-argileux.....	26
Figure (II.3) : le Potentiel d'interactions adsorbant-adsorbat.....	28
Figure (II.4): Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	30
Figure (III.1) : Smecta sous forme de poudre.....	38
Figure (III.2) : la structure chimique du Diclofenac.....	38
Figure (III.3) : agitation d'une solution contenant Diclofenac et Smecta.....	39
Figure (III.4) : schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie.....	41
Figure (III.5) : principe du spectrophotomètre UV-Visible.....	42
Figure (III.6) : spectrophotomètre UV-Visible.....	42
Figure (III.7) : schéma de la spectroscopie IRTF.....	43
Figure (III.8) : Spectrophotomètre IRTF.....	44
Figure (IV-1): Spectres infrarouges de Smecta.....	45
Figure (IV-2): Spectres infrarouges de Diclofénac sodique.....	47
Figure (IV-3): Spectres infrarouges de la sméctite sodique.....	49
Figure (IV- 4): Spectres infrarouges de la sméctite sodique.....	50
Figure (IV-5) : courbe d'étalonnage du Diclofenac.....	55

Figure (IV-6) : cinétique d'adsorption du Diclofenac sur Smecta.....	57
Figure (IV-7) : fixation du Diclofenac sur Smecta en fonction du pH.....	59
Figure (IV-8) : La dispersion de Smecta sous forme de feuillets individuels.....	60
Figure (IV-9) : Représentation schématique une agrégation parallèle.....	61
Figure (IV-10) : Mécanisme d'interaction entre les molécules de Diclofenac la surface de Smecta.....	61
Figure (IV-11) : adsorption du Diclofenac en fonction des masses du Smecta.....	63

Introduction générale

« CE N'EST PAS DANS LA SCIENCE QU'EST LE BONHEUR, MAIS DANS
L'ACQUISITION DE LA SCIENCE. »

Edgar Allan Poe

Introduction générale

Description du sujet

Les argiles sont des matériaux qui suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des industriels dans différents domaines d'applications vu leur caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques remarquables. Parmi ces propriétés, on peut citer leur stabilité thermique, élasticité, capacité d'absorption élevée, surface spécifique, propriétés catalytique, gonflement.....), ces propriétés intéressantes très remarquables attirent de plus en plus l'attention des scientifiques en vue de leurs applications dans les domaines industriels, pétrochimiques.....Elles sont généralement utilisées dans les constructions, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux.

Parmi ces minéraux argileux, spécialement, on trouve une famille qui s'appelle la smectite; une poudre blanche, utilisée comme un médicament dans une suspension buvable pour combattre les douleurs gastriques et autres problèmes intestinaux. Elle est utilisée comme stabilisant dans les produits pharmaceutiques.

Dans un autre coté, les anti-inflammatoires tels que le Diclofénac sont efficaces pour le traitement symptomatique des affections rhumatismales et l'arthrose, les douleurs articulaires, migraines et la fièvre. Depuis quelques années, plusieurs études ont attiré l'attention des prescripteurs sur l'augmentation du risque d'accidents cardiovasculaires avec la prise au long cours de ce médicament.

Le choix de ce médicament a été motivé d'une part par leur caractère nocif pour la santé humaine, par exemple ; leur utilisation trop limitée en raison de leurs effets indésirables et agressive qui influent sur le tractus gastro-intestinal qui provoque dans certain cas des ulcères gastriques, et d'autre part, le risque de mortalité cardiovasculaire par rapport à d'autres anti-inflammatoires quand il est pris à hautes doses et à long terme. Des travaux pionniers dans le domaine médicinal montrent que ce médicament provoque aussi certains effets secondaires qui se traduisent par une diminution de globules blancs.....etc, et une augmentation de la coagulation du sang.

Donc, il serait très intéressant de réduire les effets secondaires nocifs de ce médicament en contrôlant leurs doses préconseillés par le médecin ainsi que le type des pansements digestifs capables d'éliminer les effets secondaires non négligeables après ce traitement.

L'objectif de notre travail consiste de vérifier que cette classe d'argiles commerciale modifiées et traitée par voie médicinale « le smecta » peut être capable d'adsorber effectivement un polluant organique qui s'appelle le Diclofénac. Ceci consiste à étudier les différents paramètres qui maitrisent cette procédure.

L'effet du pH, de la concentration du Diclofénac et du temps de contact seront pris en compte dans cette étude afin d'optimiser les conditions expérimentales. Ce but est réalisé par l'étude du phénomène d'adsorption dans le but de tester et de confirmer la validité des deux modèles caractérisant les isothermes d'adsorption proposés à cet effet par Langmuir et Freundlich.

Dans le but de confirmer une bonne insertion de Diclofénac dans les distances interlamellaires, une caractérisation par des mesures infra rouge ont été réalisées.

Le présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres. Les chapitres I et II sont consacrés respectivement aux généralités sur les argiles, les phénomènes d'adsorption et les mécanismes d'interaction dans cette matrice Diclofénac/Smecta.

Le chapitre III est réservé aux modes opératoires et aux techniques expérimentales utilisées tout au cours de ce travail. Le chapitre IV rassemble l'ensemble des résultats et discussions relatifs aux manipulations réalisées.

Enfin, la conclusion résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les Argiles

« CELUI QUI CHERCHE LA VRAIE SCIENCE DOIT LA PÊCHER LÀ OÙ ELLE
SE TROUVE. »

Montaigne

I- Généralités sur les argiles

1.1- définition des argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Agros » ou du latin « Argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) [01,02] qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption.

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde ont réalisé des études sur les argiles et ça se justifie par leur abondance dans la nature, et leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique, ...etc.).

L'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [03].

1.2- Minéralogie des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [04]. Elles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne trois catégories :

- **les plans (planes)** : sont constitués d'atomes.
- **les couches (sheets)** : tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.
- **les feuillets (layers)** : correspondent à des combinaisons de couches ; la zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

Ce type de matériaux présente une structure en feuillets indépendants les uns des autres, comme illustré sur la figure (I.1).

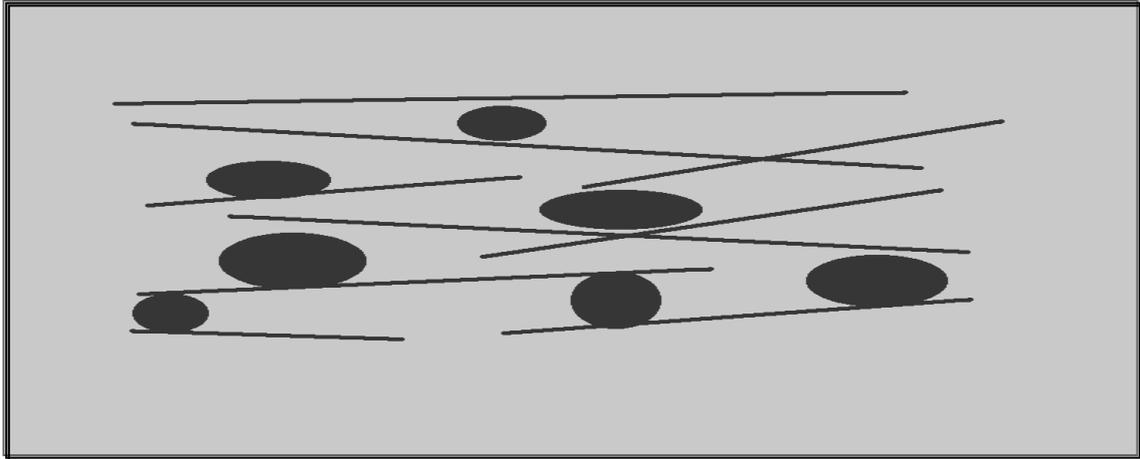


Figure (I.1) : structure philliteuse schématisée des argiles.

- 1- En trait : les feuillets
- 2- Boules noires : différents types des cations.

1.3- Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les ions O^{2-} et OH^- mis en commun. La distance inter-réticulaire sépare deux feuillets successifs. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé, ce qui conduit à une diminution de cristallinité. Les substitutions d'atomes, fréquentes dans les feuillets, constituent les déséquilibres au niveau des charges; ces déséquilibres sont compensés par l'adsorption de cations dans l'espace interfoliaire, ceci traduit la capacité d'échange des argiles. Les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formules chimiques sont de la forme suivante [5]: $(SiO_2)_m (Al_2O_3)_n (H_2O)_p$.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois types: les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique/1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétraédrique pour 1 octaédrique) et les argiles 2/2(2tétraédrique/ 2 octaédrique) [06]. La figure qui suit montre une représentation schématique d'une couche 2/1.

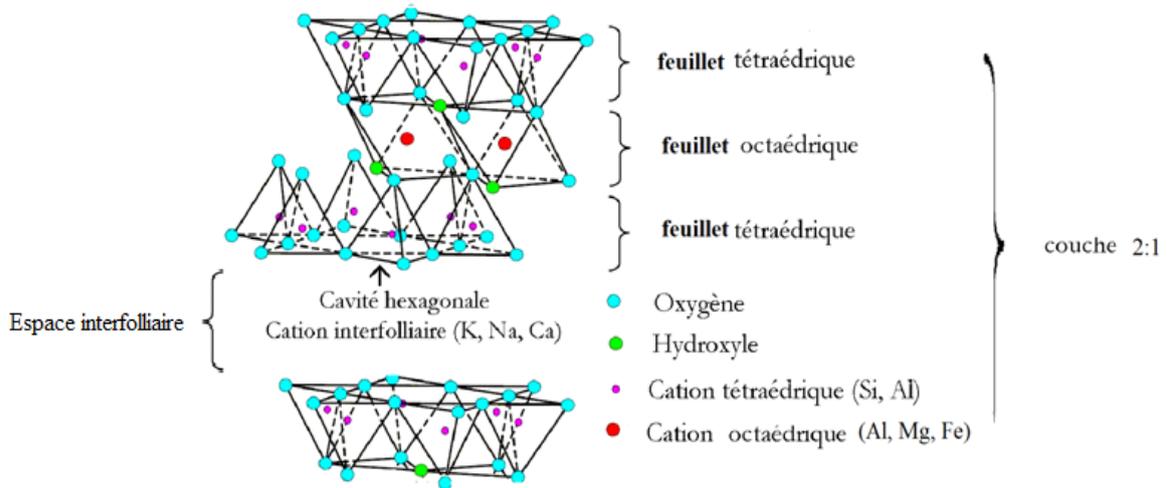


Figure (I.2) : Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2/1.[07]

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

1.3.1- Les types des minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois argiles selon la littérature [08] :

- Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :

Ces minéraux constitués de feuillets comprenant une couche d'octaèdres(O) et une couche de tétraèdres(T). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.

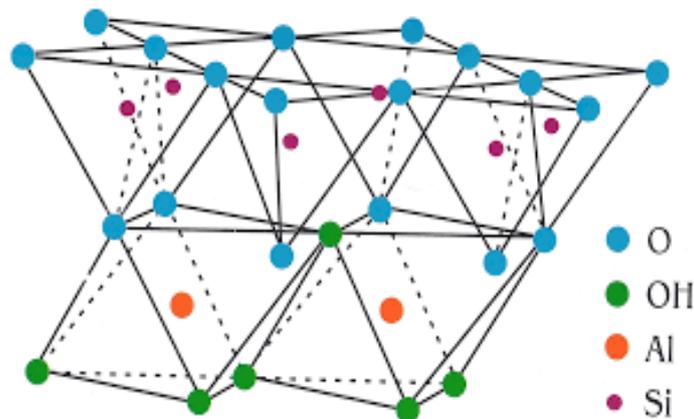


Figure (I.3) : représentation cristalline de la kaolinite. [08]

- Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

Leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'interfeuille. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

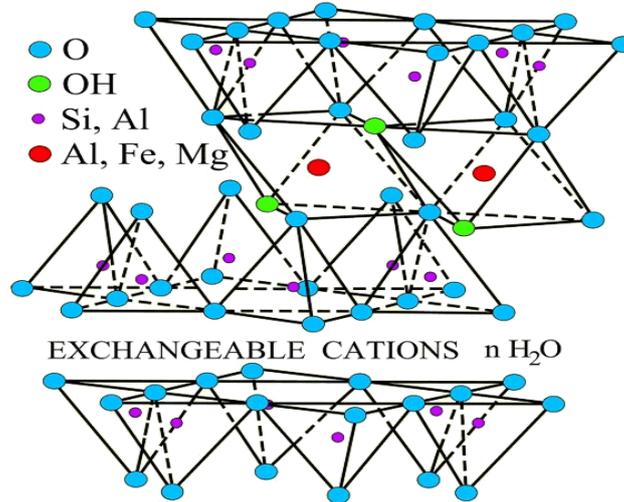


Figure (I.4) : représentation cristalline de la smectite selon [09].

- Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) : ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuille constitué par une couche d'octaèdres.

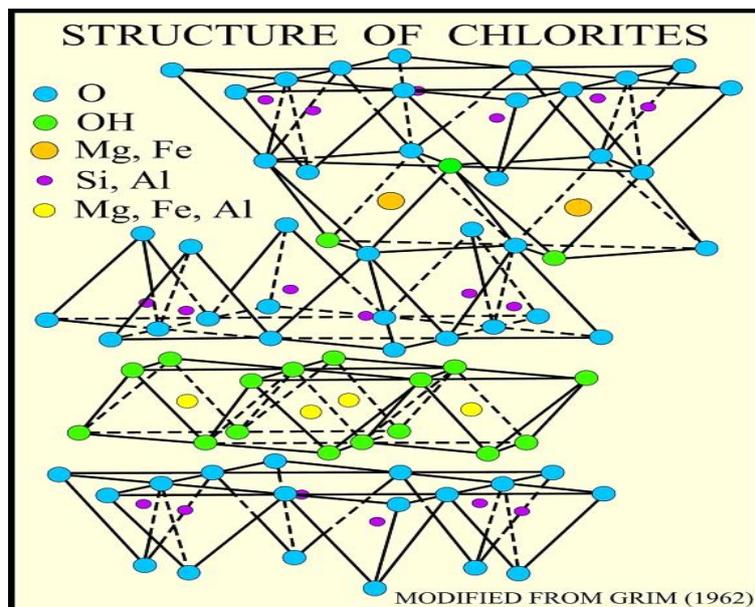


Figure (I.5) : structure cristalline de la chlorite [10]

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

- **Minéraux Interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

1.3.2- Les minéraux les plus communs dans les argiles (Table 1):

Tableau (1.1) : Classification des principaux groupes de minéraux argileux selon la littérature [11,12].

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristiques des minéraux
1:1 Minéraux		
Kaolinite Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (7 or 10Å)	Serpentine Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite, . ..	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+Int.Sp.=7Å
2:1 Minéraux		
Pyrophyllite	Talc	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T+Int.Sp. = 9 Å
Smectites		
Al: montmorillonite, beidellite Fe: nontronite	Mg: saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche = -0.2 to -0.6 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 18 Å
Vermiculites		Electrique charge de la couche = -0.6 to -0.9 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→15Å
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche = -0.9 to -0.75 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Micas		
Al: muscovite, phengite, paragonite, Fe: celadonite	Mg-Fe: phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Brittle micas Al: margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
2:1:1 Minéraux		
Dioctahedral chlorites Donbassite	Trioctahedral chlorites Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T+1O(Int.Sp)=14Å électrique charge variable

T : tétraédrique ; O : octaédrique ; Int.Sp : espace interfoliaire

1.4- les principales familles des argiles

L'analyse du comportement gonflant des argiles consiste à préciser la nature de liaisons pour chacune des quatre familles d'argiles considérées.

1.4.1- La kaolinite

Cette famille est caractérisée par un feuillet toujours neutre constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) avec une distance interfoliaire de 7 Å. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [11]. Leur forme est : $S_2Al_2O_5(OH)_4$.

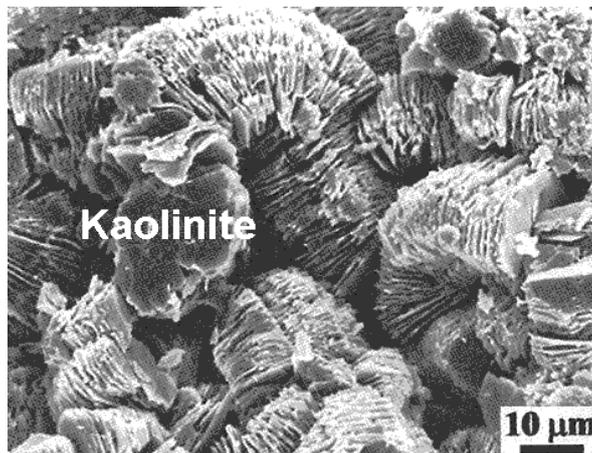


Figure (1.6) : vue sur MEB d'une Kaolinite. (MEB : microscopie électronique à balayage)

[13]

1.4.2- Chlorites

Cette structure incorpore entre des sandwiches 2/1 des couches supplémentaires de type brucite. La distance interfoliaire y est de 14 Å.

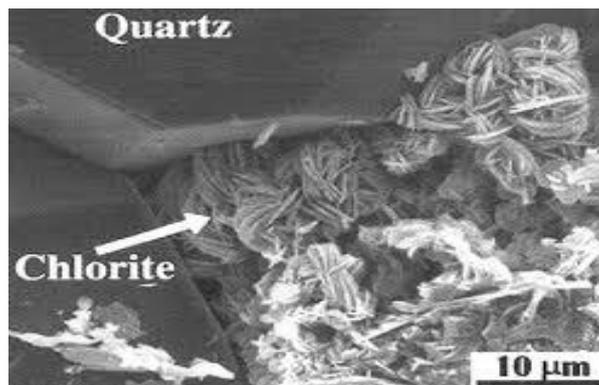


Figure (1.7) : vue sur MEB d'une Chlorite[14]

1.4.3- Bentonite

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, avec l'illite et kaolinite peuvent être présents mais avec un petit

pourcentage. Certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. Le Quartz, et La cristobalite sont fréquemment présents en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même, change d'une bentonite à l'autre. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes selon le chercheur Abdelouahab et ces collaborateurs.

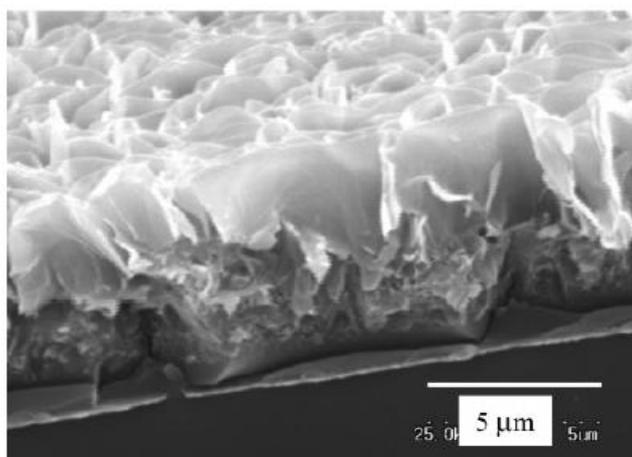


Figure (I.8) : vue sur MEB d'une bentonite. [15]

1.4.4-La montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux D'organisation, nous présentons dans cette partie les différentes caractéristiques de cette multi échelle. Ces différentes unités structurales sont schématisées sur la figure (I-9).

Le feuillet :

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante.

Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

1.4.4.1-La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et y a moins de feuillets dans une plaquette.

1.4.4.2- L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

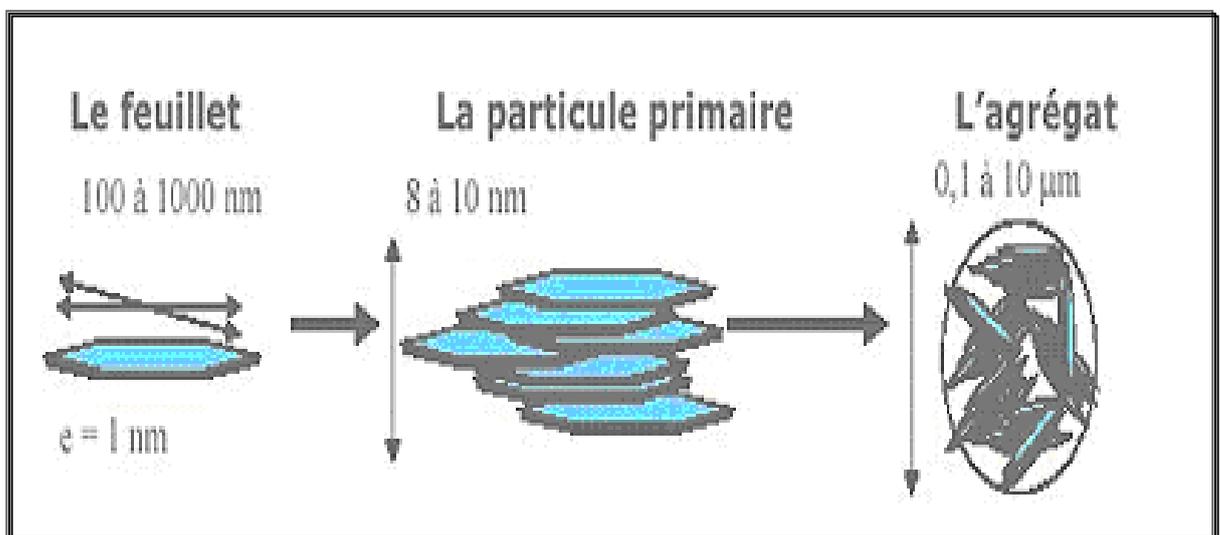


Figure (1.9) : Structure multi-échelle de la montmorillonite selon référence (Grim et al) [16].

1.4.4.3- Hydratation de la montmorillonite

Grim et Brindley en 1993, ont étudié l'hydratation de la montmorillonite du Wyoming, ce qui a permis de mettre en évidence la propriété de gonflement de la montmorillonite.

L'hydratation de la montmorillonite permet les réactions entre cations situés dans l'espace inter-lamellaire et les ions présents dans le milieu dispersif.

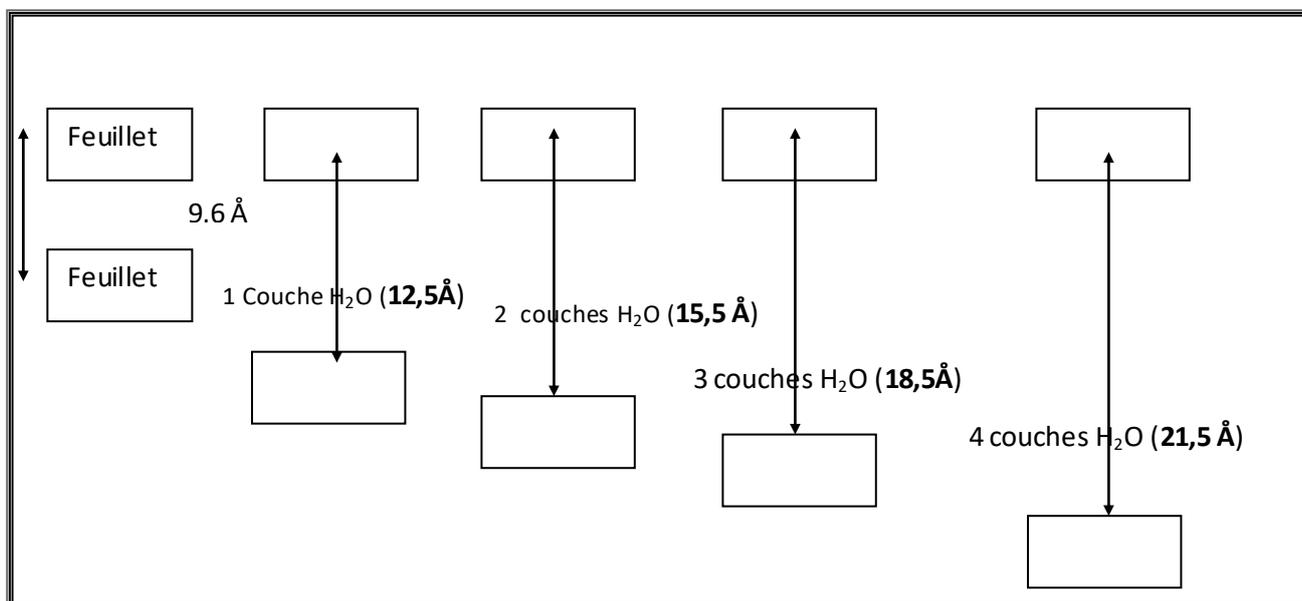


Figure (I.10) : Gonflement de la montmorillonite d'après Brindley et *al* [17].

Les actions échangeables sont ceux qui attirent l'eau entre les feuillets et ainsi les molécules H₂O s'y organisent en couches moléculaires planes et écartent les feuillets comme le montre la Figure (I.10).

Les cations compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire permettent de coordonner les molécules du solvant et de dépasser le seuil des forces attractives au fur et à mesure que l'argile gonfle. Si la charge est plus importante, les forces attractives ne peuvent plus être surmontées.

1.4.5- Sméctites

Nous nous intéressons particulièrement à la sméctite car notre étude est basée sur ce matériau. Cette famille d'argile connue pour sa capacité de piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, leur volume peut s'augmenter jusqu'à 30%. En piégeant l'eau elles fixent aussi des cations permettant les échanges par adsorption. Elles prennent une texture de type gel, pouvant transporter des ions ou des molécules actives, cette propriété est à la base des technologies de pansements pour le tube digestif [18].

Leur forme est : $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ou $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

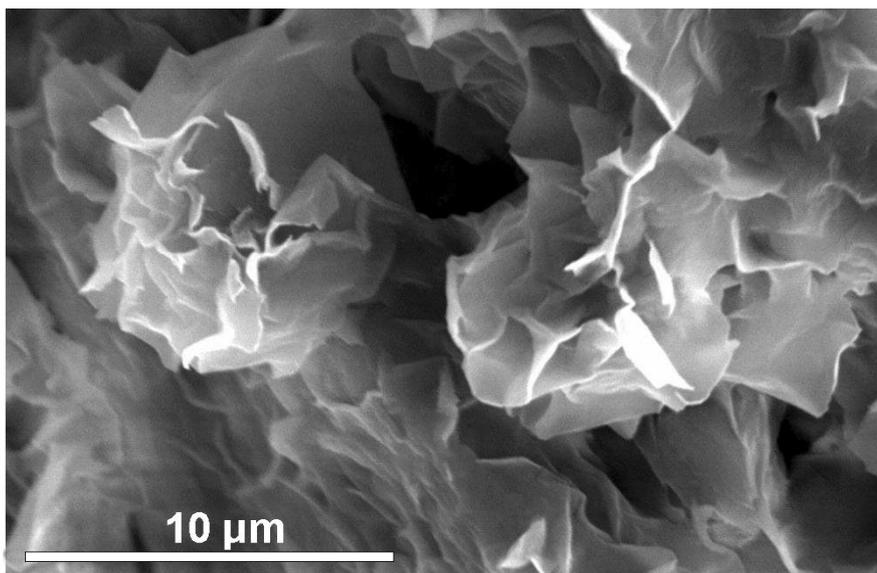


Figure (I.11) : vue sur MEB d'une smectite. [19]

I.5- Caractères cristallographiques de sméctite

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques de silice encadrant une couche octaédrique d'aluminium (phyllosilicates 2/1) T-O-T, les sommets des tétraèdres se confondent avec les hydroxyles des feuillets en octaèdres pour ne former qu'une seule couche.

L'épaisseur de chaque couche 2/1 est d'environ 0,96nm, l'espace interfoliaire s'occupe par des cations échangeables et/ou des molécules d'eau.

A l'air libre, une smectite échangée au Ca^{2+} a une distance réticulaire voisine de 15 Å, cette distance devient 17Å si elle est saturée au glycérol [20].

La formule structurale de la maille en cas de substitution est :



Avec :

M : Cation échangeable.

X : 0,5 à 0,85 tel que x : nombre de cations échangeables.

IV : Position tétraédrique.

VI : Position octaédrique.

Dont les paramètres cristallins de la maille dépendent de la nature des cations octaédrique.

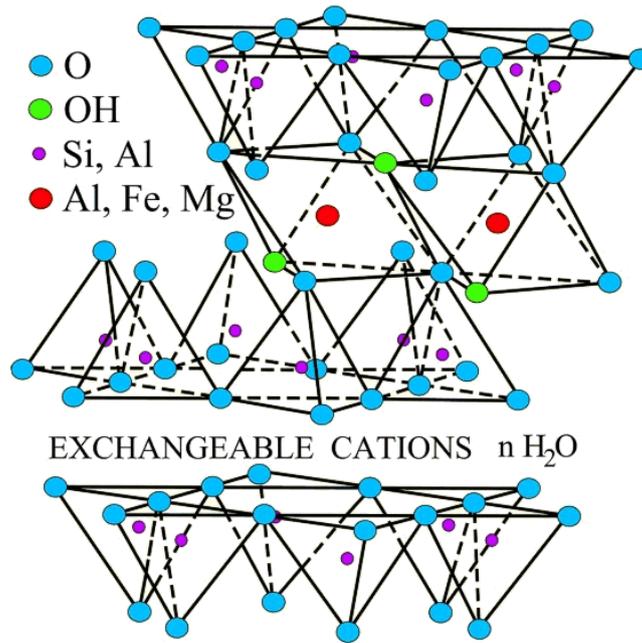
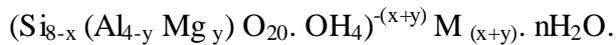


Figure (I.12) : structure cristalline de la sméctite [02]

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations comme le sodium. La formule idéalisée d'une maille unitaire de la sméctite peut s'écrire [22] :



Le complexe entre crochets indique la macro anion qui compose le feuillet.

$M_{(x+y)}$: est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$: est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$: est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

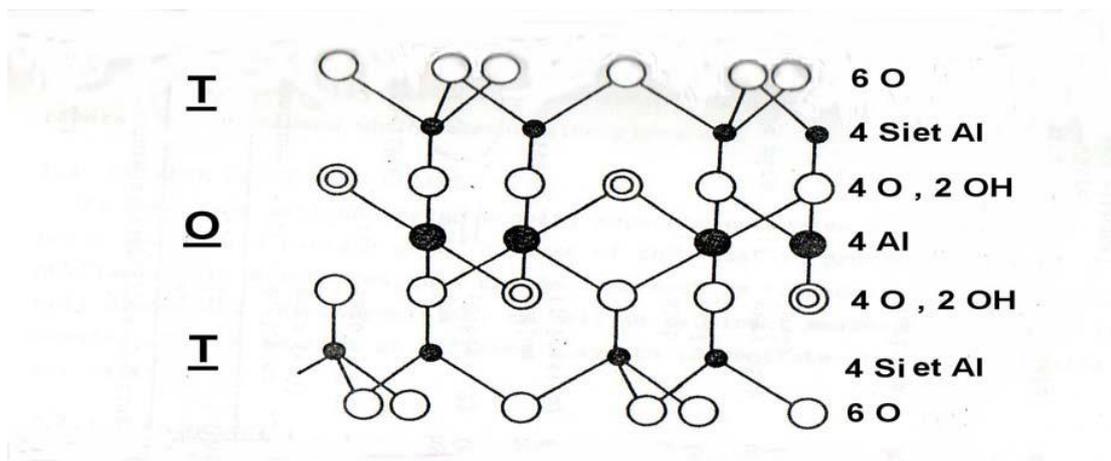


Figure (I.13) : structure cristallographique de sméctite selon [23].

1.6- Propriétés des sméctites

Ce minérale argileux à charge élevée des feuillets est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, et aussi capacité de gonflement élevée. la sméctite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes comme surface spécifique est grande.

1.6.1- Capacité d'échange cationique

La sméctite présente des substitutions isomorphes, cette substitution dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), la substitution localisées dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} .

La capacité d'échange cationique (CEC). S'exprimée en milliéquivalent- gramme par 100 grammes d'argile. Pour sméctite la C.E.C comprise entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [24,25].

1.6.2-Localisation des cations échangeables

1.6.2.1- Cations internes

Ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75-160 meq/100g d'argile. L'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présents dans le milieu dispersif.

1.6.2.2- Cations superficiels

Ils sont localisés à la surface des grains. Leur capacité d'échange est estimée à 20%. Ils sont responsables des propriétés de suspension pH. Ses cations superficiels se divisent en deux :

- a) Cations localisés sur les faces (001) des particules argileuses. Ils présentent la même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.
- b) Cations localisés à la périphérie des feuillets, ils sont responsables des phénomènes de rigidité, des gels et de floculation.

1.6.3- surface spécifique

Des études dans ce domaine ont été effectuées, par Brunauer, Emmett et Teller, ces chercheurs ont montrés par la méthode de BET que la surface spécifique des sméctites est de l'ordre de 50-150 m^2/g selon [26] voir tableau **Tableau (1.2)**.

Tableau (I.2): Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.

Origines de l'argile montmorillonite naturelle	Surface spécifique BET (m^2/g)
Maghnia (ouest d'Algérie)	70 [27, 28]
Mostaganem (nord Algérie)	56 [29]
Expansia (France)	67 [30]
Wyoming (USA)	56 [31]
Guangdong (Chine)	39 [32]

1.7- Phénomène de gonflement

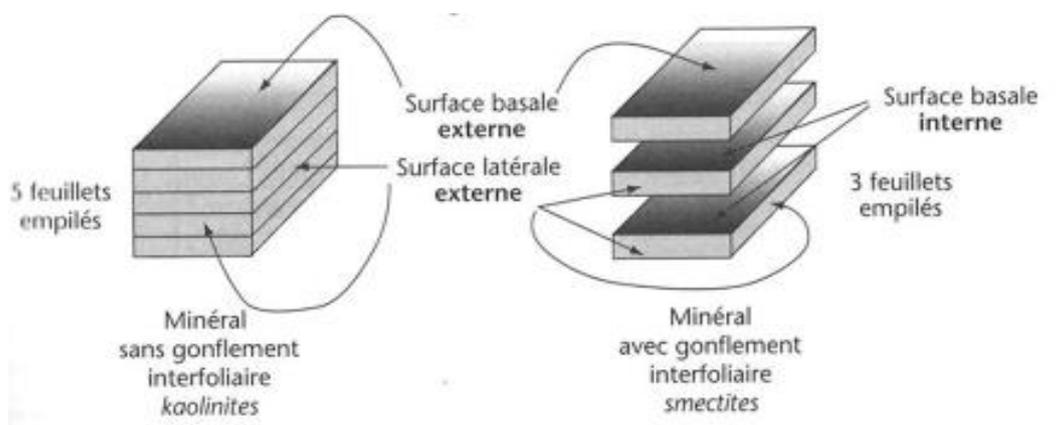


Figure (I.14) : représentation de mécanisme de gonflement.[33]

A l'état anhydre, les feuillets argileux d'une sméctite sont accolés les uns aux autres, mais en présence d'eau ou de la vapeur d'eau, ils s'écartent par hydratation. Lorsque plus de quatre couches de molécules d'eau sont adsorbées, on appelle ce phénomène « tumescence » ou gonflement de l'entre-couche. Ce gonflement fait par hydrolyse entre les couches qui augmente le volume d'argile le double.

Il y a des conditions qui affectés l'intensité du gonflement, dépend de la nature de cation compensateur et de la quantité d'eau totale. La liaison entre le cation compensateur et les

feuillet dépend, selon certains auteurs [34, 35], de l'énergie d'hydratation du cation échangeable, de sa taille ionique (rayon du cation non-hydraté) et de sa charge et polarisabilité [29], le gonflement varie dans le même ordre que des ions compensateurs suivants: Ba < La < Mg < Cs < NH₄ < Rb < K < Na < Li.

I.8- Propriété colloïdale

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charge positive figure (I.15).

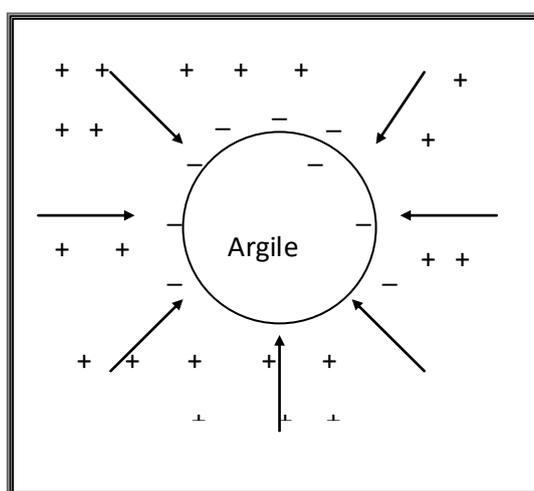


Figure (I.15) : Représentation schématique de la double couche selon Sposito[36].

La double couche est formée d'une couche de faible épaisseur recouvrant la surface du grain et d'une couche diffuse mobile formant comme un nuage électronique autour du grain. Les grains ainsi chargés négativement sur les périphéries se repoussent dans des solutions imprégnantes et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Ceux-ci présentent un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densité relativement élevée.

I.9- Propriétés catalytiques

La possibilité de modifier les propriétés de surfaces des argiles permet de promouvoir les propriétés catalytiques, à savoir l'activité et la sélectivité des sites. L'activité catalytique est

essentiellement due à la présence sur la surface des feuillets de centres acides de types Brönsted et Lewis (Nagendrappa.G, 2011) [37].

1.10- Domaines d'utilisations des argiles

a- Les produits pharmaceutiques

Plusieurs types d'argiles sont utilisés comme lubrifiants, émulsifiant, gélifiants et épaississants pour éviter la ségrégation des composantes de l'industrie pharmaceutique en raison de leurs propriétés qui rendent utile est telles que: forte capacité d'adsorption, la surface interne élevée, haute capacité d'échange cationique, inertie chimique faible ou nulle en toxicité.

On prend par exemple Smecta qui est utilisé comme stabilisants dans les produits pharmaceutiques [38]. Leur grande capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines pour diminuer les douleurs d'estomac. Dans le cas de brûlures, on plonge la partie brûlée dans un bain de boue argileuse (argile verte).

Et aussi comme un agent anti-inflammatoire qui améliore la solubilité dans l'eau et la biodisponibilité des médicaments.

b-Produit cosmétique

Les argiles sont riches en éléments alimentaires dont la peau et les cheveux ont besoin, pour la peau les argiles sont utilisées comme masque qui élimine les taches et les rides du visage et aussi comme protecteur dermatologique en protégeant la peau contre les agents affectants.

Les argiles ont des effets magnifiques sur la croissance des cheveux parce qu'elles sont riches en minéraux essentiels.

c-Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle considérable dans la réduction de la pollution de l'environnement et leurs applications se découvrent sans cesse. On cite parmi celles-ci [39,40]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

Le Tableau (I.3) : L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs selon [41].

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	Liant et enrobage du forage. Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	Clarification et purification des vins. Décoloration des huiles. Filtration des bières.
Industries pharmaceutique set cosmétiques.	Liant des pommades .adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie	Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	Support des pesticides.
Engrais	Additif d'engrais.
Production végétale	Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	Ingrédient du ciment.
Péto chimie	Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	Papier pour impression et production spéciale.

1.11- Les anti-inflammatoires

L'inflammation ou réaction inflammatoire est définie comme une réponse des tissus vivants, vascularisés, à une attaque. Ce processus comprend :

- **des phénomènes généraux** : exprimés biologiquement par le syndrome inflammatoire et cliniquement de façon variable, le plus souvent par de la fièvre et éventuellement une altération de l'état général ;
- **des phénomènes locaux** : l'inflammation se déroule dans le tissu conjonctif vascularisé [42], Les substances chimiques luttant contre les phénomènes inflammatoires sont appelées des anti-inflammatoires ou d'un autre terme ce sont des médicaments antagonistes des processus inflammatoires qui peuvent être généraux et secondaires.

1.11.1- Les effets des anti-inflammatoires

a-Effet analgésique

L'action analgésique des *AINS* s'exerce à la fois au niveau périphérique et au niveau central, mais l'effet périphérique prédomine, leur effet analgésique est habituellement associé à leur effet anti-inflammatoire et résulte de l'inhibition de la synthèse des prostaglandines dans les tissus inflammés [43].

b-Effet antipyrétique

Qui est susceptible d'abaisser la température jusqu'à des valeurs proches de la normale en cas de fièvre [44].

c-Effet anti-inflammatoire

Le rôle des prostaglandines dans l'inflammation est de produire une vasodilatation et d'augmenter la perméabilité vasculaire. L'effet anti-inflammatoire relativement modeste des *AINS* donnés à la plupart des patients présentant une arthrite rhumatoïde, soulage par fois la douleur, la raideur et le gonflement, mais ne modifie pas la cause de la maladie [45].

1.11.2- Les principaux AINS :

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens *AINS* comprennent:

- a- les dérivés salicylés:** sont généralement des analgésiques et des antipyrétiques et sont prescrits pour les maladies rhumatismales, exemple :

Aspirine (acide acétylsalicylique): est plus fréquemment utilisé comme calmant de douleurs d'origines diverses.

Aspégic (l'acétyl salicylique de lysine): il fait partie des antipyrétiques et antalgiques.

- b- les dérivés de l'acide propionique et de l'acide butyrique:** Ces anti-inflammatoires sont probablement moins efficaces que les autres médicaments antiinflammatoires,

mais ils ont une bonne tolérance, dans ce type on trouve: Ibuprofène, Fénoprophène, Naproxen, Kétoprophène.

- c- Les dérivés de l'acide anthranilique ou fénamates:** Classe d'*AINS* peu différente des précédentes, donnant plutôt davantage d'incidents et d'accidents digestifs, le diclofénac (VOLTARENE) étant l'un des *AINS* les plus vendus en France, l'acide méfénamique (PONSTYL) et l'acide niflumique (NIFLURIL) [46].

1.12-Les autres AINS :

Dérivé acéto-indoliques et apparentés (indométacine): utilisés pour le traitement chronique des affections rhumatismales, ses effets toxiques sont nombreux.

Oxicams : piroxicam, tonoxicam, méloxicam [47].

Le diclofénac sodique est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien dérivé de l'acide anilino-phénylacétique $C_{14}H_{10}C_2NNaO_2$ ayant des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et anti-pyrétiques. Il existe sous forme de comprimés, granules, suppositoires, collyres, gels et emplâtres.

Références bibliographiques

- [01] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, ouvrage : «Minéralogie des argiles » 2^{ème} Edition, Tome-1, Masson-Paris (1982).
- [02] M.L. Occelli and H.E. Robson, ouvrage: “Expanded Clays and Other Microporous Solids”, Synthesis of Microporous Materials Volume II, Edition: Van Nostrand Reinhold-New-York (1992).
- [03] A.Chauvel, G.Monnier, Sur la signification générale de l’analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264,série D, 1969-1972 (1967).
- [04] C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris –GEOTECHIQUE.
- [05] Hafsi, A. (1993). " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées ".Euromech colloquium N°209 : Mechanics of swelling, Rhodos , Greece, August 23-27.1993.
- [06] Dandurand, G. (2011). Cavités et remplissages de la nappe karstique de Charente (bassin de la Touvre, La Rochefoucauld). Spéléogénèse par fantômisation, archives pléistocène et holocène, rôle de l'effet de site (Doctoral dissertation, Université Michel de Montaigne-Bordeaux III).
- [07] Luckham, P. F. and S. Rossi, Adv. Colloi. Inter. Sci. 82, 43-92 (1999).
- [08] <http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/>
- [09] <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm>
- [10] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057 (1995.)
- [11] S. Ouidri, C. Guillard, V.Caps, H. Khalaf, Appl.Clay Sci., 48 (2010) 431–437
- [12] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, Microporous Materials, 8 (1997), 141-150.
- [13] <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/chlor.htm>
- [14] <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm> (1.2)
- [15] Gao, Y. F., Nagai, M., Masuda, Y., Sato, F., Seo, W. S., & Koumoto, K. (2006). Surface precipitation of highly porous hydrotalcite-like film on Al from a zinc aqueous solution. *Langmuir*, 22(8), 3521-3527.

- [16] A. Szücs, Z. Király, F. Berger, I. Dékány, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139 (1998) 109-118.
- [17] Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation " multi-échelle " d'une bentonite magnésienne (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [18] Grim, W.F. Bradley, G.L. Carck, Z.F. Krist, 97, (1933) 216
- [19] <http://www.minersoc.org/photo.php?id=117>
- [20] Brindley.G.W et Pedro,G, *bull group franc. argiles* 1,37,41,(1973)
- [21] Prost, R. (1975). Infrared study of the interactions between the different kinds of water molecules present in sepiolite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 31(9-10), 1497-1499.
- [22] CHOUMANE, F. Z. (2015). Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses (Doctoral dissertation).
- [23] R. E. Grim, (1968) *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- [24] U. Hofmann, K. Endel, D. Wilm, *Zeolit. Crisr, A* 86 (1933) 340-348,].
- [25] R. Issaadi, F. Garin, C-E Chitour, *Catalysis Today* 113 (2006) 166–173
- [26] G. Pédro, (1994) Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- [27] Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, (1990) Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, 327-337)
- [28] A. Vaccari; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays; *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [29] Omar Bouras, Thèse de Doctorat (2003), Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges (France). Thème: «Propriétés Adsorbantes d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation».
- [30] Amar Bendjama, Thèse de Magister (1981) sous la direction du Pr. T. Obretenov, de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (institut de Génie Chimique). Thème : «Etude des bentonites algériennes: application à la décoloration des huiles».
- [31] L. Chirchi, I. Mrad et A. Gorbel, *J. Chem. Phys.*, 94 (1997), 1869-1882.
- [32] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N.F. Srasra et F. Bergaya, *J. Chem. Phys.*, 96 (1999), 419-429.
- [33] <http://www.supagro.fr/ress-pepites/Opale/ProcessusEcologiques/co/RecreerPorosite.html>

- [34] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang et J.G. Guo, *Environment International*, 26 (2001),401-407.
- [35] C.T. Chiou; D.W. Ruthford; *Clays and Clays Minerals*, (6) 45 (1997) 867-880.
- [36] E.S. Boek and P.V. Coveney and N.T. Skipper, (Monte Carlo) *Journal American Chem. Soc*, 117 (1995) 12608 -12617.
- [37] S.L. Swartzen-Allen et E. Matijevic, *Chemical Reviews*, (3) 74 (1974) 385-400.
- [38] Sposito, G., "The Surface Chemistry of Soils." Oxford Univ. Press,Oxford, 1984.
- [39] Nagendrappa, G. (2011). Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied Clay Science*, 53(2), 106-138.
- [40] Elmore, A.R., 2003. Final report on the safety assessment of aluminum silicate, calcium silicate, magnesium aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgit, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. *Int. J. Toxicol.*22 (Suppl 1), 37–102.
- [41] Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- [42] Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France.
- [43] F.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007.
- [44] La réaction inflammatoire. Les inflammations ; Collège Français des Pathologistes (CoPath) ; 2011-2012.
- [45] M. Neal; pharmacologie médicale; 2eme édition française (1999) 70-71.
- [46] J. P. Grunfeld; Dictionnaire médecine Flammarion; 7eme édition (2002) 66.
- [47] M. Moulin, A. Coquerel; pharmacologie connaissances et pratique; 2eme édition (2002) 393-406.

Chapitre II

Formation des matrices

Polluant-Argile et

phénomènes d'adsorptions

« CE QUI FAIT LE PRIX DE LA SCIENCE, DE LA CONNAISSANCE
ABSTRAITE, C'EST QU'ELLE EST COMMUNICABLE. »

SCHOPENHAUER

II.1-Formation des matrices Polluant-Argile

L'incorporation des corps des agents de surfaces tels que polluants organiques dans les argiles constitue un sujet important, bien que la compréhension des facteurs réagissant la structure locale de ces complexe formées à fait de grand progrès au cours de la dernière décennie elle reste toujours loin d'être complète [01-03].

L'insertion de molécules organiques entre les feuillets des argiles se traduit alors par le déplacement des distances interlamellaires observées par diffraction des rayons X [01]. Les propriétés et la structure minéralogique des minéraux argileux jouent un rôle importants et déterminant dans la formation des complexe polluants-argile leur surface spécifique d'absorption d'eau et de gonflement multiple leur possibilité d'échanges ioniques, la géométrie, la charge et la nature du polluant étudié jouent un rôle prépondérant dans la formation des argiles organophile ou complexe organique- argiles [02].

II.1.1-Mécanisme d'interaction

Différents types d'interaction peuvent être identifiés suivant l'ensemble des liaisons formées à l'intérieur des galeries interfolières. Par conséquent la modification des argiles consiste à insérer dans la surface de l'argile un polluant organique toxique (cas de Diclofenac sodique de notre étude) rendent l'argile hydrophobe et organophile.

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'insertions des ces ions Diclofenac sodique dans les sites d'échanges interfolaire. Cette interaction chimique à une multitude de conséquences visibles à l'interface inorganique / organique dans les mélange réactifs dans les réseaux formés.

1 – Les particules de smectites s'organisent toujours dans une structure correspondant à un minimum d'énergie libre. La dispersion stable de la smectites sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires est liée à l'absence d'interactions entre les différentes entités, dont les doubles couches électriques se repoussent mutuellement.

On obtient cette dispersion pour des suspensions diluées. Comme montre la figure (II.1), l'organisation face à face est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets parallèles.

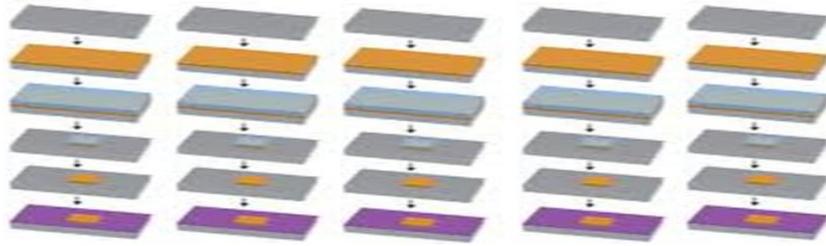
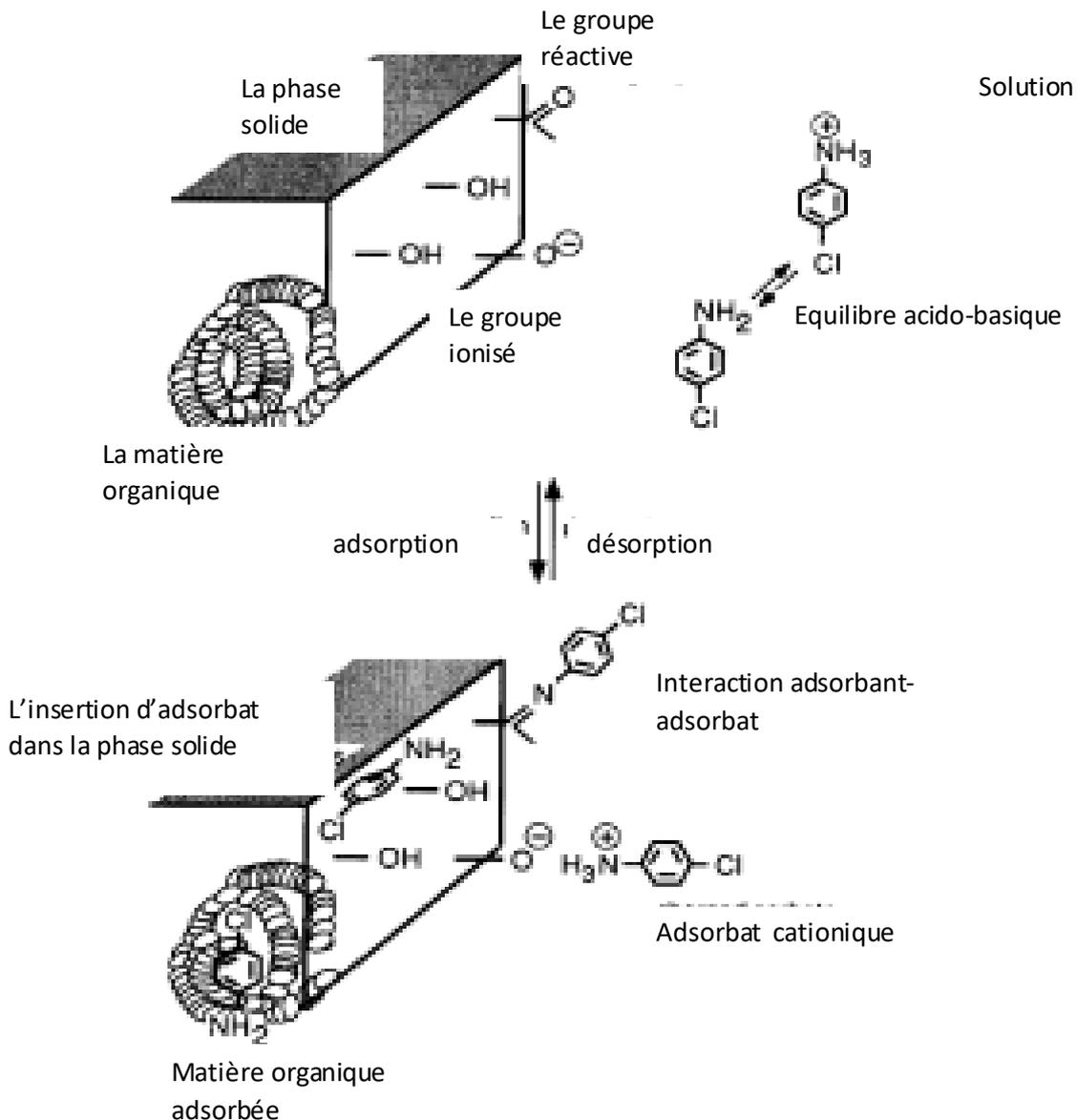


Figure (II.1) : Représentation schématique des agrégations des feuillets (stable).

2 - Cette dispersion pour des suspensions diluée peut entraîner la formation des feuillets individuels.



Figure(II.2): formation du complexe organo-argileux selon Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, (1993).

3 - Les molécules organiques dans une solution diluée vont créer une micelle dont le cœur est un milieu apolaire.

4 -L'hydrophobicité d'une partie des molécules organique conduit cette dernière à se placer à l'interface des deux phases liquide / solide, lors de leur introduction en milieu aqueux. Comme indiquer dans la figure (II-02), les molécules commencent à se rassembler pour former une couche à la surface d'argile (une réaction d'interaction entre la surface de l'argile négative et le groupe polaire cationique de l'agents organique).

5 -Les feuillets d'argiles peuvent s'associer entre eux pour former des structures lamellaires.

On peut noter que cette interaction dépend de plusieurs paramètres :

- La concentration de polluant: le taux du médicament introduit par rapport à la quantité d'argile mise suspension.
- La température à la quelle est réalisé l'échange.
- Le nombre et le type de rinçage effectué une fois l'échange accompli
- La vitesse d'agitation, ainsi que le temps de contact moyenne entre polluant et l'argile.

Les processus chimiques les plus importants est la mobilité de matière organiques dans les distances interfoliaires, la littérature montre que ce fait par un transfert de la phase solide vers la phase liquide et inversement. Plusieurs mécanismes physico- chimique interviennent au cours des ces transferts : l'échange ionique (ou adsorption non spécifique). L'adsorption spécifique (complexation de surface sue les phases minérales),

Les polluants organiques dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire des colloïdes, l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et des facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surfaces des colloïdes.

Les argiles interviennent suite à leur propriété d'adsorption et leur capacité à formé des complexes organo- argileux.

La figure (II.3) montre ces différents types de mécanismes d'interaction avec différentes matières organiques:

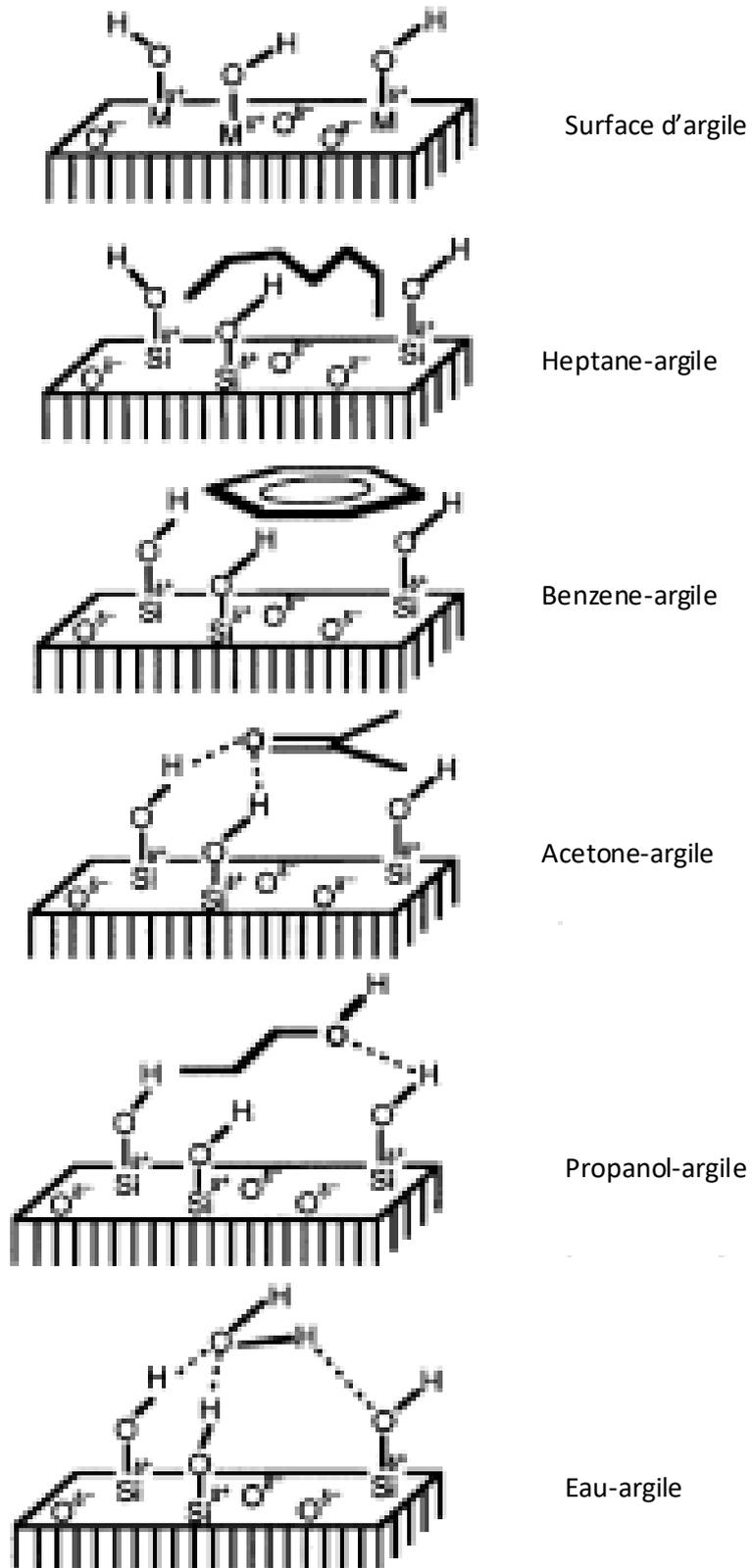


Figure (II.3) : le Potentiel d'interactions adsorbant-adsorbat selon Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden(1993).

II.1.2-Historique des travaux effectués sur le traitement des Diclofinac par matériaux poreux

De nombreuses études ont été faites sur le traitement des Diclofinac par des argiles, une des récentes études dans cet aspect, a été effectuée par Bhadra et al. en 2017[01]. Le but de leurs études est l'intercalation du Diclofénac et l'ibuprofène dans un matériau poreux pour améliorer et maîtriser les conditions thérapeutiques par l'obtention d'un effet prolongé et contrôlé.

D'autres travaux effectués par Sun et al, sur l'efficacité des Illites and montmorillonites sur des Diclofinac plus concentrés. Ils ont prouvé que le type d'argile utilisée joue un rôle prépondérant dans l'obtention des meilleurs rendements d'absorbabilité.

Un autre résultat important concerne le mécanisme d'adsorption du diclofénac et sur des matériaux poreux à base de silice fonctionnalisés. En effet, l'équipe de Nakorn Suriyanon et al [05], ont étudié, l'effet de plusieurs paramètres afin d'évaluer le mécanisme d'adsorption, à savoir, le pH et la température sur la capacité d'adsorption de ces adsorbants. Cependant, cette équipe a montré que l'adsorption de diclofénac a diminué rapidement dans les 30 premières minutes et d'atteindre l'équilibre dans les 4 h. La cinétique d'adsorption et les données isothermes obtenues sont mieux décrites par un modèle pseudo-second-ordre et un modèle d'isotherme linéaire, respectivement.

Ce comportement a déjà été reporté par Hu et al, Saucier et al [04-06]. En effet, en vue d'obtenir la capacité d'adsorption de ces adsorbants dépendaient de pH, elle est maximale à pH 5 en raison des interactions électrostatiques optimales et une liaison hydrogène à ce pH. L'analyse thermodynamique indique que le processus d'adsorption était endothermique pour tous les adsorbants. La capacité d'adsorption de l'adsorbant pour chaque soluté pourrait être liée à la taille moléculaire de l'adsorbat.

D'autres résultats ont été obtenus par Tamer et al [07], ces auteurs ont étudié l'adsorption de certains micropolluants pharmaceutiques tels que le Diclofénac de sodium, et l'ibuprofène en solution aqueuse sur des zéolites incorporées par des nanoparticules magnétiques. Ils ont indiqué que l'adsorption a été réalisée en batch ou tous les paramètres ont été étudiés. L'étude a été réalisée à pH acide ou 95% des produits ont été éliminés.

Dans un journal de Physical Chemistry Chemical Physics, l'un des meilleurs journaux dans le monde, Jauris et al, en 2016, ont montré dans leurs études à la fois expérimentales et théoriques que la fonctionnalisation d'un matériau type graphène crée de nouveaux sites d'absorption sur les surfaces externes de matériau, et augmente la capacité d'absorption des Diclofénac [06].

A cause de risque de mortalité cardiovasculaire par rapport à d'autres anti-inflammatoires, de nombreux auteurs ont développé des études intérieures dans le but limité l'utilisation du Diclofénac en raison de leurs effets indésirables et agressive. La réalité que les exemples sont étonnamment moins nombreux. Par exemple. Dans le même contexte, Valeria Ambrogi et al [08], ont utilisé des matériaux synthétiques pour intercaler l'ibuprofène, dans l'ordre de modifier sa formulation de sortie. Les résultats trouvés montrent la modification de la libération de l'ibuprofène intercalé.

II.2-L'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui désigne l'accumulation d'espèces chimiques (molécules de gaz ou de liquides) sur la surface solide de l'adsorbant suivant divers processus (la chimisorption forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons et la physisorption lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques).

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer.

Physisorption

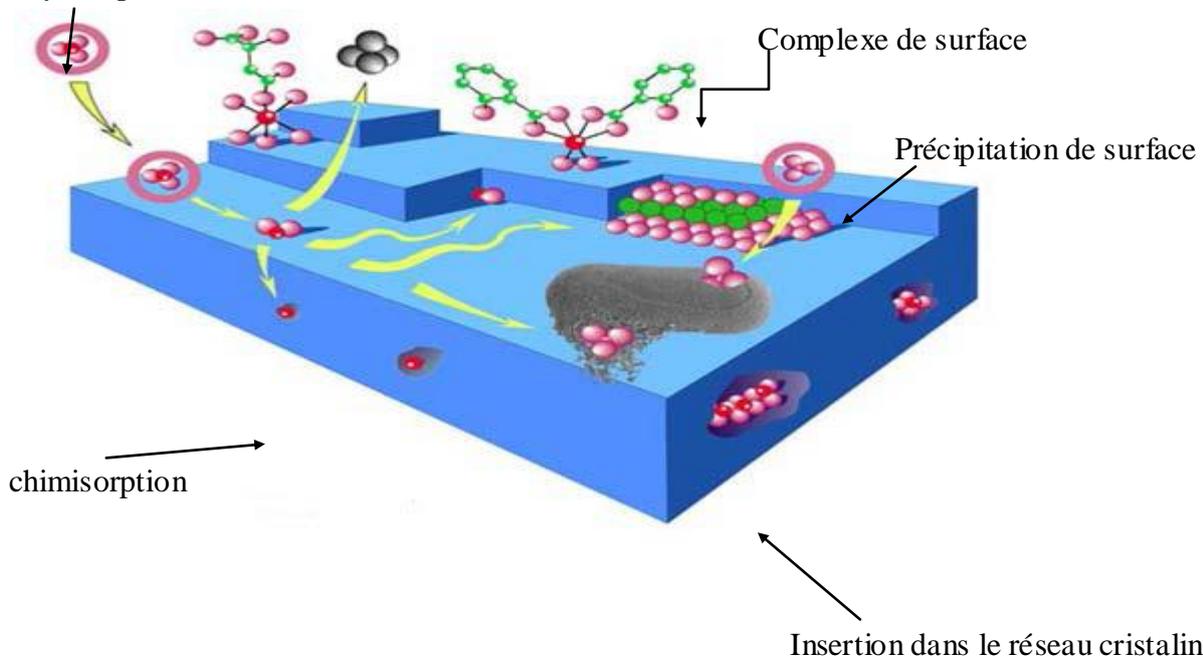


Figure (II.4): Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide selon [09].

II.2.1-Mécanismes de l'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

- a-Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains de l'adsorbant).
- b-Transfert intra granulaire de la matière dans la structure poreuse d'adsorbants.
- c-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs (la molécule est considérée comme immobile une fois adsorbée).

Le phénomène de contact adsorbant-adsorbé peut définir deux types de processus d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II.2.2-Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [10].

II.2.2.1-L'adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption est réversible se produit sans modification de la structure moléculaire (les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [11].

Ce processus physique qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, ces forces intermoléculaires relativement faibles qui se divisent en deux catégories :

Les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient les molécules adsorbables et le solide (forces de Van Der Waals et forces de polarisation) [12].

Les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (forces électrostatiques).

Ce type d'adsorption se caractérise par quatre propriétés [13]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbé.
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.

- Une réversibilité relativement facile.

II.2.2.2-Adsorption chimique (chimisorption)

Cette adsorption est irréversible et lente, les molécules directement liées au solide [14].

Par une liaison chimique forte de type covalente, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption. Ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Comme une seule couche au plus d'adsorbant peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [15]. Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau (II.1): Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [16].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
état de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

II.2.3-Caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques. L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité qui est l'ensemble des interstices (espaces) pouvant contenir des fluides.

Les propriétés physiques d'un adsorbant peuvent être résumées ainsi :

- La forme (poudres, granulés...).
- Les dimensions.
- La surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) qui désigne la surface réelle (surface totale) par unité de masse.
- La distribution des diamètres des pores.
- Le volume poreux.
- Les densités (apparente, réelle...).
- La tenue mécanique et tenue en température, etc.
- Les tailles de pores sont réparties en trois groupes : les micropores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50nm, et les macropores de diamètre supérieur à 50 nm. Les micropores constituent les sites de l'adsorption et déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption.

Quant aux propriétés chimiques, elles concernent :

- Les affinités polaires (hydrophile/hydrophobie).
- Teneur en eau.
- Teneur en composés solubles.
- Taux de cendres.
- Désorbabilité.
- Propriétés catalytiques, etc.

II.2.4-Cinétiques d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat exprime la cinétique d'adsorption, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable.

La cinétique d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation **(1)**:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(1)}$$

Références bibliographiques :

- [01] Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and Diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon, *Chemical Engineering Journal*, Volume 314, 15 April 2017, Pages 50-58.
- [02] Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of Diclofenac from water, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 323, Part A, 5 February 2017, Pages 567-574
- Ken Sun, Yan Shi, Honghan Chen, Xiaoyu Wang, Zhaohui Li.
- [03] Removal of Diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 23, Issue 9, September 2015, Pages 1551-1556
- Xiang Hu, Zhao Cheng.
- [04] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, R. Cataluna, P.S. Thue, L.D.T. Prola, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, G.L. Dotto, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium Diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater.* 289 (2015) 18–27.
- [05] Nakorn Suriyanon, Patiparn Punyapalakul, Chawalit Ngamcharussrivichai, *Chemical Engineering*, 214 (2013) 208–218.
- [06] Jauris, I. M., Matos, C. F., Saucier, C., Lima, E. C., Zarbin, A. J. G., Fagan, S. B., ... & Zanella, I. (2016). Adsorption of sodium Diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 1526-1536
- [07] Tamer Mohamed Salem Attia, Xia Lin Hu, Yin Da Qiang, *Chemosphere*, 93 (2013) 2076–2085.
- [08] Valeria Ambrogi, Giuseppe Fardella, Giuliano Grandolini, Luana Perioli, *Pharmaceutics*, 220 (2001) 23-32.
- [09] BOUNACEUR, A. (2015). ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE (Doctorat soutenu 12-oct-2015 le Université de Tlemcen).
- [10] El Azzouzi, 1999; Rachidi, 1994; Mechrafi, 2002.
- [11] T.VERMULIN et M.D LEVARI, adsorption and ion exchange, in Perry's chemical engineers 'Hand book: section 16 .6^{ème} editions, NEW YORK, Mc Graw.HI 11,1984.

- [12] Magnoux, P., Boucheffa, Y., Guisnet, M., Joly, G., & Jullian, S. (2000). Mise en évidence de l'adsorption de l'isopentane dans les pores de la zéolithe 5A. *Oil&Gas Science and Technology*, 55(3), 307-314.
- [13] Benguella B. (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [14] Jean Cos. et Guy sanglera. 1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .Ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X »
- [15] Aipea. 1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ».
- [16] Millot G. 1964 « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris ».
- [17] Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, 20, 295-300, (2002).
- [18] Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J. hazardous Materials B*, 135, 226-231, (2006).
- [19] Ayari, F., Srasra, E., & Trabelsi-Ayadi, M. (2007). Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents. *Desalination*, 206(1-3), 270-278.

Chapitre III

Partie expérimentale

« La science sans religion est boiteuse, la religion sans science est aveugle. »

Albert Einstein

III -Introduction

Au cours de ces dernières années, les argiles ont attiré beaucoup d'attention dans les différentes disciplines de la chimie en raison de leurs propriétés chimiques et physiques et par leur utilisation dans des domaines variés. Le principal centre d'intérêt est l'utilisation des matériaux qui ne présente aucune toxicité pour l'environnement et la santé humaine, et spécialement qui respecte les douze principes de la chimie verte.

Dans cette partie, qu'on a consacrée à l'aspect expérimental, nous avons donné la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

III.1-Partie expérimentale

III.1.1-Matériaux utilisés et techniques d'analyses

Comme notre travail se base sur l'élimination d'une substance médicamenteuse « Diclofenac sodique » avec une argile traitée « Smecta » aucun matériau n'a été synthétisé lors de ce travail vu que ce sont des produits commercialisés.

III.1.2- Les substances utilisées

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les deux matériaux cités ci-après :

Smecta : c'est une argile de type smectite traitée pour s'en servir comme traitement des différentes douleurs gastriques dues à l'acidité élevée de l'estomac.

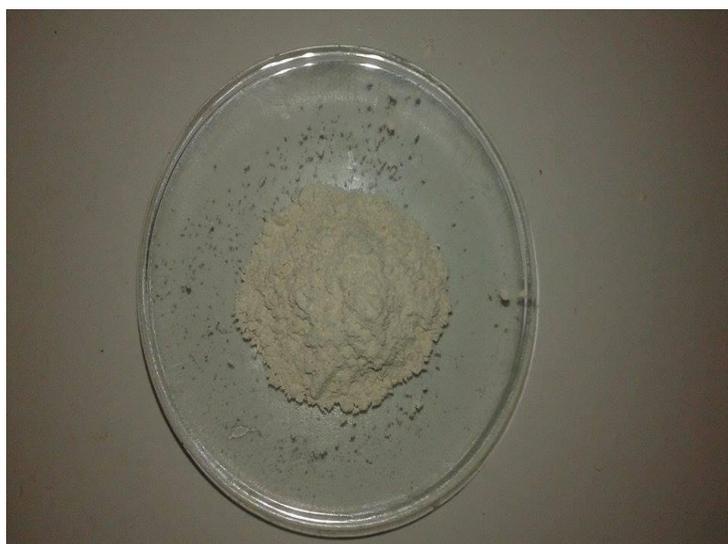


Figure (III.1) : Smecta sous forme de poudre

Le Diclofenac sodique : un anti-inflammatoire qui provoque une augmentation de l'acidité gastrique. Ci-dessous est représentée la structure chimique de ce composé :

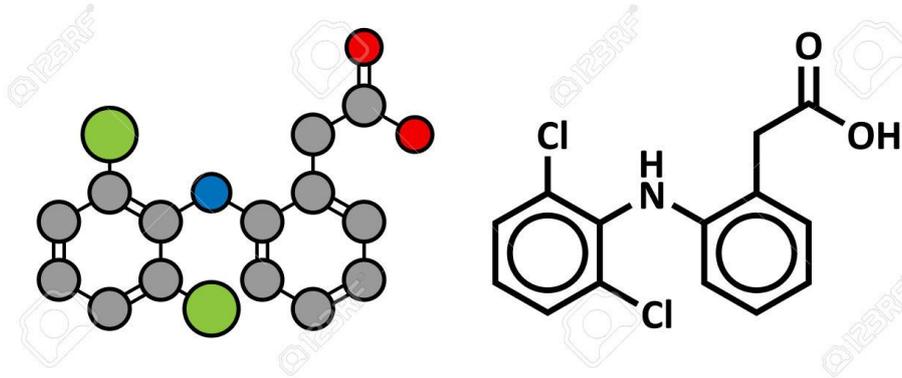


Figure (III.2) : la structure chimique du Diclofenac.

Les propriétés physico-chimiques de diclofénac

La structure chimique de diclofénac est [2- (2,6-dichloroanilino) phényl] acétate $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ qui est caractérisée par des faibles propriétés acides (pka environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un PH de 1.1, faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther, il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de 276 ± 2 nm. [1,2]

III.1.3- Mode opératoire

Une solution de Diclofenac sodique a été préparée avec une concentration de 200mg/l en introduisant un comprimé pilé et bien raffiné dans un litre d'eau distillée ; la solution a été bien agitée pour obtenir un mélange homogène sans particules apparentes.

D'autres solutions de 100mg/L 50mg/L, 25mg/L, 10mg/L et 2mg/L ont été préparées à partir de la solution mère pour obtenir une courbe d'étalonnage avec le spectrophotomètre UV-Visible plus tard.

Le travail initial consiste à mélanger 20ml de la solution de Diclofenac sodique à (200mg/L) avec 3g de Smecta pour optimiser les différents paramètres de l'adsorption.

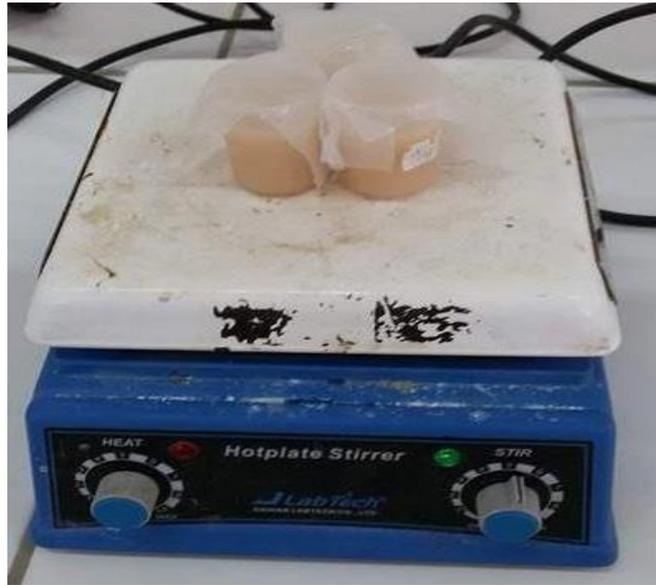


Figure (III.3) : agitation d'une solution contenant Diclofenac et Smecta.

III.1.4- Les effets et paramètres de l'adsorption du Diclofenac sodique par le Smecta

III.1.4.1- Effet du temps : Il s'agit de modifier le temps de contact entre adsorbat-adsorbant dans le but d'étudier l'influence du temps de contact; les mélanges étudiés ont été agités de 2h jusqu'à 24h avec 2h de différence entre chaque agitation.

III.1.4.2- Effet du pH : Cette étape consiste à étudier l'effet du pH en le variant entre 2 et 10 en utilisant une solution d'acide nitrique diluée 5 fois pour acidifier les solutions et pour l'alcalinisation une solution de NaOH a été introduite. A cet effet le procédé d'adsorption a été réalisé en mettant en contact un volume bien déterminé de la phase organique (contenant le Diclofenac) avec un volume de la phase argileuse. La concentration de la phase aqueuse en polluant est 200mg/l. Les deux phases sont mises en contact par un oscillateur d'agitation puis centrifugés à une vitesse de 3000 tour/min pendant 5 min. La phase aqueuse est récupérée afin de l'analyser pour déterminer la concentration de polluant.

III.1.4.3- Effet de La quantité de Smecta

La quantité de Smecta utilisée est nécessaire pour concevoir le processus d'adsorption optimale et la récupération rapide du Diclofenac. C'est l'une des paramètres qui a été pris en considération pour savoir s'il aura une influence sur le taux d'adsorption de Diclofenac. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences ont été réalisées dont 20 ml d'une solution contenant le Diclofenac, à pH = 6 et à une température ambiante. Le Smecta a été utilisé à différentes quantités 1g, 1.5g et 6g.

III.2- Techniques d'analyses

Dans notre travail, les techniques suivantes sont utilisées :

- Spectroscopie UV-Visible.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

III.2.1- Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative, qui permet de mesurer la concentration d'une solution, selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique, cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée ou état excité (celui d'une orbitale anti-liante σ^* ou π^*). On peut schématiser ces transitions comme suit :

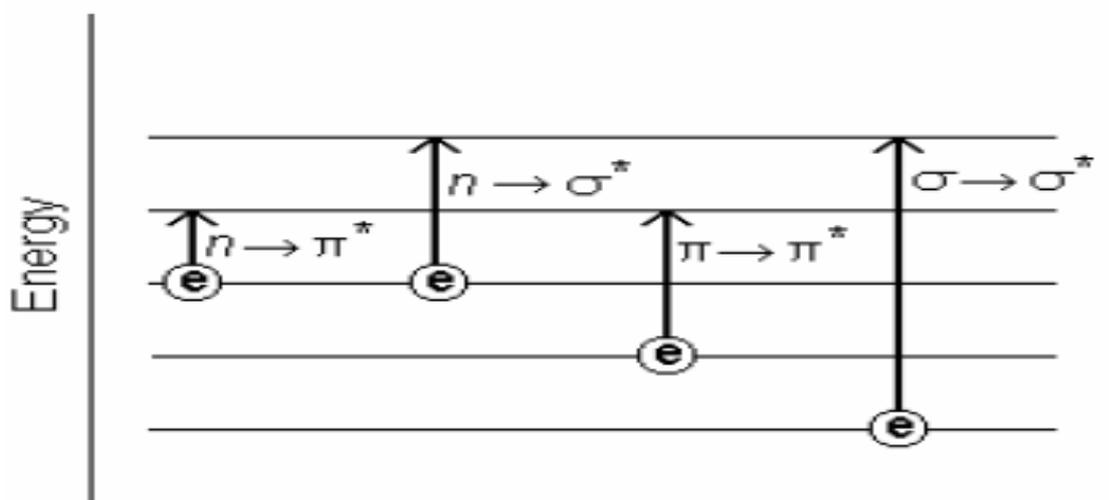


Figure (III.4) : schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [1,5].

En effectuant un balayage d'un échantillon étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (de 200 à 800nm) ce dernier indique l'absorbance à la longueur d'onde spécifique à cet

échantillon ensuite la concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \log(I_0/I) = \epsilon.l.C$

Avec

- $A(\lambda)$: Absorbance.
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$].
- l : épaisseur de la cuve [cm].
- I_0 : intensité incidente.
- I : Intensité transmise.

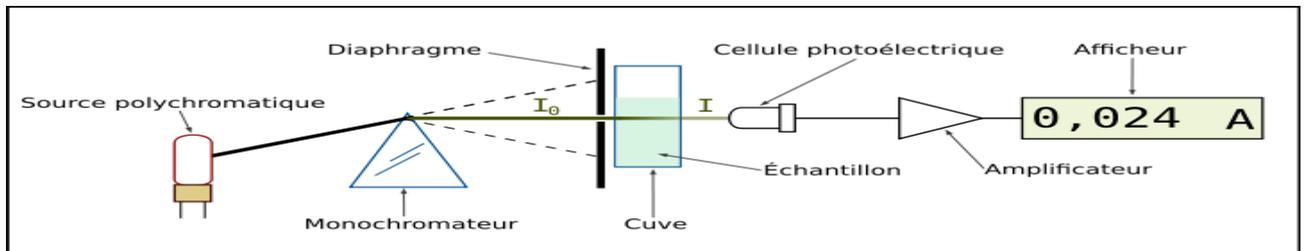


Figure (III.5) : principe du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans le cadre de ce travail l'analyse effectuée était quantitative au domaine de l'UV (200 à 400nm) avec un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UVmini-1240.



Figure (III.6) : spectrophotomètre UV-Visible.

III.2.1.1-La courbe d'étalonnage

Les différentes solutions ont été préparées en précisant leurs concentrations massiques (2mg/L, 10mg/L, 25mg/L, 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L) ensuite l'analyse spectrophotométrique a été réalisée afin d'obtenir la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.

III.2.2-La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'investigation spectroscopique infrarouge est une technique d'analyse plutôt rapide et simple qui permet d'identifier la présence des différents groupements fonctionnels. La spectroscopie IR est basée sur les interactions de radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure les absorptions dans l'intervalle entre $4000-500\text{cm}^{-1}$.

La partie la plus importante d'un spectromètre IRTF est l'interféromètre, basé sur le modèle réalisé par Michelson en 1891, il est constitué par [2-3]:

- Une source IR.
- Deux miroirs l'un fixe, et l'autre mobile.
- Une lame séparatrice placée au centre du montage.
- Un indicateur.

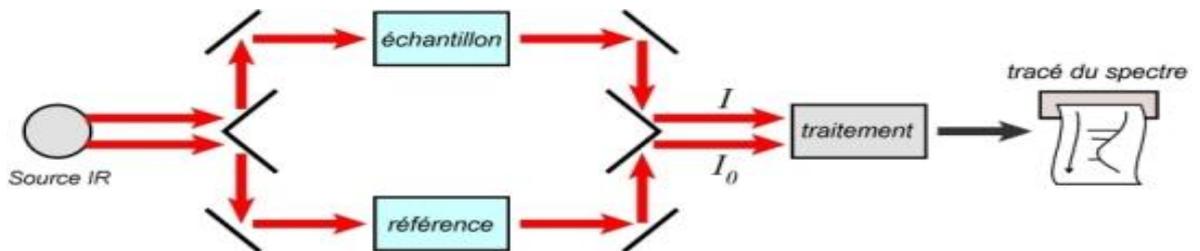


Figure (III.7) : schéma de la spectroscopie IRTF

Le faisceau IR provenant de la source frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche x connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche x , l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier [2,4].

Dans cette étude les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTF) de marque PerkinElmer FT-IR spectrometer Frontier piloté par un micro-

ordinateur. Les échantillons analysés sont « Smecta », « Diclofenac », « mélange de Smecta et Diclofenac ».



Figure (III.8) : Spectrophotomètre IRTF.

Le but de cette analyse était d'identifier la bande du Diclofenac adsorbé sur le Smecta en comparant les trois spectres obtenus.

Smecta en étant poudre n'avait pas besoin de traitements avant d'être analysé en IR tandis que les comprimés de Diclofenac ont été finement broyés et le mélange (Smecta et Diclofenac) sec a été difficilement broyé voyant sa rigidité.

Les spectres infrarouges IR ont été enregistrés sur spectromètre infrarouge modèle Perkin Elmer (BX FTIR) à transformée de Fourier. Les bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

Références bibliographiques

- [1]: M. Kincl, M. Meleh, M. Veber, and F. Vrecerd; study of physicochemical parameters affecting the release of diclofenac sodium from lipophilic matrix tablets; *Acta Chim. Slov* 51 (2004) 409-425.
- [2]: S.K. Mehta, N. Bala, S. Sharma; Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium, *Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects* 268 (2005) 90-98.
- [3] F. Rouessac, C. Rouessac, (1996) *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*. Ed. DUNOD.
- [4] R. Silverstein, F. Webster, (1998) *Spectrometric identification of organic compounds*. 6ème éd. John Wiley.
- [5] H. H. Willard, L. L. Jr. Merritt, J. A. Dean, F. A. Jr. Settle, (1981) *Instrumental Methods of Analysis*. 6th Ed, Belmont, CA: WadworthPublishing.
- [6] M. Dalibant, L. Servant, (2000) *Spectroscopie dans l'infrarouge*. *Technique de l'ingénieur*, P2845.
- [7] Pinta Maurice, (1971) *Spectroscopie d'absorption atomique*, Vol 2

Chapitre IV

Résultats et discussions des phénomènes d'adsorption Diclofénac/Smecta

« La prédiction est un exercice très compliqué, spécialement quand elle concerne le futur. »

Niels Bohr

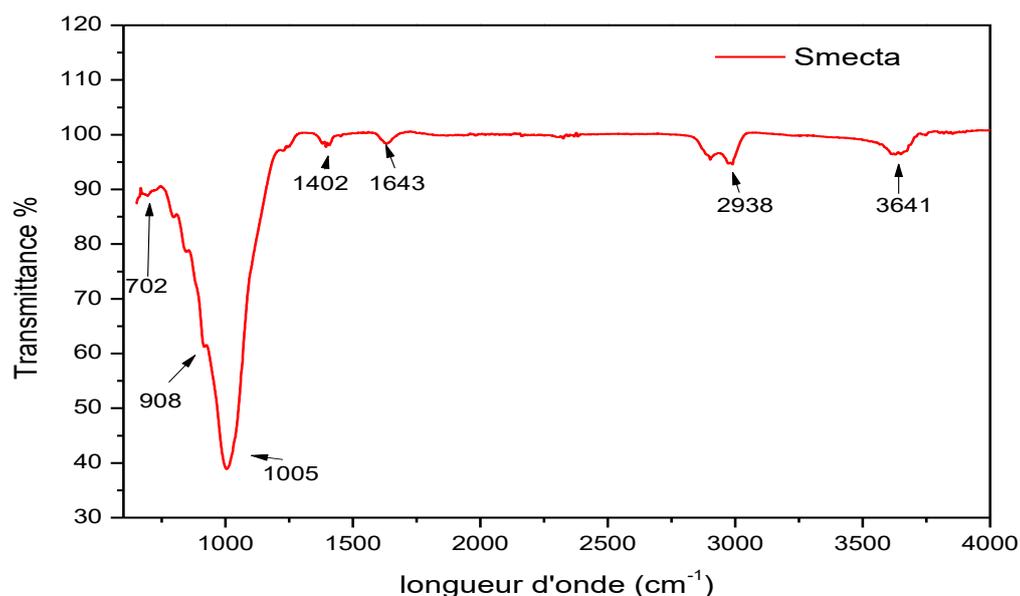
IV- Introduction

Comme nous avons déjà mentionné dans la l'introduction générale, l'objectif de notre travail consiste à vérifier que cette classe d'argiles commerciales modifiées et traitée par voie médicinale « le smecta » peut être capable d'adsorber effectivement un polluant organique qui s'appelle le Diclofénac. Ceci consiste à étudier les différents paramètres qui maitrisent cette procédure.

IV.1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique primordiale nécessaire permettant de déterminer laprésence de divers groupes fonctionnels. Nous avons souhaité confirmer par cette étude infrarouge la structure deSmecta et le Diclofénac de départ et sur tout après l'insertion des molécules du Diclofénacdans l'espace inter lamellaire, en fait, nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouge des deux composés. Les données spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques. Les échantillons sont analysés sur un appareil spectromètre Perkin Elmerpermettant de réaliser des mesures par réflexion en ATR dans une gamme spectrale de 4000 à 600 cm^{-1} avec résolution de 4 cm^{-1} . les résultats obtenus sont montrés dans les figures(IV-1, IV-2, IV-3). L'attribution des signaux caractéristiques est essentiellement basée sur les travaux de Ambrogil et al. Dupin et al, et Kebebe et al.[1-2].

IV.1.1- Détails du Spectres infrarouges de Smecta



Figure(IV-1):Spectres infrarouges de Smecta.

Nous observons sur le spectre représentatif de Smectacommercialisé figure (IV-1) presque sept bandes situées vers : 704, 908, 1005, 1402, 1643, 2938, 3641, d'après la littérature inorganiques ces détails spectrales divisée en trois régions prioritaires :

-On note également que la bande qui s'étale entre 3200 et 3800 cm^{-1} , est généralement utilisée pour l'identification de certaines familles de minéraux argileux.

Région OH :

-La bande située à 3641 cm^{-1} correspond à la vibration du OH du groupement hydroxyle et celle de l'eau.

-La bande centrée à 1631 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation de l'eau interfoliaire, (l'eau absorbées entre les feuillets).

704, 908, 1005, 1402,

Région Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

-La bande très large qui s'étale entre 900-1200 cm^{-1} est centrée vers 1005 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons (Si - O).

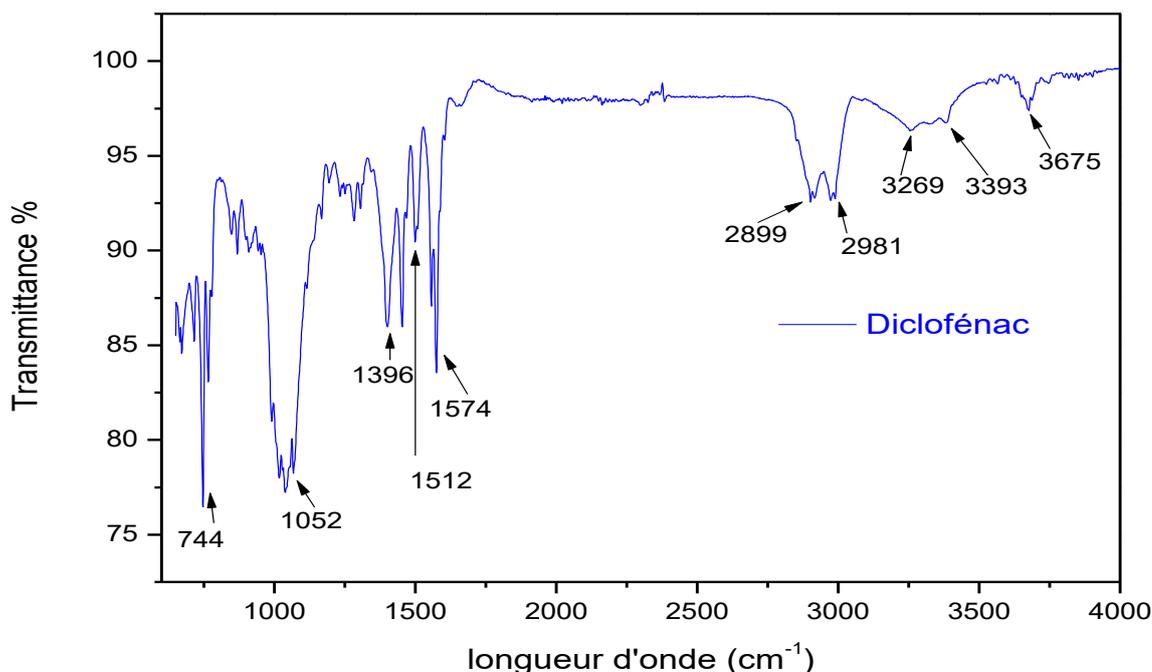
-La bande située à 908 cm^{-1} , représente une vibration de déformation du groupement (Al-Al-OH).

Région Si-O-M (M=Al, Mg, Fe) :

-La bande située à 704 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-Al), (Si-O-Fe), (Si-O-Mg).

IV.1.2- Détails du Spectres infrarouges de Diclofénac sodique

Sur la figure (IV-2) nous avons donné le spectre IRTF de Diclofénacsodique, l'examen de ce spectre montre les bandes d'absorptions suivantes :



Figure(IV-2):Spectres infrarouges de Diclofénac sodique.

La bande située dans vers 3675 cm^{-1} , caractérisant les groupements OH des molécules H_2O contenant dans le Diclofénac sodique.

Les deux bandes situées dans l'intervalle 3393 et 3269 cm^{-1} , avec un épaulement intermédiaire caractérisant le groupement (NH) de l'amine secondaire (voir la structure de Diclofénac sodique).

Lorsqu'on diminue dans les longueurs d'ondes, deux bandes vers 2899 et 2981 cm^{-1} , attribuées au groupement CH autour des deux cycles aromatiques.

- Un pic à 1574 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des groupements (C=C) de conjugaison dans les mêmes cycles cités précédemment.

- Les bandes d'absorption se situent aux 1512 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupements-COO.

La bande située vers 1052 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de groupement de OH de groupement hydroxyle et OH de l'eau déjà été observée dans la région du 3675 cm^{-1} .

La bande qui correspond à la vibration de valence des deux groupes C-Cl en position méta située vers 744 cm^{-1} . Cette observation a été confirmée par les deux chercheurs dans le domaine (Shivakumaret al., 2008; Edavalathet al., 2011) [3-4-5].

Ci-après veuillez trouver toutes les détails spectrales de trois échantillons (a) : Smecta (b) : Diclofénac sodique (c) : Smecta-Diclofénac sodique regroupée dans les tableaux (IV-1, IV-2, IV-3).

Tableau(IV-1) : spectre IR de (a) : Smecta

Fréquences (cm^{-1})	Type de vibration
3641	Vibration du groupement O—H des hydroxyles de structure
2938	Présence de groupement O—H de l'eau
1643	Vibration d'élongation du groupement O-H de l'eau adsorbée entre feuillets
1005	Vibration d'élongation Si—O
908	Vibration Déformation du groupement Al—Al—OH
1402	Vibration d'élongation du groupement O—H de l'eau
704	Vibration Déformation des liaisons (Si-O-Al), (Si-O-Fe), (Si-O-Mg).

Tableau(IV-2) : spectre IR de (b) : Diclofénac sodique

Fréquences (cm^{-1})	Type de vibration
3675	les groupements OH des molécules H_2O
3393	groupement (NH) de l'amine secondaire
3269	le groupement (NH) de l'amine secondaire
2899	groupement CH autour des deux cycles aromatiques.
2981	groupement CH autour des deux cycles aromatiques.
1574	Vibration de valence du groupement C=C
1512	correspondant à la vibration des groupements —COO
1052	groupement de OH de groupement hydroxyle

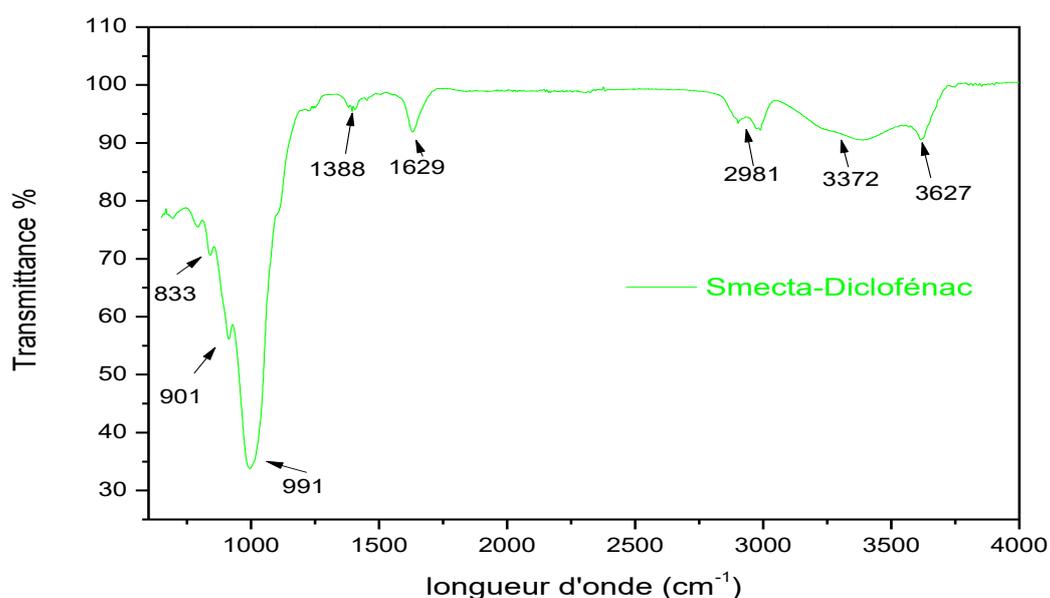
3675	groupements OH des molécules H ₂ O
744	vibration de valence des deux groupes C-Cl en position méta

Tableau(IV-3) : spectre IR de (c) : Smecta- Diclofénac sodique

Fréquences (cm ⁻¹)	Type de vibration
3627	Vibration de valence du groupement OH de l'eau
3372	Groupement de NH amne secondaire
1629	Vibration de déformation des molécules d'eau dans l'espace interfoliare
1388	caractérisant l'anion CO ₂ ⁻³
991	Vibration de déformation de liaisons Al-Al-OH
901	Vibration de déformation de liaisons Al-Mg-OH
833	Vibration de déformation de liaisonsSi-O
800	vibrations des oxydes métalliquesM-O (Mg ou Al)
400	vibrations des oxydes métalliquesO-M-O (Mg ou Al)

IV.1.3- Détails du Spectres infrarouges de mélange Smecta-Diclofénac sodique

Sur la figure(IV-3)nous avons donné le spectre IRTF de mélange Smecta-Diclofénac sodique, l'examen de ce spectre montre les bandes d'absorptions suivantes :



Figure(IV-3):Spectres infrarouges de la smectite sodique.

Premièrement, la bande d'absorption autour de 3627 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence (stretching) des groupements OH existant dans les squelettes silicates et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet liée aux carbonates par des liaisons hydrogènes.

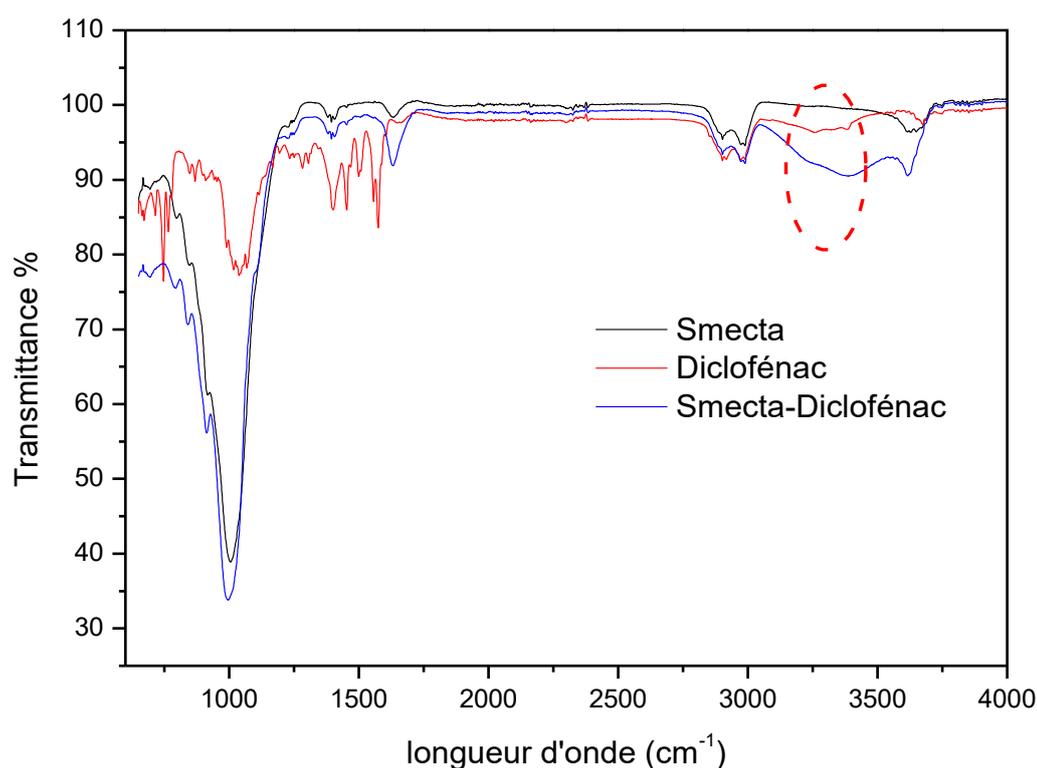
Nous observons principalement une bande large vers 3372 cm^{-1} . Cette bande est la signature principale du groupement (NH) de l'amine secondaire.

-Un pic environ de 1629 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuillet.

-La bande d'absorption caractérisant l'anion CO_3^{2-} se situe aux 1388 cm^{-1} . La position de cette dernière est en très bon accord avec celle donnée dans la littérature.

-Les autres bandes ($991, 901, 833\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH, Al-Mg-OH et Si-O respectivement

-Les bandes dans la région de basse fréquence ($800-400\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations des oxydes métalliques $M-O$ et $O-M-O$ ($M = Mg$ ou Al).



Figure(IV-4):Spectres infrarouges de la smectite sodique.

En comparant le spectre de mélange Smecta-Diclofénac avec celle de Smecta pure et celle de Diclofénac pure, les constats suivants sont à signaler :

-Un passage de Diclofénac vers Smecta vers le mélange Smecta-Diclofénac, une augmentation très remarquable et importante de l'intensité des bandes correspondant à la vibration d'élongation de OH du groupements hydroxyle située vers 3600 cm^{-1} .

-Une augmentation de l'intensité de la bande qui caractérise les groupements NH de l'amine secondaire apparu dans le spectre du mélange.

D'un même passage, on observe également, une augmentation des bandes d'élongation de l'eau entre les feuillets, cette bande située vers 1620 cm^{-1} , cette augmentation indique que le mélange Smecta-Diclofénac devient plus hydrophile. En fait l'insertion des molécules de Diclofénac dans les galeries interfoliaires provoque une très bonne interaction par le groupement COO^- avec les molécules d'eaux.

- Les bandes caractéristiques des autres fonctions dans les basses longueurs d'ondes présentent un effet de masquage par les vibrations de déformation d'une très large bande située entre 800 et 1200 cm^{-1} .

La déformation de spectre correspondant au mélange Smecta-Diclofénac sur tout dans la région située entre 3200 et 3400 cm^{-1} (mentionnée par un cercle discontinué dans notre spectre) indique qu'il y a des changements du réseau cristallin (l'effet de insertion des molécules Diclofénac dans les galerie interfoliaire).

- Les bandes correspondant à la vibration d'élongation de OH de groupement hydroxyle dans les deux régions (3632 et 1631 cm^{-1}) sont un peu dipsacée dans les hautes longueurs d'ondes et l'intensité de ces bandes est parallèlement augmente, ce qui confirme l'augmentation des molécules d'eaux dans les galeries des melange Smecta-Diclofénac.

La variation la plus remarquable observée en faisant une superposition des trois spectres IR est que dans le domaine des faible fréquences on observe un disparition d'une bande précédemment observée vers 744 cm^{-1} , cette dernière correspond a la vibration de valence des deux groupes C-Cl. Cette disparition est due à la déformation des ces liaisons, et probablement d'une formation des nouvelles liaisons liaisons entre les atomes de chlore et les O^- et OH des surfaces silicates.

IV.1.4- Conclusion

L'investigation de notre complexe appelé « mélange Smecta-Dicloféna » par la IR est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées au changement observés lors de l'adsorption du Diclofénac dans les distances interfoliaires. Ainsi qu'aux phénomènes et les interactions qui ont lieu au niveau des interfaces Smecta/Diclofénac.

D'après les observations citées auparavant, il est clair que les molécules du Diclofénac montrent une bonne insertion dans le réseau cristallin des Smectas. Ce comportement peut être expliqué sur la base des changements déjà observés. Mais comme vous le connaissais, cette technique analytique reste toujours secondaire pour un chimiste inorganicien, dans un autre côté, on utilise Spectroscopie d'absorption UV-visible pour étudier largement les effets des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta.

Références bibliographiques

- [1]: V. Ambrogil, G. Fardella¹, G. Grandolini¹, L. Perioli¹ and M. C. Tiralti¹; Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays with Anti-inflammatory Agents, II: Uptake of Diclofenac for a Controlled Release Formulation; *AAPS PharmSciTech* 26 (2002) 23-
- [2]:J.C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete; Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization; *Applied Clay Science* 27 (2004) 95-106.
- [3] Evaluation of Two Olibanum Resins as Rate Controlling MatrixForming Excipients in Oral Sustained Release Tablets, *ETHIOPIAN PHARMACEUTICAL JOURNAL Ethiop. Pharm. J.* 28, 95-109 (2010)<http://dx.doi.org/10.4314/epj.v28i2.4>
- [4] Shivakumar HN, Desai BG, Deshmukh G (2008). Design and optimization of diclofenac sodium controlled release solid dispersions by response surface methodology. *Indian J Pharm Sci* 70: 22-30.
- [5] Edavalath S, Shivanand K, Prakasam K, Divakar G (2011). Formulation development and optimization of controlled porosity osmotic pump tablets of diclofenac sodium. *Int J Pharmacy Pharm Sci* 3: 80- 87.

IV.2- Cinétique de la fixation du Diclofénac sur le Smecta

Ces dernières années, plusieurs laboratoires sont intéressés par l'étude de cinétique l'adsorption du Diclofénac sur le Smecta. Notons que cette dernière a été bien interprétée par plusieurs auteurs [1-9]. Les résultats de ces auteurs montrent que le mode adsorption est principalement gouverné et suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le pH de la solution, la masse de l'adsorbat, et le temps de contact.

Dans ce chapitre nous présenterons une analyse détaillée des cinétiques d'adsorption de Diclofénac sur le smecta. Tout d'abord, nous étudierons l'évolution de temps de contact, puis l'effet de potentiel d'hydrogène (pH) de milieu, et finalement, nous discuterons le mécanisme d'adsorption en fonction de la masse de smecta nécessaire pour l'obtention des meilleurs rendements.

IV.2.1- La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage consiste en un tracé graphique de l'absorbance en fonction de la concentration ; le domaine de validité doit contenir la partie linéaire du graphe. A l'aide de solutions étalon de concentration C connue, on détermine par mesure son absorbance à une longueur d'onde λ choisie fixe. Donc il est conseillé de réaliser une gamme de concentrations différentes et de vérifier dans quel domaine de concentration la loi Beert-Lambert est vérifiée.

Dans ce domaine la mesure de l'absorbance A permet par lecture sur la courbe d'étalonnage de déterminer la concentration C.

Les concentrations à l'équilibre de Diclofénac sodique choisies ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre UV/Visible de marque SHIMADZU UV mini-1240.dans les conditions opératoire suivantes :

Tableau (IV-4) : propriétés du Diclofenac sodique

Absorbât	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	λ théorique (nm)	λ expérimental (nm)
Diclofénac sodique	$C_{14}H_{10}NNaO_2$	296,148 g/mol	276	279

IV.2.1.1- Courbe d'étalonnage du Dicloféna c :

Tableau (IV-5) : l'absorbance des solutions analysées en fonction des concentrations

Concentration mg/l	2	10	25	50	100	200
Absorbance	0,468	0,672	0,767	1,442	2,026	3,31

La régression=99.37%

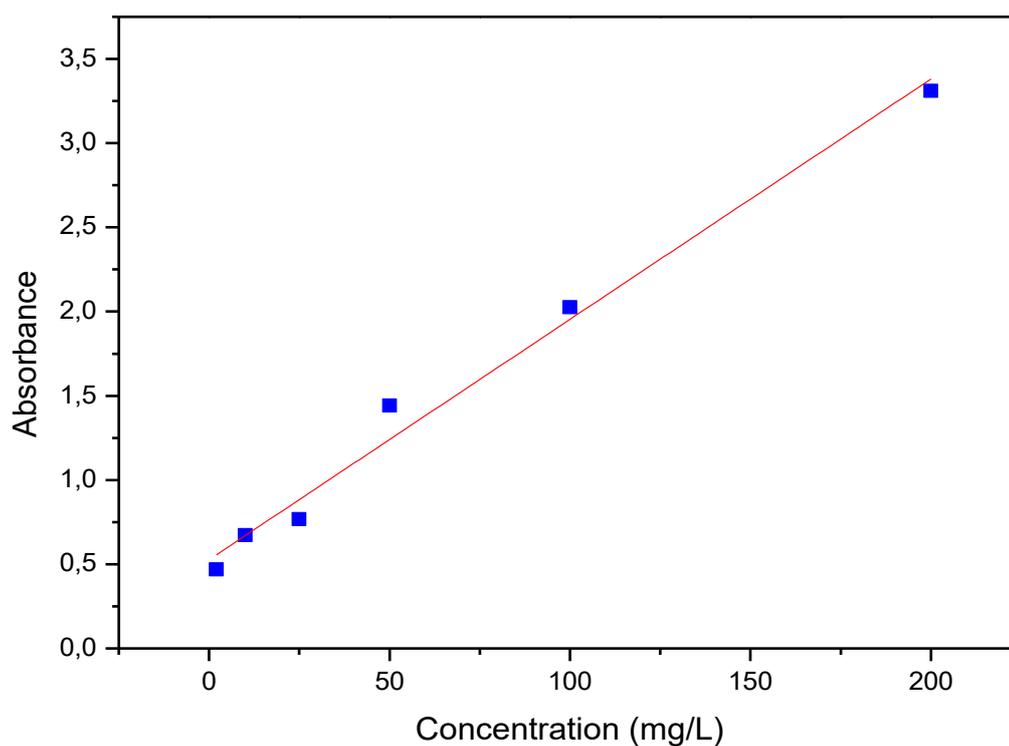


Figure (IV-5) : courbe d'étalonnage du Diclofenac

IV.2.2- Effet du temps de contact

Chimiquement, l'équilibre entre l'adsorbant (phase liquide) et l'adsorbant (phase solide) dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à

séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbat-adsorbant [1-2]. l'étude de l'adsorption du Dicloféna c sur le Smecta nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Nous avons reporté l'évolution de la quantité adsorbée X/M (mg/g) en fonction de temps de contact. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau (IV-6) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Dicloféna c sur Smecta en fonction du temps de contact.

Masse de Smecta	3			
Volume de la solution (ml)	20			
pH de la solution	6			
Temps de contact (h)	02	04	06	08
Ceq (mg/l)	142.64	130.3	60.64	12.5
C ads (mg/l)	57.36	69.7	139.36	187.5
X/M (mg/g)	0.382	0.464	0.929	1.25

D'après le tableau (IV-4), il s'ensuit que :

La cinétique de fixation du Dicloféna c sur Smecta en fonction du temps de contact se manifeste rapidement. D'une manière générale, la quantité de Dicloféna c adsorbée augmente avec augmentation de temps, en fait, au bout de 8 h la quantité adsorbée est à peu près trois fois que celle adsorbée au bout de 02 h de contact.

Parallèlement, il est évident que ces comprimés de dicloféna c sont pris toutes les 6 à 8 heures, ces conseils sont bien indiqués dans la notice de ce médicament [3].

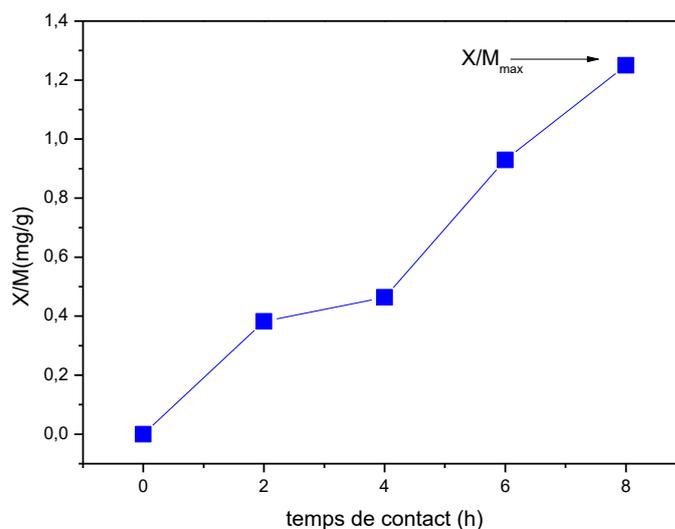


Figure (IV-6) : cinétique d'adsorption du Dicloféna c sur Smecta.

La dépendance de cette cinétique d'adsorption en fonction du temps est illustrée sur la figure (IV-5).

Il s'avère que la quantité adsorbée augmente avec le temps. En fait, l'augmentation de l'adsorption du Dicloféna c sur Smecta s'explique d'une part par le caractère acide de Dicloféna c, et d'autre part par l'hydrophobicité du Smecta qui favorise l'adsorption des molécules de Dicloféna c dans ces feuillets.

Remarque très importante : dans nos manipulations, et pour bien aborder l'effet de temps on a essayé de réaliser cette cinétique d'adsorption du Dicloféna c sur Smecta pour des temps de contact supérieurs à 8 h, par exemple dans la gamme 10h-24h, mais malheureusement malgré de nombreuses tentatives, aucun échantillon n'a présenté des résultats parfaits.

IV.2.3- Influence du pH du milieu

Le caractère nocif du dicloféna c pour la santé humaine, ainsi que; leurs effets indésirables et agressive qui influent sur le tractus gastro-intestinal qui provoque dans certain cas des ulcères gastriques, et d'autre part, le risque de mortalité cardiovasculaire. Pour cette raison, plusieurs travaux pionniers dans le domaine médical ont été concentrés sur la meilleure méthode de l'élimination de ce médicament après le traitement par des doses bien préconisées. En effet, ces travaux ont été montrés que le pH de milieu de traitement eg (l'estomac) est un facteur primordial. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant (Smecta) ainsi que la structure de l'adsorbât(Dicloféna c). C'est la raison pour

laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

Les valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofenac sur le Smecta en fonction du pH sont reportées dans le tableau (IV-5).

Tableau (IV-7) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofenac sur Smecta en fonction du pH.

Masse de smecta	3				
Volume de la solution (ml)	20				
Temps de contact	6				
pH de la solution	2	4	6	8	10
Ceq (mg/l)	131.88	121.29	60.64	133.23	139.14
C ads (mg/l)	68.12	78.71	139.36	66.77	60.86
X/M (mg/g)	0.454	0.524	0.929	0.445	0.608

De manière générale, la cinétique d'adsorption en fonction du pH peut être discutée comme suit :

A des pH acides, on remarque que la quantité adsorbée augmente considérablement eg ; entre pH=2 à pH=6, ce qui est en accord parfait avec la littérature [3-4]. A un pH=8, l'adsorption baisse d'une façon remarquable, De pH=8 à pH=10 on remarque que l'adsorption monte légèrement.

D'une façon quantitative, les taux d'adsorption de pH=5 à pH=6 sont les plus ou moins élevés (à pH=6 avec X/M= 0.929mg/g).

Pour mieux apercevoir les changements de cinétique d'adsorption de Diclofenac sur notre Smecta, on a jugé utile de reporter cette fixation en fonction du pH sur la Figure ci-après,

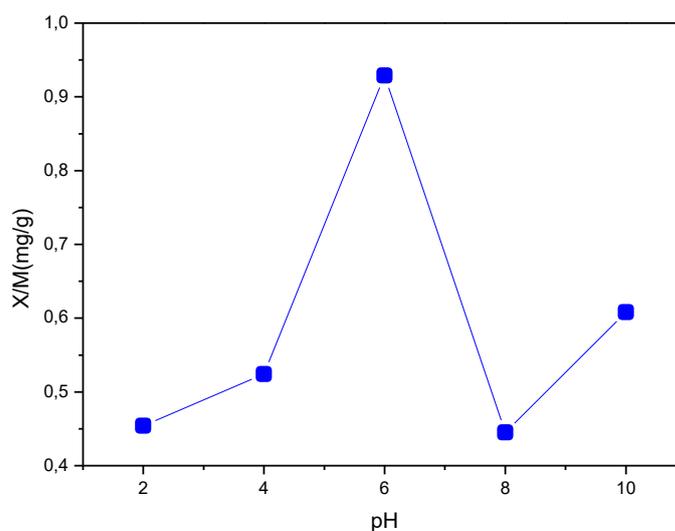


Figure (IV-7) : fixation du Diclofenac sur Smecta en fonction du pH.

Les phénomènes ainsi observés peuvent être discutés comme suivant :

En fait, on peut constater que la courbe de fixation du Diclofenac sur le Smecta en fonction du pH se diviser en trois parties :

- La première partie : du pH=2 h jusqu'à pH=6, on peut clairement observer que la cinétique d'adsorption est très forte, ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du Diclofenac qui possède un caractère acide sur des sites de Smecta facilement accessibles et probablement localisés sur les surfaces externes de solide (Smecta).
- Il faut noter aussi que, à un pH égal à 6 correspond à la quantité maximale de l'adsorption, à priori à ce milieu, la capacité d'adsorption (saturation) est atteinte. la littérature inorganique montre que la diffusion moléculaire des composés organique vers les sites d'adsorption des supports solides est moins accessibles tels que, les espaces inter foliaires, avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.
- D'autre par à des pH entre 2 et 4, nous sommes en présence d'une solution très acidifiées, par conséquent, le mélange Diclofenac/Smecta est chargé positivement, à ce moment-là, le processus d'adsorption devient un échangeur cationique.
- Dans ce domaine, la rapidité de fixation du Diclofenac s'explique par la grande affinité de Smecta à la rétention de ce dernier et par une meilleure diffusion à travers les pores de Smecta.

- La deuxième partie : le domaine où le $6 < \text{pH} < 8$, dans cette zone, une baisse importante de la quantité adsorbée a été enregistrée.

La capacité d'adsorption est faible dans ces pH car le Diclofenac est faiblement dissocié. Par conséquent, la quantité adsorbée est très faible ou les pH deviennent moyennement basiques. On remarque une diminution importante de l'adsorption 139.36 mg/l à 66.77 mg/l et alors automatiquement une grande diminution de la quantité adsorbée qui diminue de 0.929 mg/g à 0.445 mg/g. ce qui est dû probablement à la compétition avec les ions OH^- de la solution.

- La troisième partie : dans cette zone ou la présence d'une solution basique de NaOH, on remarque une augmentation très remarquable de concentration adsorbée induit une élévation de la quantité adsorbée. En basique, les molécules de Diclofenac chargées négativement, est prédominante, alors qu'en milieu basique, une seule interprétation possible que dans ce cas les ions de Diclofenac montrent une très bonne échangeabilité anionique.

Pour la suite nous nous sommes intéressés au mécanisme d'insertion des ces ions de Diclofenac dans les sites d'échanges interfolaire de Smecta. Autre mot, nous développons des explications possibles et relatives aux nos résultats obtenus, en particulier ce mécanisme peut être discutée comme suit :

- Les particules de Smecta s'organisent dans une structure correspondant à un minimum d'énergie libre.

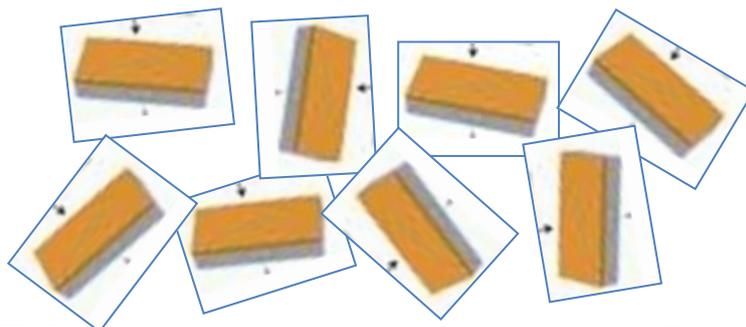


Figure (IV-8) : La dispersion de Smecta sous forme de feuillets individuels.

- Pour des suspensions diluées, la dispersion stable de Smecta présente sous forme de feuillets individuels. par conséquent, l'effet de double couche électrique provoque une organisation face à face des feuillets. Ce qu'on appelle une agrégation parallèle.

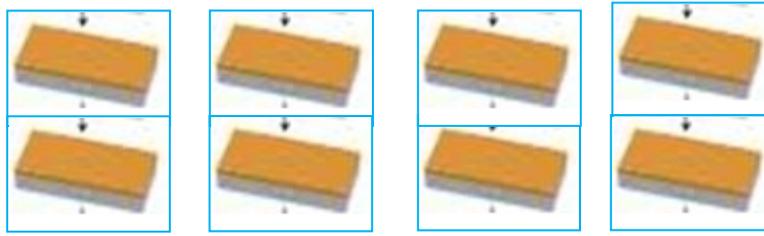


Figure (IV-9) : Représentation schématique une agrégation parallèle.

-Logiquement, lorsqu'on mit le dicloféna c avec de l'eau, provoque la production des ions $\text{-OOC}^-\text{CH}_2\text{-R}$, Avec : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ (voir le schéma ci après). Selon la réaction suivante :

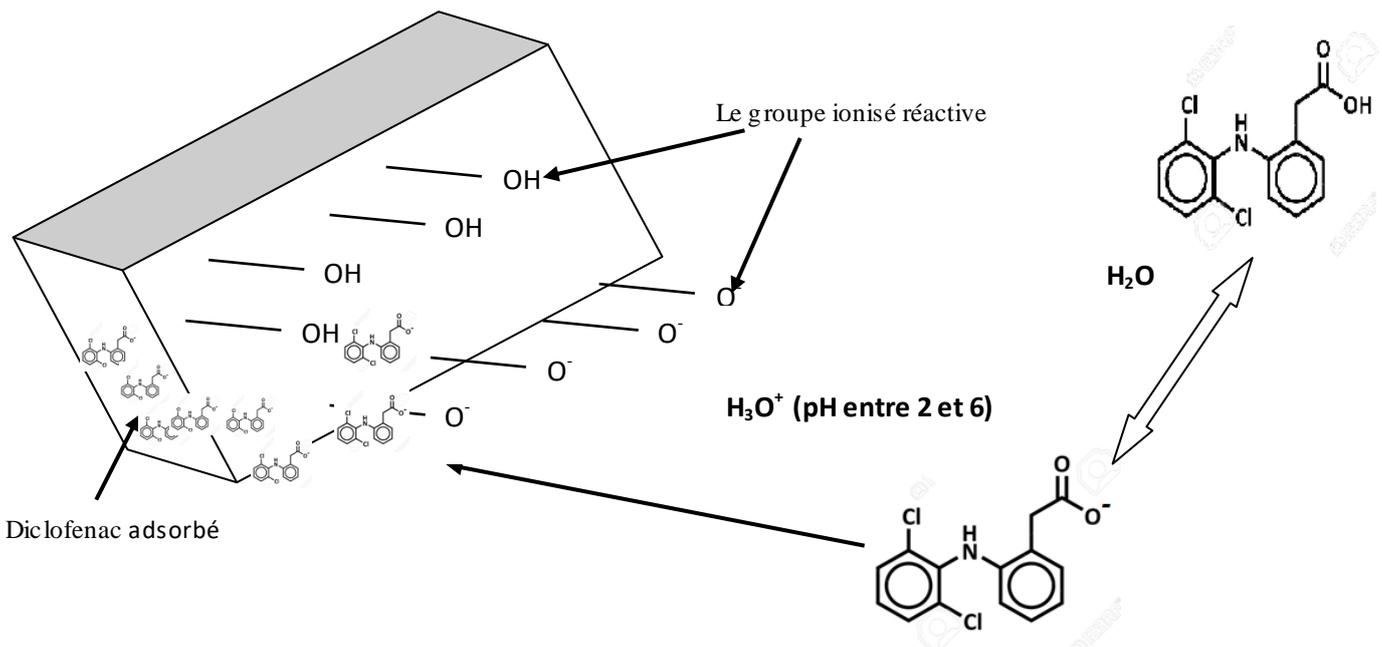


Figure (IV-10) : Mécanisme d'interaction entre les molécules de Dicloféna c la surface de Smecta.

- Pour un milieu acide, ou le pH entre 2 et 6, la présence des ions H_3O^+ , dans ce cas les molécules de Dicloféna c dans une solution diluée vont créer des charges positives et commencent à se rassembler pour former une couche à la surface de Smecta (une réaction d'interaction entre la surface de Smecta négative (O^-) et le groupe

cationique de de Diclofenac). Ce qui augmente la quantité adsorbée dans des pH acides.

- Par contre à des pH supérieur à 6, les molécules de Diclofenac conservent leurs charges négatives, se traduisant alors par une diminution des capacités d'adsorption qui passent de 0.929 à 0.445(mg/g).

IV.2.4- Influence de la masse

Afin de déterminer et étudier les différents paramètres qui maitrisent le phénomène d'adsorption du Diclofenac sur le Smecta , nous avons légitimement choisi d'étudier l'effet de la masse de Smecta. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences ont été réalisées dont 20 ml d'une solution contenant le diclofenac, à pH = 6 et à une température ambiante. Le smecta a été utilisé à différentes quantités 1 g, 1.5g, 3g et 6g. ces résultats sont reportés sur le tableau (IV-6).

Parallèlement, nous avons tracé sur Figure (IV-10) la variation de quantité adsorbée en fonction de masses du Smecta utilisé.

Tableau (IV-8) : valeurs caractérisant la cinétique de fixation du Diclofénac sur Smecta en fonction de la masse de Smecta.

pH de la solution	6			
Volume de la solution (ml)	20			
Temps de contact	6			
Masse de smecta (g)	1	1.5	3	6
Ceq (mg/l)	188.36	132.52	60.64	192.37
C ads (mg/l)	11.64	67.48	139.36	7.36
X/M (mg/g)	0.077	0.449	0.929	0.049

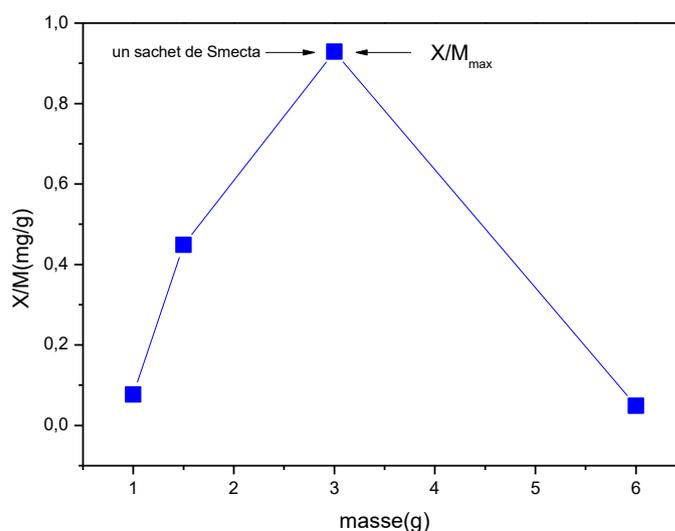


Figure (IV-11) : adsorption du Dicloféna c en fonction des masses du Smecta.

Les quantités adsorbées (X/M) sont 0,077, 0,449, 0,929 (mg/g) respectivement pour 1, 1,5, et un sachet. Ce qui montre que la cinétique d'adsorption pour une masse $m \leq 3g$ est évidemment croissant jusqu'à atteindre son taux le plus élevé à 3g qui correspond à la dose pré conseillée par le médecin.

À une masse supérieure à un sachet, on observe une diminution très importante de la quantité adsorbée. Parallèlement, nous avons remarqué lors de cette expérience au laboratoire un gonflement remarquable de l'échantillon (mélange Diclofenac / Smecta), en plus la faible solubilité de Diclofenac pour des masses $m > 6g$, montre également des solutions troubles, ce qui pose une difficulté dans la lecture dans l'appareil UV/visible.

D'après les résultats obtenus, pour une quantité supérieure à un sachet, la quantité adsorbée X/M (mg/g) diminue avec l'augmentation de la masse de Smecta. La grande quantité de Diclofenac réduit l'insaturation des sites d'adsorption et le nombre des sites diminue, résultant une faible adsorption pour les grandes quantités de Smecta.

Références bibliographiques

- [1] Zhengda, X., Wei-jian, W., & Guanqiu, J. (1996). Observatiou of the effect of Smecta on the treatment of bile reflux gastritis [J]. CHINESE JOURNAL OF NAUTICAL MEDICINE,3.
- [2] Park, J. H., Shin, H. J., Kim, M. H., Kim, J. S., Kang, N., Lee, J. Y., ... & Kim, D. D. (2016). Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 46(4), 363-375.
- [3] <http://sante.canoe.ca/drug/getdrug/pms-diclofenac>
- [4] MEMOIRE de MAGISTER « Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules » AMAMRA SAMRA Soutenu le : 06/07/2009 UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [5] MEMOIRE de MAGISTER « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du dicloféna c » Boukhalfa Nadia Soutenu le: 01 / 12 / 2014 UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1.
- [6] Dai, C. M., Geissen, S. U., Zhang, Y. L., Zhang, Y. J., & Zhou, X. F. (2011). Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental pollution*, 159(6), 1660-1666.
- [7] Karaman, R., Khamis, M., Quried, M., Halabieh, R., Makharzeh, I., Manassra, A., ... & Nir, S. (2012). Removal of diclofenac potassium from wastewater using clay-micelle complex. *Environmental technology*, 33(11), 1279-1287.
- [8] Hasan, Z., Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2016). Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1406-1413.
- [9] Suárez, S., Ramil, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2005). Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying-denitrifying plants. *Water science and technology*, 52(8), 9-14.
- [10] Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était l'utilisation d'une argile pharmaceutique type smecta dans le traitement d'un anti-inflammatoire à base du Diclofénac. On pense que notre sujet traite à la fois un domaine inorganique et d'une part une conception médicinale.

L'investigation de notre mélange Smecta- Diclofénac par deux techniques spectroscopiques tels que spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et la spectroscopie d'absorption UV-visible considéré comme un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées au changement observés lors de l'adsorption du Diclofénac dans les distances interfoliaires. Ainsi qu'aux phénomènes et les interactions qui ont lieu au niveau des interfaces Smecta/Diclofénac.

L'analyse par spectroscopie IR nous a permis de confirmer réellement l'insertion des molécules du Diclofénac dans l'espace inter lamellaire dans notre argile. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption par rapport aux spectres de Smecta pure indique qu'il y a des changements du réseau cristallin.

L'étude expérimentale menée a tenu compte des différents facteurs qui peuvent influencer l'adsorption à savoir le pH du milieu, le temps de contact, et la masse de Smecta nécessaire pour l'obtention des meilleurs rendements.

A propos de la première observation concernant le temps du contact, nos résultats montrent une cohérence très parfaite avec les conseils déjà mentionnés dans une ordonnance.

Les résultats trouvés ont montré que le pH a une influence importante sur le rendement d'adsorption. Ce dernier augmente avec l'augmentation du pH de la solution contenant le mélange Diclofénac / Smecta. En fait, en présence d'une solution très acidifiées, il a été observé que les rendements obtenus sont presque les mêmes ($X/M=0.454$ mg/g) par rapport à un milieu moyennement basique ($X/M=0.445$ mg/g). Une adsorption optimale est obtenue pour des pH neutres ($X/M=0.929$ mg/g).

Conclusion générale

Sachant que la maîtrise de ces paramètres est importante dans une expérience d'adsorption, celle-ci a été réalisée en gardant les mêmes conditions de pH et le facteur temps en faisant varier la masse de l'adsorbant. Les résultats obtenus nous indiquent que le taux d'adsorption atteint son maximum pour une masse de 3 g qui correspond bien à un sachet.

Enfin, Il est à noter que, le manque de temps et quelques moyens de caractérisations ne nous a pas permis de faire une analyse globale sur ces propriétés. Eg Diagrammes de diffraction des rayons X, Microscope électronique à balayage MEB, Analyse thermogravimétrie ATG, Mesure texturales par BET...etc.

Les résultats obtenus sont d'une grande utilité et ouvre des perspectives intéressantes vers l'investigation des autres argiles naturelles comme, la bentonite de Maghnia, la montmorillonite KSF ou K10, avec des autres médicaments qui présentent une toxicité pour la santé humaine pour obtenir des propriétés importantes dans les applications pharmaceutiques.

Résumé :

Ce travail porte sur l'élimination du médicament anti-inflammatoire appelé Diclofenac sodique par une argile traitée et commercialisé comme médicament sous le nom de Smecta. Divers paramètres ont été optimisés pour définir le temps nécessaire d'adsorption, à quel pH et masse d'adsorbant pour obtenir un processus d'élimination optimal. Ces facteurs ont été confirmés par spectroscopie UV-Visible. D'autre part la pénétration du polluant dans l'adsorbant étudié a été investiguée par IRTF en comparant les différents constituants de Smecta et Diclofenac avec le mélange Smecta-Diclofenac. Un taux d'adsorption de 69.68% a été obtenu à 6h, pH=6 et 3g d'adsorbant. En sachant que la concentration de départ était 200mg/L soit deux comprimés de 100mg/L, l'adsorption était plus ou moins jugée comme satisfaisante vu la concentration du polluant qui était élevée.

Mots clés : Smecta, Diclofenac, adsorption, médicament anti-inflammatoire.

Abstract:

This work focuses on the elimination of the anti-inflammatory drug called Diclofenac sodium by a clay treated and marketed as a drug under the name of Smecta. Various adsorption parameters have been optimized in order to define the required time, at which pH and mass of adsorbent to obtain an optimal elimination process. These factors have been confirmed using UV-visible spectroscopy. On the other hand, the penetration of the pollutant into the studied adsorbent was investigated using the technic of FTIR by comparing the different constituents of Smecta and Diclofenac with the mixture of Smecta-Diclofenac. An adsorption rate of 69.68% was obtained at 6h, pH = 6.0 and 3g of adsorbent. The quantitative parameter indicates that 200 mg/L or two tablets of 100 mg/L are the optimal concentration, which is in concordance with the medicinal area ,the adsorption was more or less judged satisfactory given the concentration of the pollutant that was high.

Keywords: Smecta, Diclofenac, adsorption, anti-inflammatory medicine.

ملخص:

ركز هذا العمل علي إدمصاص الدواء المضاد للالتهابات الذي يطلق عليه ديكلوفيناك الصوديوم بواسطة الصلصال المعالج والمسوق كدواء تحت اسم سمكتا. وقد تم تحسين بارامترات الإدمصاص المختلفة لتحديد الوقت اللازم، الرقم الهيدروجيني وكتلة المدمص للحصول على إدمصاص أمثل وهذه العوامل قد تأكدت باستعمال الأشعة فوق البنفسجية الطيفية. ومن ناحية أخرى، تم التحقق من تغلغل الملوثات في الصلصال المدروس بمقارنة المكونات المختلفة للديكلوفيناك وسمكتا مع الخليط المكون لهما. وقد تم الحصول علي معدل امتصاص قدره 69.68% بعد ست ساعات، الرقم الهيدروجيني المعادل ل 6 و 3 غرامات من المدمص. مع العلم أن التركيز الابتدائي كان 200مغ/ل أو قرصين من 100مغ/ل فإن عملية الإدمصاص كانت مقبولة بالنظر إلى تركيز الملوثات العالي.

كلمات مفتاحية: سمكتا, ديكلوفيناك, الإدمصاص, دواء مضاد للالتهاب