

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

UNIVERSITE Dr. MOULAY TAHAR SAIDA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

*Etude De l'adsorption et teste d'élimination de phenyl parabène
sur une argile naturelle*

Présentée par :

M^{elle}.HOUDA AMARI

Soutenu le: /06/2019

Devant le jury composé de:

Président:M ^r . Makhloufia Mohamed	MCA	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Encadreur:M ^r .BoutalebMiloud	MCA	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examineur:M ^r .Guendouzi Abdelkrim	MCA	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examineur:M ^{me} .ChabaniMalika	MCB	Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2018– 2019

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur Pr. **BOUTALEB Miloud** pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.*

*Je suis infiniment reconnaissante au Pr. **Makhloufia Mohamed** à l'Université de Saida, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.*

*Je suis également très reconnaissante au Mr. **Guendouzi Abdelkrim** Professeur à l'Université de Saida, de m'avoir honoré de leurs présences en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie profondément Mr. **Chabani Malika** Professeur l'Université de Saida, d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury au tant qu'examineur.*

Je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.



DIDICACE

A ma mère et à mon père
que Dieu les préserve, En
témoignage
D'affection et de
reconnaissance,

A mes frères et sœurs

A toute ma famille
A tous ceux qui ont
participé de près ou de loin
à la réalisation de ce
travail.

A tous ceux qui me sont
chers.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 01

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

I-Généralités sur l'adsorption.....05

I-1-Introduction..... 06

I-2-Historique06

I-3-Définition..... 07

I-4-Type d'adsorption..... 07

 I-4-1-Adsorption physique..... 07

 I-4-2-Adsorption chimique07

I-5-Principaux facteurs influant sur l'adsorption..... 08

I-6-Mécanisme de l'adsorption..... 08

I-7-Cinétique d'adsorption..... 10

I-8-Domaine d'application de l'adsorption... ..11

I-9-grandes types d'adsorbants 11

I-10 -Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques 11

I-11-Utilisation industrielle de l'adsorption 12

 I-11-1-Application de l'adsorption en phase gazeuse..... 12

 I-11-2-Application de l'adsorption en phase liquide 13

BIBLIOGRAPHIE.....14

CHAPITRE II: NOTION GENERALE SUR LES ARGILES

II-Notions générales sur les argiles.....	17
II-1-Définition.....	17
II-2-Origines géologiques.....	18
II-2-1-L'héritage	18
II-2-2-La transformation	18
II-2-3-La néoformation	18
II-3-Formation des argiles... ..	18
II-4-Charges des surfaces argileuses	18
II-5-Domains d'études	19
II-6-Structure minéralogique des argiles... ..	20
II-6-1-Minéraux argileux	20
II-6-1-1-La couche du tétraèdre de silice	21
II-6-1-2-La couche d'octaèdre d'aluminium.....	21
II-7-Classification des minéraux argileux	22
II-7-1-Minéraux de type TO	23
II-7-2-Minéraux de type TOT.....	24
II-7-3-Minéraux de type TOTO	25
II-8-Groupes des argiles	26
II-8-1-Kaolinite	26
II-8-1-1-Propriétés physico-chimiques... ..	26
II-8-1-2-Composition chimique de kaolinite.....	27
II-8-1-3-Halloysite	27
II-8-2-Illite	28
II-8-2-1-Propriétés physico-chimiques... ..	28
II-8-3-Les argiles montmorillonitiques (lesBentonites).....	28
II-8-3-1-Origine de la bentonite	28
II-8-3-2-Structure et composition de la bentonite.....	29

II-8-3-3-Propriétés physico-chimiques...	30
II-8-3-4-Microstructure de la montmorillonite	30
II-8-3-5-Propriétés de la montmorillonite.....	31
II-8-3-6-Domains d'application de la Bentonite.....	35
II-9-Propriétés et rôle des minéraux argileux	36
II-10-Les argiles intercalées... ..	37
II-10-1-Intercalation.....	37
II-10-2-Les argiles pontées ou à piliers	37
II-10-2-1- Famille des complexes organo-argileux.....	38
II-10-2-2- Famille des complexes inorgano-argileux	38
II-10-2-3-Famille des complexes inorgano-organo-argileux	38
II-11-Traitement des eaux par argiles	38
II-11-1-Les eaux résiduaires urbaines.....	38
II-11-2-Nature et composition des eaux usées.....	39
II-11-3-Le principe de méthode de traitement des eaux usées par l'argile.....	39
II-11-4-Les caractéristiques de l'argile verte et rouge	39
II-12-Argiles et environnement... ..	40
Conclusion... ..	41
BIBLIOGRAPHIE.....	42

CHAPITRE III : LES PARABENES

III-Les parabènes.....	47
III-1-Origine.....	47
III-2-Structure chimique	48
III-3-Synthèse des parabènes.....	48
III-3-1- Synthèse industrielle.....	48

III-3-2- Synthèse naturelle	51
III-4-Propriétés physico-chimiques	52
III-5- Action contre les micro-organismes.....	53
III-6- Avantages et limites des parabènes.....	53
III-6-1- Avantages des parabènes.....	53
III-6-2-Limites des parabènes	54
III-7-Domaine d'utilisation.....	54
III-7-1-Les cosmétiques	54
III-7-2-Les aliments.....	55
III-7-3-Les médicaments.....	55
III-8-Consommation des parabènes par l'homme	56
III-9- La polémique sur les parabènes	56
III-9-1- Description et résultats de l'étude.....	56
III-9- 2- Les réactions des scientifiques.....	57
III-10-Toxicité	57
III-11-Sans conservateurs, sans parabènes : ça veut dire quoi?.....	58
Conclusion.....	61
BIBLIOGRAPHI	62

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE IV : METHODES DE CARACTERISATION

IV-Méthode de caractérisation.....	66
IV-1-Spectroscopie UV-visible	66
IV-2-Méthodologie de travail	66
IV-2-1- Choix du précurseur.....	66
IV-2-2- Préparation de l'adsorbant.....	67

IV-2-2-1- L'argile	67
IV-2-2-2-La purification de l'argile	67
IV-2-2-3-Sédimentation de la bentonite.....	67
IV-2-3-Préparation des solutions.....	68
IV-2-3-1-Eau bi-distillée.....	68
IV-2-3-2-Adsorption du phényl parabène.....	68
IV-3- Calcul du coefficient ϵ_{λ} de ph-Parabène	69
IV-4- Spectre UV-Visible de Ph-Parabène	71
IV-5- Etude de la cinétique d'adsorption du Ph-Parabène sur l'argile	71
IV-6-Les concentrations restantes en solutions	73
IV-7- Rendement d'adsorption du Ph-Parabène	74
CONCLUSION GENERALE.....	76
RESUME	

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	les paramètres caractéristiques des types d'adsorption.	08
2	Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.	23
3	Propriétés physico-chimiques de kaolinite.	26
4	Composition chimique de kaolinite.	27
5	Propriétés physico-chimiques de l'illite.	28
6	Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite.	30
7	Surface spécifique de quelques minéraux argileux.	34
8	carboxylation du phénolate de potassium.	50
9	Noms et formules chimiques des principales molécules de la famille des parabènes.	51
10	Caractéristiques physico-chimiques des parabènes.	52
11	Consommation totale moyenne des parabènes par l'homme.	56
12	Composition chimique de la bentonite.	66
13	Absorption de différentes concentrations.	70
14	variation d'absorbance du Ph-Parabène avec le temps.	72
15	variation des concentrations restantes en solutions avec le temps.	73
16	variation du rendement d'adsorption du Ph-Parabène.	74

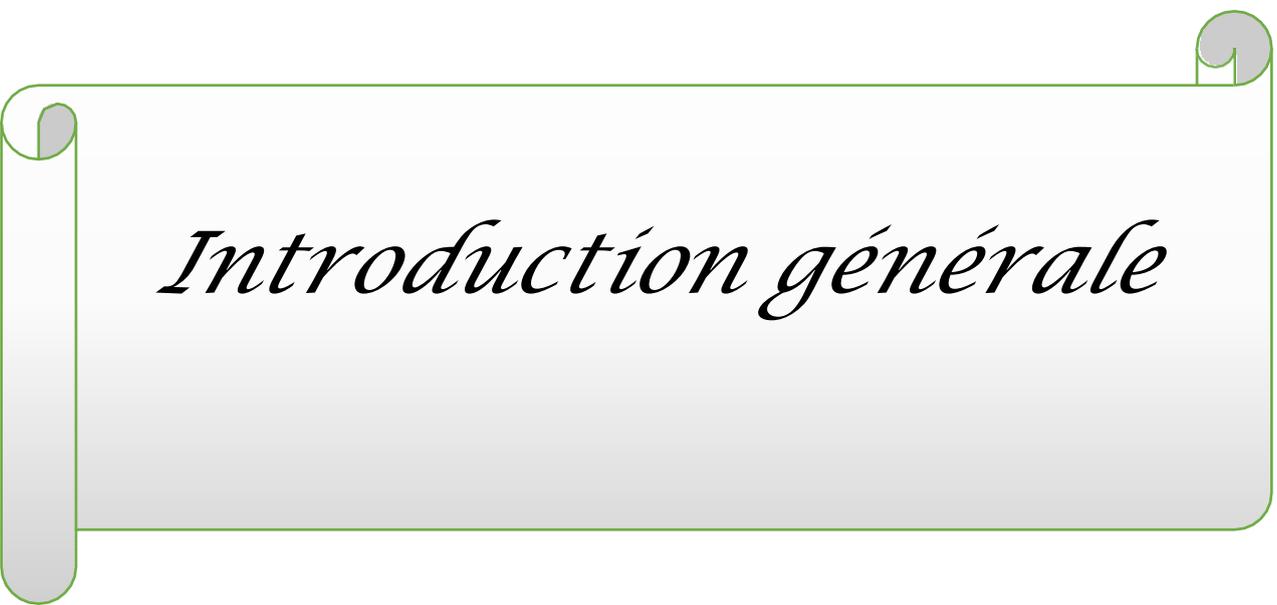
Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	06
2	Les étapes de la cinétique d'adsorption.	10
3	Résumé pour les constituants en générale de l'argile.	17
4	Adsorption à l'équilibre et échange ionique.	19
5	Adsorption à l'équilibre et échange ionique.	19
6	Domaines d'études des argiles.	20
7	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).	21
8	Représentation des tétraèdres et des octaèdres.	21
9	Représentation polyédrale d'une feuille trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b).	22
10	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.	24
11	Représentation schématique des empilements de tétraèdres Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.	25
12	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type TOTO.	25
13	Représentation schématique de la structure de la kaolinite.	27
14	La structure d'une montmorillonite.	29
15	Structure multi-échelle de la montmorillonite.	30

16	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le Cas de cations interfoliaires hydratés.	32
17	Argile gonflante.	33
18	Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).	34
19	Fabrication des tuiles et briques.	36
20	Les étapes de technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.	38
21	Rôle des argiles dans l'environnement.	40
22	Description générale des parabènes.	48
23	Schéma de la réaction de Kolbe-Schmitt, M est le métal alcalin : le Potassium (K) dans le cas de cette figure.	49
24	Mécanisme de la réaction de Kolbe-Schmitt.	49
25	Synthèse d'acide para-hydroxybenzoïque par la réaction de Kolbe-Schmitt d'après.	50
26	Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 SHIMADZU.	66
27	La bentonite de Maghnia.	67
28	Dispositif expérimental utilisé.	68
29	variation de l'absorbance ph-Parabène avec la concentration.	70
30	Spectre d'absorption UV-Visible du Ph-Parabène seul.	71
31	Spectre d'absorption UV-Visible du Ph-Parabène sur l'argile.	72
32	Cinétique d'adsorption de Ph-Parabène sur l'argile.	72
33	Variation de concentration Ph-Parabène avec le temps.	73
34	Pourcentage d'adsorption du ph-Parabène.	74

Abréviations et Symboles

Symbole	Signification
A°	Angstrom.
PH	Potentiel d'Hydrogène.
CEC	Capacité d'Echange Cationique.
ZPC	Point de Zéro Charge.
RX	Rayon X.
O	Couche Octaèdre.
T	Couche Tétraèdre.
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude Des Argiles.
d	Distance Basale.
PILC	Pillared Interlayered Clays.
Q	Coenzyme.
APHB	Acide P-hydroxybenzoïque.
MeP	Méthyl Parabène.
EtP	Ethyl Parabène.
PrP	Propyl Parabène.
i-BuP	isobutylParabène.
BzP	Benzyl Parabène.
PhP	Phényl Parabène.
AFSSAPS	Agence Française De Sécurité Sanitaire et Des Produits.
FDA	Food And Drugs Administrative.
ANSM	Agence Nationale de Sécurité de Médicament.
AFC	Association Française Cytometrie.
EFSA	European Food Safety Authority.
UV	Ultra violet.
ENOF	Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux.
nm	Nanomètre.
C_R	Concentration Réel.
t	Temps.
R	Rendement.
λ max	Longueur D'onde Maximale.
DO	Densité optique
Mt	montmorillonite
¹³⁷Cs	Césium 137.

A decorative scroll graphic with a light gray gradient background and a thin green border. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

Introduction générale

Le thème de l'environnement commence à prendre une importance en 1992 lors de la conférence des Nations Unies pour l'environnement, qui a permis aux cours des dernières années à une évolution des attitudes et de la réflexion, et les différents débats ont dégagé un consensus sur la nécessité d'intégrer à la croissance économique la protection de l'environnement, sur la base d'un concept nouveau «le développement durable».

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à sur exploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, qui a été estimée à 5,2 millions de tonnes par an[1,2].

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane[3], la coagulation-floculation[4], l'électrolyse [5], l'extraction par solvant [6], l'osmose inverse [7], et l'adsorption[8].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en

Jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements [9], mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

L'utilisation du charbon dans l'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. L'une des propriétés essentielles d'une argile très utilisée qui est la bentonite est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [10]. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol)[11].

L'argile utilisée dans cette thèse c'est la bentonite de Maghnia caractérisée par une surface spécifique de 80 m²/g, un pH légèrement acide (6,2) et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO₂ et Al₂O₃.

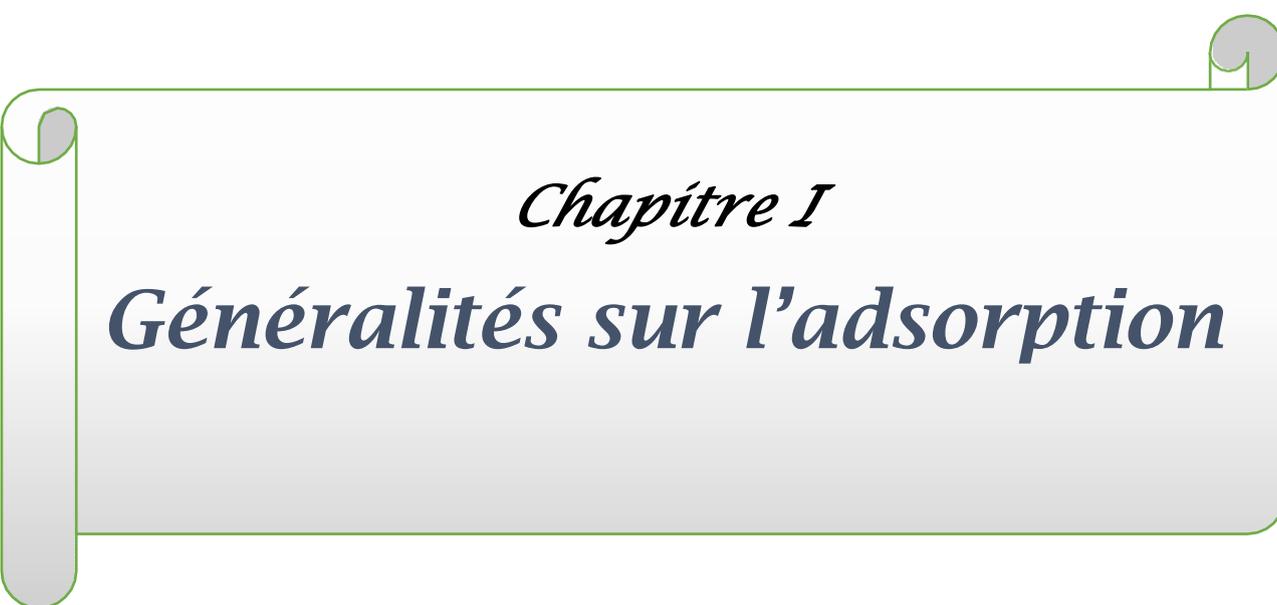
Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présentons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par introduire le phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects.

- Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'argile (définition, charges des surfaces argileuses, Classification des minéraux argileux, Groupes des argiles propriétés physiques et chimiques,.....etc.)
- Le troisième chapitre consiste à une étude bibliographique sur les parabènes (définition, origine, propriétés physico-chimiques.....etc.).
- Dans le dernier chapitre nous exposons la procédure expérimentale qui constituée à la préparation et la caractérisation de nos argile, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption et l'effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale ou les principaux résultats de cette étude et les perspectives sont traités.

- [1] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). Etat de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie,2003.
- [2] **Y. Kehila** et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche inter universitaire. Mostaganem. Algérie, 2006.
- [3] **B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta**, Hydrometallurgy, 89, (3-4), 311-318,2007.
- [4] **M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy**, Biodegradability en hancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, Journal of Hazardous Materials, 154 (1-3), 721-730,2008.
- [5] **O. Lafont**, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; Annales Pharmaceutiques Françaises, 66 (1), 28-33, 2008.
- [6] **F.Testard,L. BerthonandA. Thomas**, Comptes Rendus Chimie,10(10-11),1034-1041, 2007.
- [7] **A.Thekkedath,W.M.Naceur,K.Kecili,M.D.Sbai,A.Elana,L.Auret,H.Suty,C.** Machinal, Comptes Rendus Chimie, 10 (9), 803-812,2007.
- [8] **M.C.P.A. Moura**, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil),2001.
- [9] **J.F. Elder**, Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts. 1013, United States Geological Survey,1988.
- [10] **F. Mourad**, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou,2012.
- [11] **L. Amirouche**, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou,2011.

A decorative graphic of a scroll with a light gray gradient background and a green border. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered on the scroll.

Chapitre I
Généralités sur l'adsorption

I- Généralités sur l'adsorption:

I-1-Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

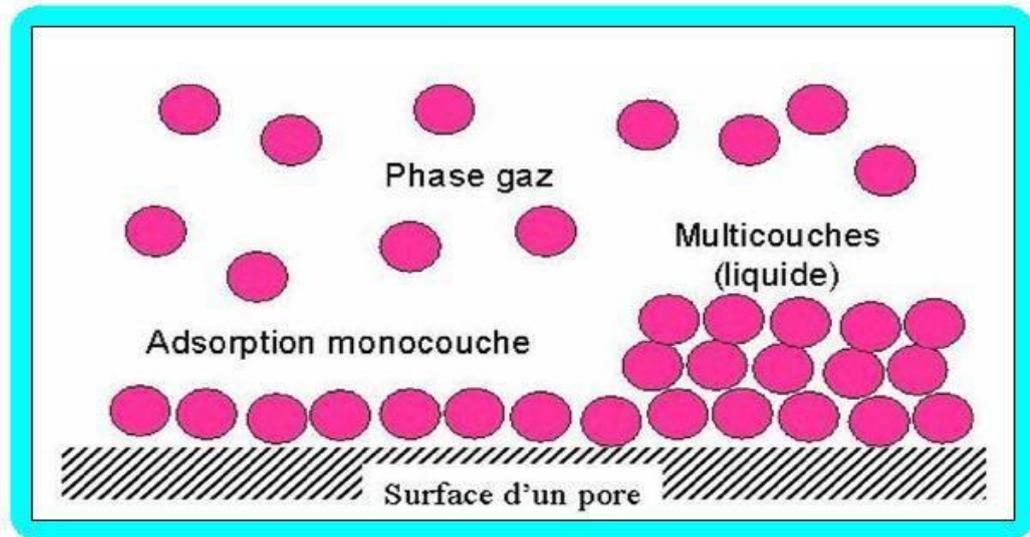


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [2].

I-2-Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [3].

I-3-Définition:

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption [4-5]. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz.

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant).
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'inter phase [3].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases[6].

I-4-Type d'adsorption :

Sur la base des interactions existantes entre l'adsorbat et l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

I-4-1-Adsorption physique : est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la liaison adsorbat adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre 10Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l'abaissement de température [7].

I-4-2-Adsorption chimique : est caractérisée par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalent ou ionique semblables aux liaisons chimiques. L'énergie de processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température [8-9].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau I.1 ci-après

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant adsorbé	Vander Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches Adsorbées	une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbé
Cinétique d'adsorption	rapide.	très lente, en particulier en dessous de la température d'activation

Tableau I.1 : les paramètres caractéristiques des types d'adsorption [8-10].

1-5-Principaux facteurs influant sur l'adsorption :

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

-Surface spécifique : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [11].

-Nature de l'adsorbé : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.

-pH : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.

-Température : l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique [12].

1-6-Mécanisme de l'adsorption :

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes. Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [Montacer, 1999]:

I-6-1- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions :

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I-6-2-Adsorption par liaison hydrogène :

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I-6-3-Adsorption par les forces de Van der Waals :

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

II-6-4-Rétention hydrophobe:

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [Senesi, 1992]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [Chiou et coll., 1979 ; Karickhoff et coll., 1979]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

I-7-Cinétique d'adsorption :

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [13].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en trois étapes :

-Le transfert de masse externe : ce qui implique le transfert de l'adsorbat à la surface de la particule d'adsorbant.

-Le transfert de masse interne : c'est la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

-L'adsorption proprement dite : cette étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

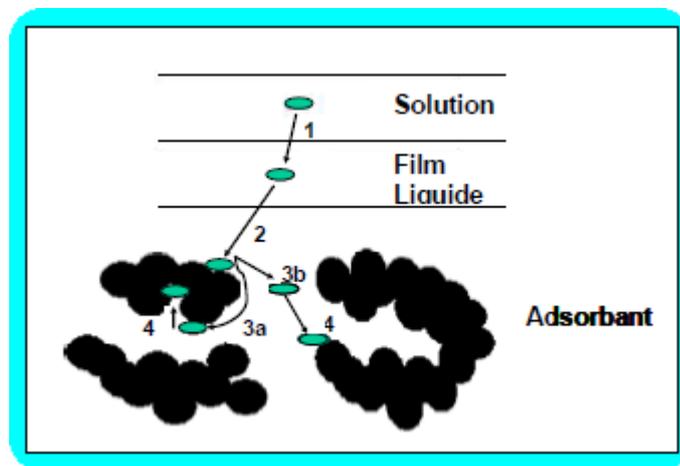


Figure I.2 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse de couche externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. La cinétique de l'adsorption et de désorption sur un adsorbant poreux devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [14,15].

I-8-Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [16] :

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux.

I-9-grandes types d'adsorbants :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an-1 de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an-1 de charbons actifs, 75 000 t.an-1 d'alumines activées, 25 000 t.an-1 de gels de silice, et 400 000 t.an-1 d'argiles.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne.
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- Masse volumique de la particule.
- Surface spécifique des pores.
- Rayon moyen des pores.

I-10-Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques :

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux interactions argiles matières organiques. En effet, l'adsorption des molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies [17,18].

Les études sur les interactions entre des argiles et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées. Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus dilués dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argiles modifiées par traitements (les argiles organophiles par exemple)[19].

Les interactions avec les molécules organiques incluent les échanges de cations et les diverses formes d'adsorption de molécules polaires et non polaires.

Les phénomènes d'adsorption peuvent se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons, les interactions de type van der Waals ou encore les interactions hydrophobes-hydrophobes et dispersives. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide [19].

I-11-Utilisation industrielle de l'adsorption :

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

I-11-1-Application de l'adsorption en phase gazeuse :

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbent est par nature intermittent et doit comporter deux phases [20].

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne : point de rupture ou point de fuite.
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

A titre d'exemple, on peut citer :

- Le stockage des gaz permanents.
- Fractionnement des mélanges gazeux.
- La récupération des solvants.
- Dessiccation des gaz.
- La purification de l'hydrogène.

I-11-2-Application de l'adsorption en phase liquide :

On peut classer les applications d'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique).
- La dessiccation des produits organiques industriels.

[1].**N. Sedira.**, «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).

[2].**H. Boulkrah.** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.

[3].**T.Daoud.**Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Bio masse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin,2007.

[4]. **S.E.Chitoure:** Chimie des surfaces introduction 0 la catalyse ,2^{ème}adition, (1981), p 27.

[5]. **R.Huchon:** Activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photo réacteurspilote. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon,(2006),p 27.

[6]. **A. Khalfaoui.** Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine,

[7].**C.Tomlin:**The pesticide manualm, 11^{ème}edition, (1997), p28

[8].**C.Beckman:**La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules, (1999),p28.

[9].**M.A.Slasli:** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctoratm Université de Neuchâtel, (2002), p 28.

[10].**E.Slejko, M.Dekker :**Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, (1985), 135p.

[11].**D.Ruthven;**Principal of adsorption and adsorption process,(1984),135p.

[12].**N.Jozjaetal :** Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, (2003), pp 729–736.

[13].**S.ARIVOLI,M.ARIVOLI,P.THENKUZHALI, MARTIN DEVA.** Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies the electronic. J. Chemi, 2009, p. 138-155.

[14].**M.HEMA, P.MARTIN DEVA,** Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. J. Arabia. Scien. Engine, 2009, p. 677-681.

[15].**L. WANG,;Z. JIANG,; R.ZHAO,L; CONG,; LI,Y; Z.CHENGLU**,. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desal*, 254, 2010, p.-68-74.

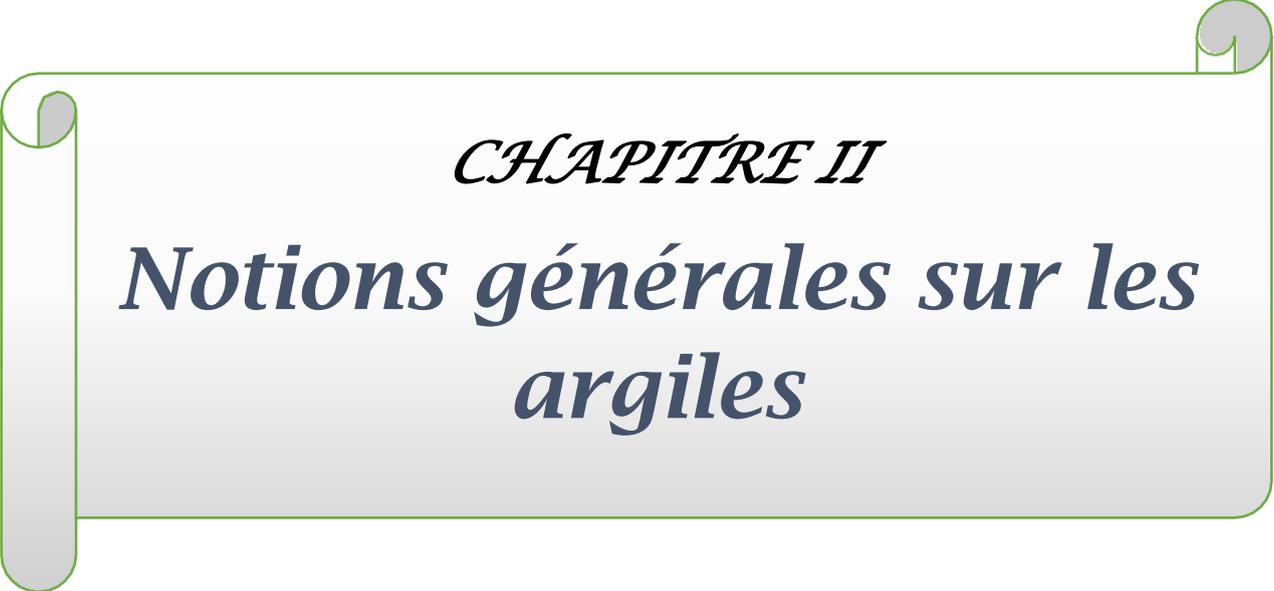
[16].**M Chouat**. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

[17]. **S. Yariv**. and Cross H (2002). *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker New York, 688 p.

[18]. **G. Lagaly**, Ogawa M. and Dékány I (2006). Clay mineral organic interactions. In: *Handbook of clay science* (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam: 309-378.

[19]. **M. Ghayaza** (2012). Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat école doctorale sciences et technologies. Université d'Orléans.

[20]. **F. Edeline** (1992). L., épuration physico-chimique des eaux,, Théorie et technologie TEC et DOC.

A decorative scroll graphic with a light gray background and a green border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

CHAPITRE II
Notions générales sur les
argiles

II-Notions générales sur les argiles:

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, 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. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [1].

II-1- Définition :

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos dérivé d'argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [2].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [3].

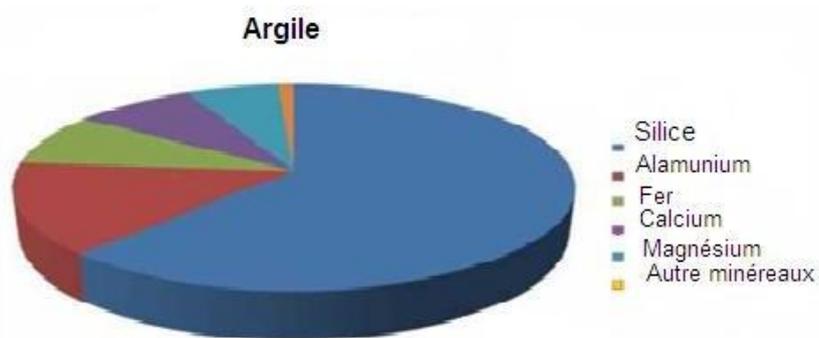


Figure II.1 : Résumé pour les constituants en générale de l'argile.

II-2 -Origines géologiques :**II-2-1-L'héritage :**

Le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (micas et illite de plusieurs dizaines de microns ; chlorite trioctaédrique...).

II-2-2- La transformation :

Les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallographiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée.

II-2-3-La néoformation :

Les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (kaolinite des sols latéritiques, smectite des vertisols en bas de topo séquence) [4].

II-3-Formation des argiles :

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [5].

II-4-Charges des surfaces argileuses :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (voir Figure II.2). Il existe deux types de charges [6]:

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

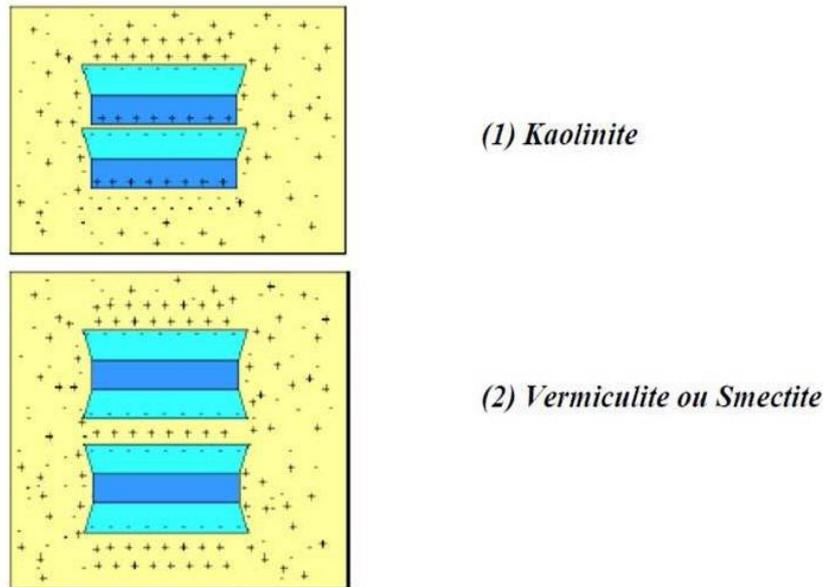


Figure II.2 : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [6].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les anions OH^- se lient davantage que les cations H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

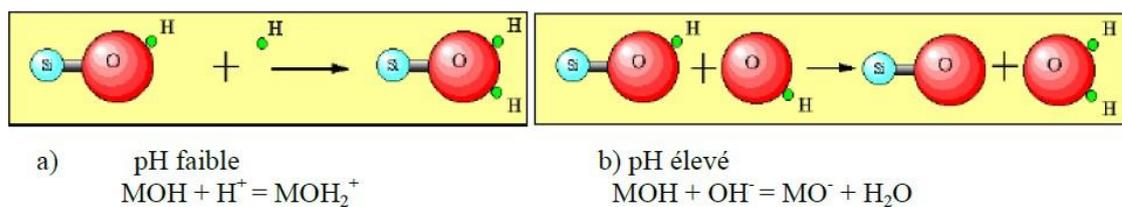


Figure II.3 : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [6].

II-5-Domains d'études :

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut faire ainsi des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux

propriétés de argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure II.4) [7].

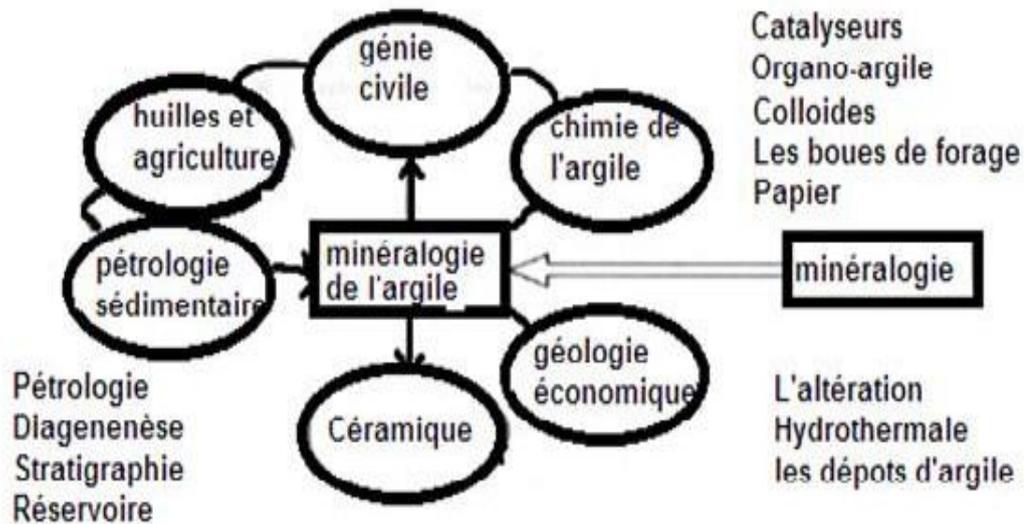


Figure II.4 : Domaines d'études des argiles.

II -6-Structure minéralogique des argiles :

II-6-1-Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais par fois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [8].

Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [9].

La figure 1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches[2].

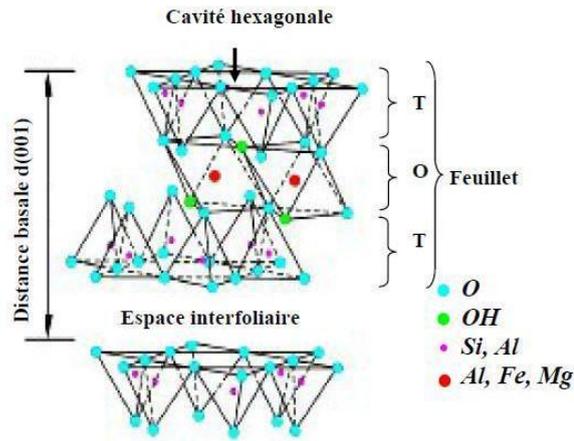


Figure II.5 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [2].

II-6-1-1-La couche du tétraèdre de silice :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (Si^{+4}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{-2}) (figure II.6). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ [10].

II-6-1-2-La couche d'octaèdre d'aluminium :

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+3}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-) (Figure II.6). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n [\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ [10].

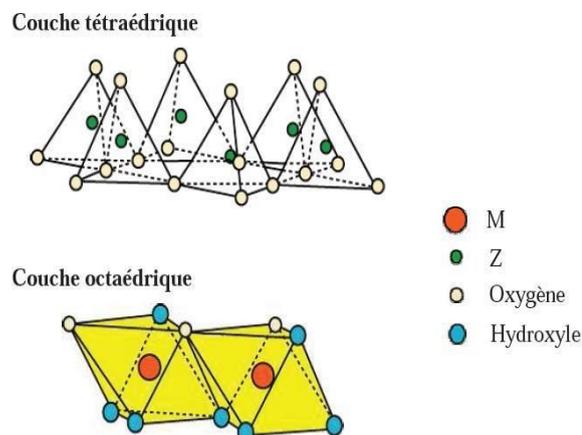


Figure II.6 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [11].

Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ion divalent (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique (figure II .7)[2].

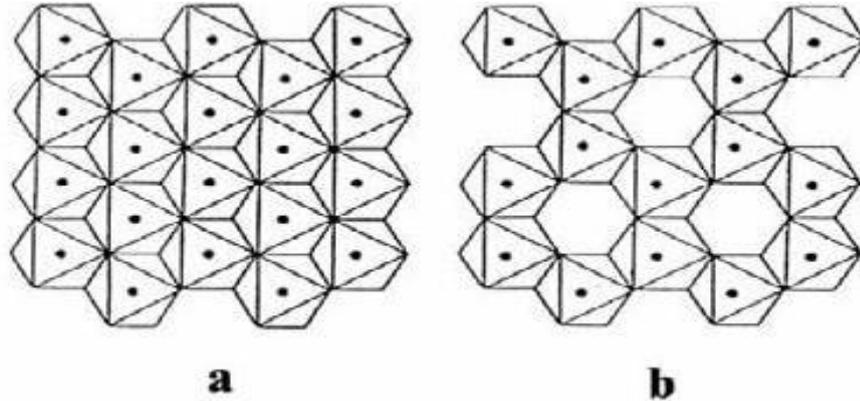


Figure II.7 : Représentation polyédrale d'une feuille trioctaédrique (a) et dioctaédrique(b) [12].

II-7-Classification des minéraux argileux :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou trioctaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (tableau II.1) [13].

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1 / 1	$M_{2-3} Si_2 O_5$ (OH) ₄	0	Kaolinite	Diocatédrigue
			Serpentine	Triocatédrigue
2 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10}$ (OH) ₂	0	Pyrophyllite-	Diocatédrigue
			Talc	Triocatédrigue
		0.25-0.6	Smectite	Diocatédrigue Triocatédrigue
		0.6-0.09	Vermiculite	Diocatédrigue Triocatédrigue
		1	Mica	Diocatédrigue Triocatédrigue
		2	Mica cassant	Diocatédrigue Triocatédrigue
2 / 1 / 1	$M_{2-3} SiO_{10}$ (OH) ₂ -M-(OH) ₂₋₃	Variable	Chlorite	

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [14].

II-7-1-Minéraux de type TO :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter feuillets stabilisent alors l'empilement (figure II.8). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [2].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [11]. L'équidistance caractéristique est environ 7.1 Å [3].

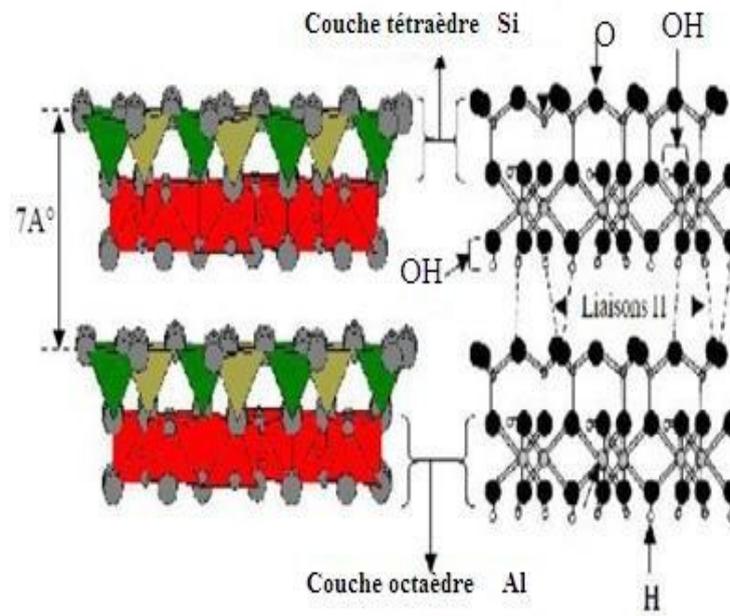


Figure II.8 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [2].

II-7-2-Minéraux de type TOT :

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure II.9). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [2].

L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet.

A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [3].

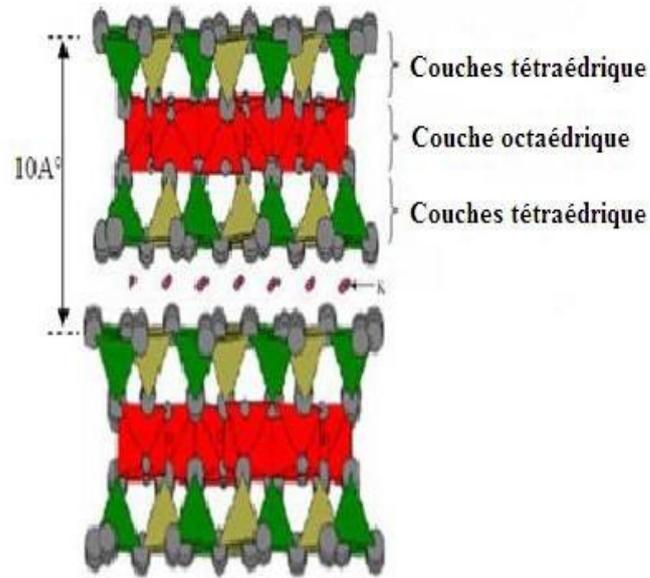


Figure II.9 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [2].

II-7-3-Minéraux type TOTO :

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure II.10) [2]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å , à ce type correspond le groupe du chlorite [3].

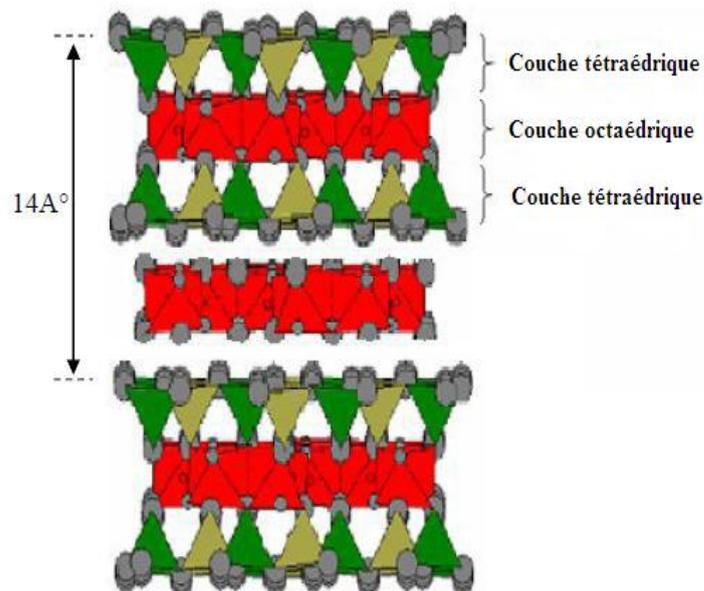


Figure II.10 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type TOTO [2].

II-8-Groupes des argiles :**II-8-1-Kaolinite :**

La kaolinite est un phyllosilicate de type TO (figure II.11). On la trouve soit sous forme hydratée ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydratée a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å et sa formule structurale est $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$. Chaque tétraèdre SiO_4 de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet. La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques: la kaolinite idéal, la nacrite, la dickite et le métahalloysite ; Le minérale de forme hydratée type est l'halloysite (ou en dellite) et il n'existe pas de variétés cristallographiques pour cette dernière[2].

II-8-1-1-Propriétés physico-chimiques :

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques que sont la différenciés des autre groupes des kaolins. Le tableau II.2 représente quelques propriétés physico-chimiques de kaolinite :

Densité	Dureté	Masse molaire (g/mol)	Surfaces spécifique (m ² /g)
2.4 - 2.65	2 - 2.5	258	10 – 22

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de kaolinite.

II-8-1-2-Composition chimique de kaolinite :

La composition chimique de kaolinite est regroupée dans le tableau II.3 :

Groupe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	PAF
Kaolinite	45.48-	37.3-	0.06-	0.06-	Trace	Trace	13 -
	46.8	40.46	0.77	0.77	0.42	0.05	14.16

Tableau II.3 : Composition chimique de kaolinite. [15]

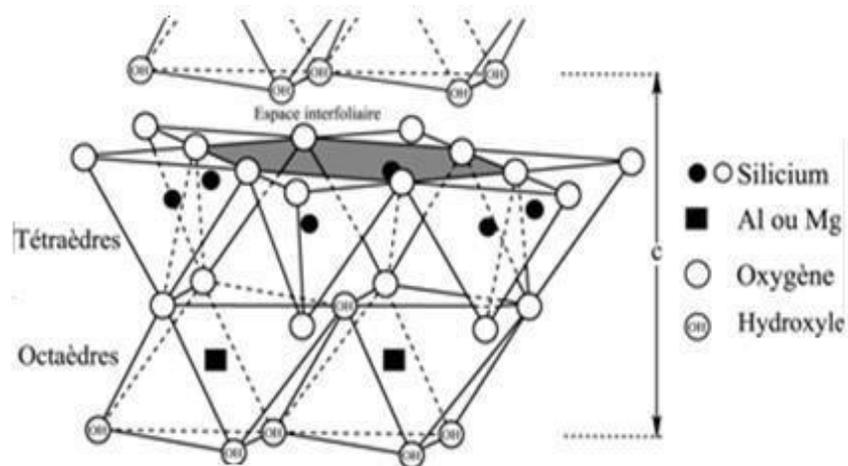


Figure II.11 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite.

II-8-1-3-Halloysite :

L'halloysite étant une argile minérale dioctahedral de type TO de la famille des kaolinites. La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparés par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å°. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [2].

II-8-2-Illite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice. Dans les couches de silice, un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaines substitutions isomorphes partielles d' Al^{3+} par Mg^{2+} et Fe^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules des illites sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite [8].

II-8-2-1-Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physico-chimiques de l'illite sont rassemblées dans le tableau II.4 :

Épaisseur des Plaquettes (μm)	Masse volumique	Dureté	Masse molaire g/mol	Surface spécifique m^2/g	Formule générale
0.01 - 0.3	2.12 - 3.00 d'après Goodman 1980	2	814	100	$\text{K}_{0.5}(\text{Al}_{10.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques de l'illite.

II-8-3-Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites) :**II-8-3-1-Origine de la bentonite :**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, États-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [16- 18]. 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 [17-19].

II-8-3-2-Structure et composition de la bentonite :

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [16, 17, 20]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la figure II.12.

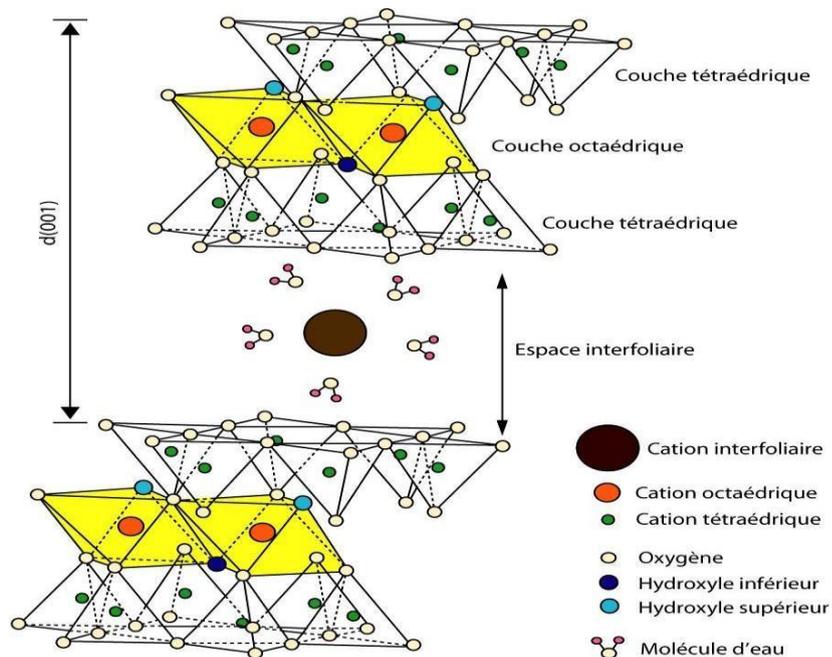


Figure II.12 : La structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).

La montmorillonite c'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectite, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [16]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

II-8-3-3-Propriétés physico-chimiques :

Le tableau II.5 représente les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite :

Plaquettes Epaisseur des moyenne (μm)	Masse volumique	Dureté	Masse Molaire g/mol	Surface spécifique m^2/g	Formule générale
0.001- 0.01	2.12- 3.00 d'après Goodman 1980	Minéral très tendre se laisse couper comme le savon	814	800	$(\text{OH}_4)\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20},n\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Na}_{0,66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0,66}$)

Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite. [19]

II-8-3-4-Microstructure de la montmorillonite :

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [21]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure II.13).

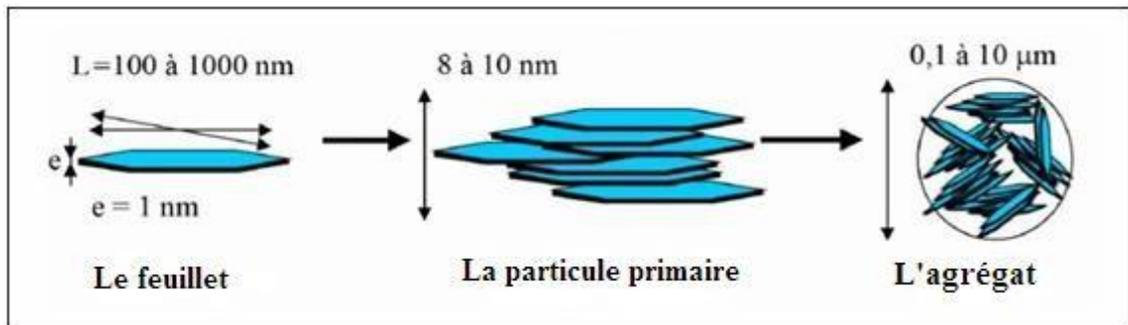


Figure II.13 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

a- Le feuillet:

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 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 maile. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des

ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [22].

b-La particule primaire:

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les 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 augmente et il y'a moins de feuillets dans une particule [23]. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction [24].

c-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. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaires et inter agrégats [21].

II-8-3-5-Propriétés de la montmorillonite :

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, (CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

a)- Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa force à échanger des cations par d'autres, présents dans une solution. Marshall en 1935 [25] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les

autres et il n'y a pas de possibilité d'échange. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (figure II.14). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [26]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [27].

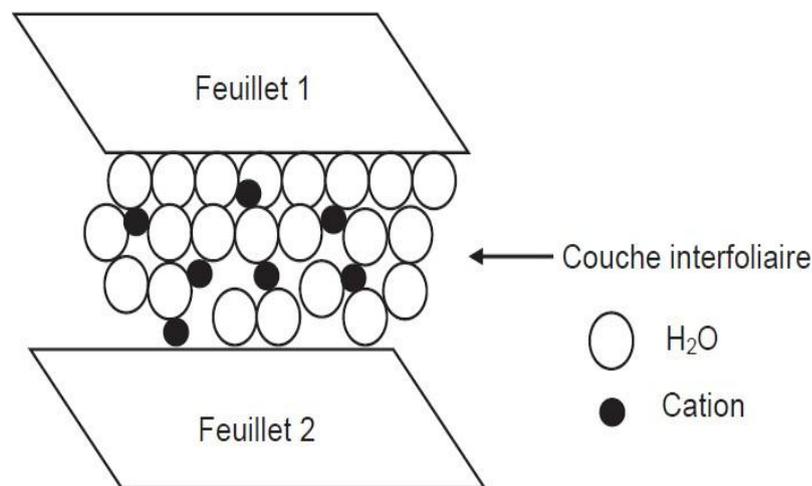


Figure II.14 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le Cas de cations interfoliaires hydratés [27].

b)-Capacité de gonflement :

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets qui s'écartent les uns des

Autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [28]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [25-27].

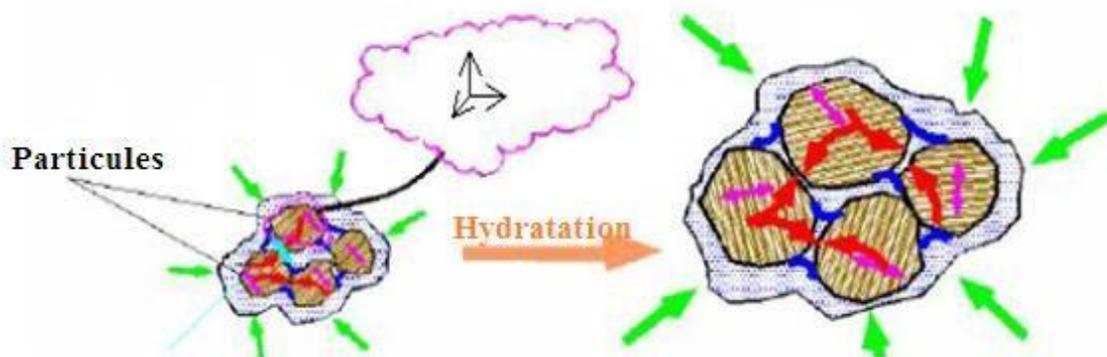


Figure II.15 : Argile gonflante.

c)- Colloïdalité :

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules qui sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'ont plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [29]. Les grains ainsi chargés négativement sur la périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation [27]

d)- La surface spécifique :

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [30]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [31]. Les montmorillonites possèdent: une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [27].

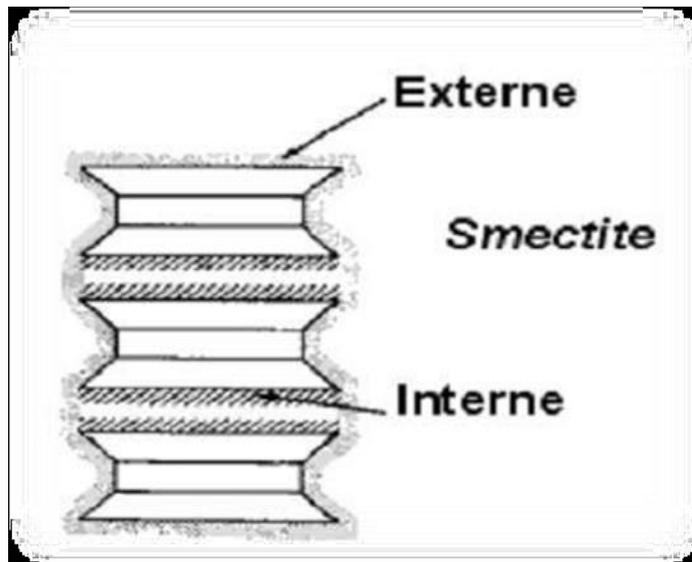


Figure II.16: Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

Argiles	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface total(m ² /g)
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	751
Chlorite	0	15	15

Tableau II.6 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.

II-8-3-6-Domains d'application de la Bentonite :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [32]. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions : Alkylation de phénols [33], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [34], synthèse d'aldéhydes [35], Formation d'esters [36].

Les Montmorillonites Mt, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les Mt forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les Mt sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [37].

La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.

La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques [38] (excipients, pansements gastro-intestinaux,...). De nombreux travaux [39,40] ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

-Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers.

-Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides.

-Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite.

-Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux. Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celle-ci [41,42].

-Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (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.

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption [43] :

-Comme adjuvant pour nourriture animale.

-Comme dégraissant et décolorant.

-Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment ;

-Pour les boues de forages.

-Pour la fabrication des moules de fonderie.

-Pour le bouletage du minerai de fer.

-Comme additif aux amendements des sols.

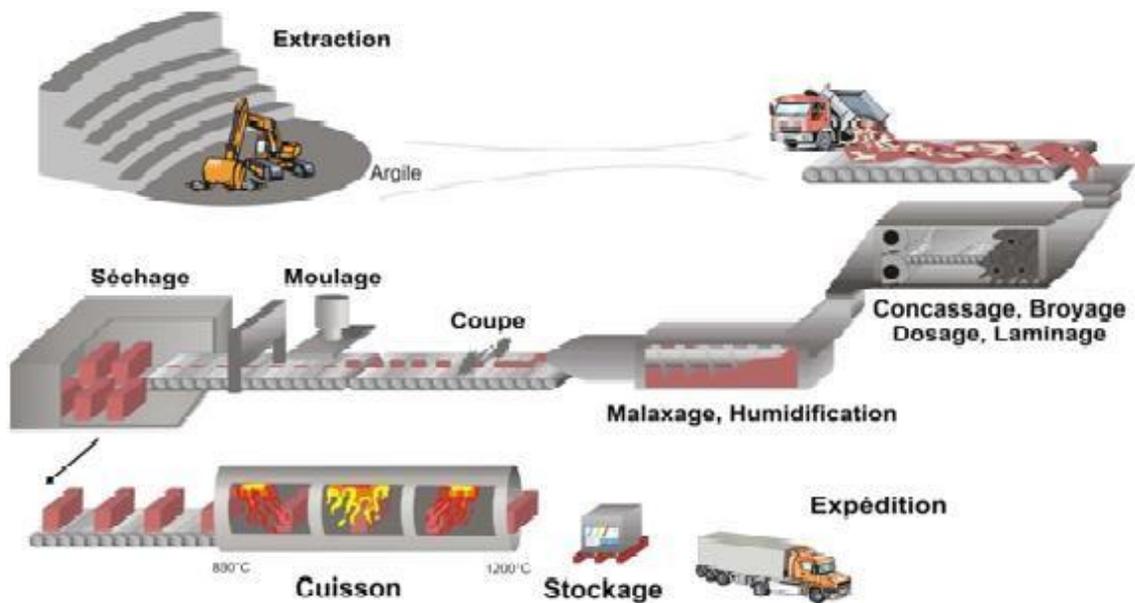


Figure II.17 : Fabrication des tuiles et briques.

II-9-Propriétés et rôle des minéraux argileux :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent à l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante

pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait. Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [1].

II-10-Les argiles intercalées :

II-10-1-Intercalation :

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances $d(001)$ observées par la diffraction des RX.

II-10-2-Les argiles pontées ou à piliers :

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques (Figure II.17). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [44].

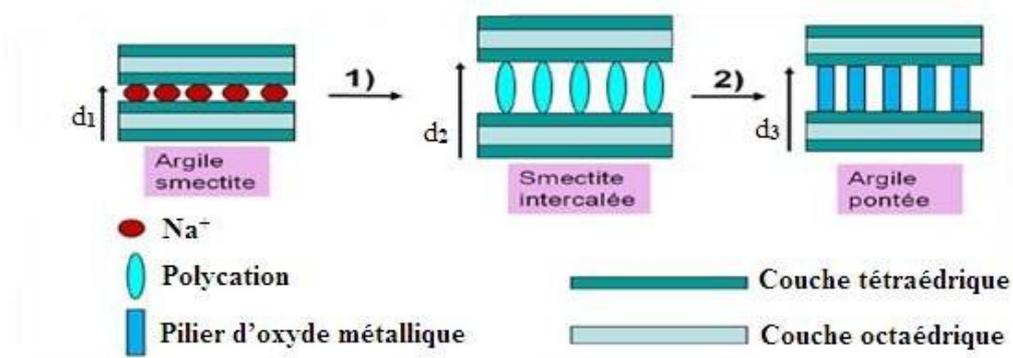


Figure II.18 : Les étapes de technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal,

Etape 2 : calcination [42].

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

II-10-2-1- Famille des complexes organo-argileux :

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [45]. Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols [46 - 47].

II-10-2-2-Famille des complexes inorgano-argileux :

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

II-10-2-3-Famille des complexes inorgano-organo-argileux :

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [46].

II-11-Traitement des eaux par argiles

II-11-1-Les eaux résiduaires urbaines:

Les eaux résiduaires urbaines regroupe les eaux de ménagères les eaux de vanne et les eaux de ruissellement la composition et les caractéristique d'une eau résiduaire urbaine sont variable.

II-11-2-Nature et composition des eaux usées :

Les matières polluantes contenues dans les eaux usées urbaines sont diverses suivant leur nature, elles n'entraînent pas le même type de nuisance et nécessitent des traitements différents et appropriés [47]. La composition et la quantité des eaux usées sont liées à divers facteurs notamment au mode de vie ainsi qu'aux activités humaines et industrielles. La composition de ces eaux est étudiée par diverses techniques de mesures, physiques, chimiques et biologiques [48].

Les eaux usées quelle soient leur origine, sont généralement chargées en éléments indésirables, qui selon leur quantité et selon leur composition, représentent un réel pour les milieux récepteurs ou leur utilisateurs. L'élimination de ces éléments toxiques exige de concevoir une chaîne de traitement. Tout fois, avant de concevoir tout procédé d'épuration, il est impératif de caractériser l'effluent à traiter, quantitativement et qualitativement [49].

II-9-3-Le principe de méthode de traitement des eaux usées par l'argile :

Les argiles sont des matériaux naturels qui contiennent des minéraux argileux, des composés qui n'induisent aucune plasticité et quelque fois de la matière organique. Contrairement aux traitements composés de substances chimiques dont l'action s'étend sans le moindre discernement, l'argile a le pouvoir de diriger son action là où le corps en a le plus besoin.

II-11-4-Les caractéristiques de l'argile vert et rouge :

L'argile, elle est formée de micelles de colloïdes (plus ou moins "agglomérées" en fonction de la teneur en eau) dont la taille avoisine le micron, entourées de charges négatives. Elle a ainsi la capacité d'échanger des ions avec le milieu : c'est à cela qu'elle doit ses capacités d'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption ; l'adsorption est la fixation d'atomes ou de molécules, liquides ou gazeux, sur un support solide.

L'argile vert est polyvalente, elle absorbe les impuretés, est reminéralisante, régénérant et revitalisante. Elle est très efficace pour absorber et régulariser les excès de sébum.

L'argile verte est ainsi riche en divers minéraux et oligo-éléments : silicium, aluminium, magnésium, potassium, calcium et fer [50].

L'argile verte (montmorillonite le plus souvent, et parfois illite). Et Le rhassoul (ou rassoul, ghassoul) est une argile qui absorbe les impuretés et les graisses.

Les composants du Rhassoul sont : Silicium, Fer, Magnésium, Potassium, Sodium, Oligoéléments et Provitamine.

II-12-Argiles et environnement :

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl);[51].
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.
- rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes [52].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

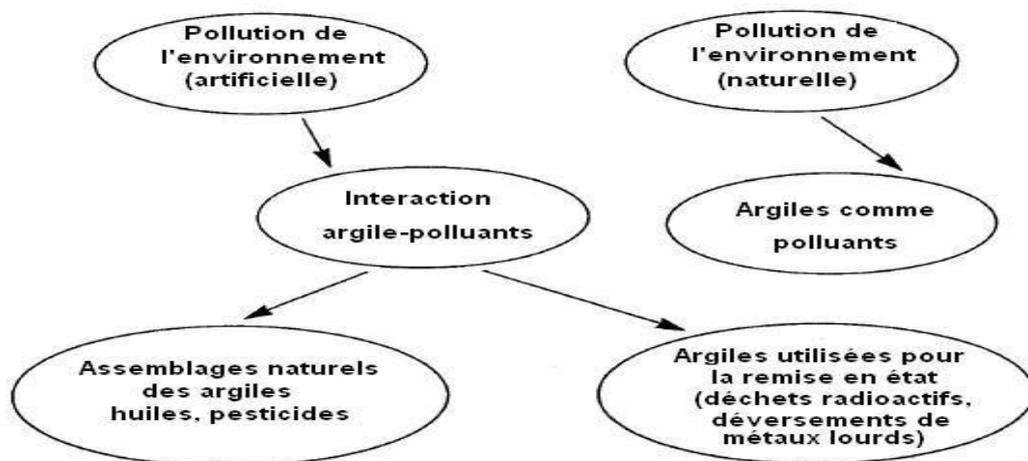


Figure II.19 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Conclusion :

L'argile est liée à la vie. Elle a toujours fait partie du quotidien. Potentielle source de vie, abri, outil, thérapie, l'argile est une ressource riche et bon marché.

A l'officine, le patient est au centre de la démarche du praticien. Le conseil avec l'argile peut être ce qu'il recherche et ce qui lui faut. La prise en charge, le conseil ainsi que le suivi étant le cœur du métier officinal, seule une formation permet de proposer au patient ce qui lui sera optimal, créant un lien et donc une confiance avec le professionnel de santé. L'argile n'a pas seulement, en santé, des vertus beauté et bien être. Elle représente surtout une alternative aux thérapeutiques classiques dans les domaines du soin des plaies, qu'elles soient digestives ou cutanées, la cicatrisation, l'antalgie, l'inflammation, le renforcement de l'organisme, du système osseux, la croissance, le renouvellement cellulaire. Ses nombreuses propriétés interagissent avec l'organisme à de nombreux niveaux.

Elle pourrait enfin, devenir une solution galénique pour demain à haute valeur ajoutée. En effet un vecteur de médicaments « vert » qui ferait oublier les nombreuses toxicités induites par les transporteurs de principes actifs actuels. Ces « nanotubes » d'argile pourraient ainsi transporter la molécule active jusqu'aux cellules cibles sans altérer l'intégrité des cellules des tissus sains.

- [1].**N.BOUZIANE.** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Université Mentouri de CONSTANTINE. P .3-13-20-24-73,2007.
- [2].**B. Mohamed Réda.** Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, 2010.
- [3].**A. Leila.** Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,2011.
- [4].**H.Fabien.** Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols climat tempère. Implications minéralogique et pédologique. Université de POITIERS. P.35, 2008.
- [5].**G.Jérôme.** Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30, 2004.
- [6].**S.Caillère, S. Henin, M. Rautureau.,** «Minéralogie des argiles», 1ère édition, Masson, Paris, (1963).
- [7].**Z.faiza .**Thèse de doctorat .étude structurale des argiles ,modifiées appliquée à l'adsorption des polluants.2016.
- [8].**M. Mohamad.** Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6, 2005.
- [9].**R. Benjamin.** Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans l'argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9, 2007.
- [10].**M.Lakhdar.** Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10,2006.
- [11].**G. Mathieu.** Interactions entre argile ammoniée et molécule organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université D'ORLÉANS. P .24, 200.
- [12].**L. Cédric.** Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Revêtements de surface, plastique, peintures, ...) incorporant du talc comme charge minérale. Université de TOULOUSE III .P 23, 2007.
- [13].**k .Charradi.** Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,2010.

[14].**S.DROUIN**. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26, 2007.

[15].**M.CHICHOUCHE Hamina**.Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA.P. 14 -16-17-18, 2006.

[16].**C.Airoldi**, S. A. M. Critter., «Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na', Clays and clay Minerals» 45 (2) , P125, (1997).

[17].**W.J.Weber**,J.C.Morris., «Kinetics of Adsorption on carbon from solution.Journal of Sanitary Engineering», Division ASCE 89, 31,(1963).

[18].**N. FERRAH**, «Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)», Thèse de doctorat d'Université de Tlemcen, (2013).

[19].**M.A. Didi**, B. Moreau, D. Villemin, O. Abderrahim., «A new sorbent for selective separation of metal: poly ethylene imine methylene phosphonic acid», SolvExtr Ion Exch 24: 943–955, (2006).

[20].**O.Abderrahim**M.A.Didi,D.Villemin.,«Poly ethylene imine methylene phosphonic acid for the solid-phase sorption of lead(II)», Anal Lett 42: 1233–1244,(2009).

[21].**A. Joubert, M. Jauzein, L. Lucas, C. Joulian, F. Garrido**, «Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère», Rapport de fin de première année de thèse. BRGM/RP-54483-FR, 151 p, (2006).

[22].**S.Cousin**., «Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation», Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France, (1980).

[23].**S. Saygideger**, O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel., «Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemnaminor L.: effect of physicochemical environment», J Hazard Mater 126: 96– 104,(2005).

[24].**N.Ferrah**, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin., «Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: phosphonic acid grafted Merrifield resin», J Radioanal Nucl Chem 289: 721–730, (2011).

[25].**X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang, Y. Qin**,«Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite», Journal of Hazardous Materials 142, 468–476, (2007).

[26].**H.Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan**., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, Process Biochem», 41,609–615, (2006).

- [27]. **J. Romero-González, J.R. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado, J.L. Gardea-Torresdey.**, «Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies», *Bioresour Technol*, 97, 178–182, (2006).
- [28]. **T.N. De castrodantas, A.A. Dantasneto, A. Moura MCPDe.**, «Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion», *Water Res*;35:2219–2224, (2001).
- [29]. **M.G. Saualha, J.L. Cardea-Torresdey, J.G. Parsons, G. Saupe, J.R. Peralta-Videa.**, «Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES, *Microchem J*, 81 122–132, (2005).
- [30]. **K.C. Sekhar, S. Subramanian, J.M. Modak, K.A. Natarajan.**, «Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner. Process.* 53, 107–120, (1998).
- [31]. **R. Machado, J.R.M. Carvalho, J.N. Correia.**, «Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, *J. Chem. Technol. Biotechnol*», 77, 1340–1349, (2002).
- [32]. **J. M. Adams, A. Bylina., S. H. Graham**, *Clay Minerals*, 16, 315, 1981.
- [33]. **J.A. Ballantine., J.H. Purnell., J. M. Thomas**, *European Patent Appl. EP0*, 0031, 252, 1981.
- [34]. **R. Gregory , D. J. H. Smith., D. J. Westlake**, *Clay Minerals*, 18, 431, 1983.
- [35]. **K.L. Konan**, *thèse doctorat*, université de Limoges, 2006.
- [36]. **M. Carreteo**, “Clay minerals and their beneficial effects on human health”. *Applied clay science* 21, 155-163, 2002.
- [37]. **G. Nagendrappa**, « Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry » *Resonance* January, 2002.
- [38]. **P. Canizares et coll.**, « The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. » *Applied clay science* 16, 273-287, 2000.
- [39]. **T. Missana et coll.**, « Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto Bentonite colloids in a deep granitic environment ». *Applied clay science* 26, 137-150, 2004.
- [40]. **F. Gadelle et coll.**, Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants. *J. Environ. Qual.* 30, 2001.
- [41]. **H. Ben Rhaïem, D. Tessier and C. H. Pons**, « Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation »; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* 21, 9-29, 1986.

[42].**L.Bouna.**, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat de l'université de Toulouse,(2012).

[43].**B .Makhoukhi.**, « Modification de la bentonite par divers sels organiques - application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles», Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen , Algérie, (2008).

[44].**Ch .Gertz.**, Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet,proceedingofthe21thworldcongressofISFinthe Hague. PJ Barnes and associateds ,Bridgewater (UK)11-16, (1995).

[45].**A.M. Nikanorov , A.G. Stradomskaya.**, Chronic pollution of freshwater bodies :Data on accumulation of pesticides, oil products ,and other toxic substances in bottom deposits .JAOCS,34,3,314-320, (2007).

[46].**J.Q. Jiang ,C Cooper ,S Ouki.**, «Comparision of modified montmorillonite adsorbents ,partI: preparation, characterization and phenol adsorption chemosphere»,47, 711-716,(2002).

[47].**AGENCE DE L'EAU & MINISTERE DE L'ENVIRENEMENT**, L'assainissement des agglomération : Technique d'épuration actuelles et évolution-Etude inter-bassins n °27,1994 ,170p.

[48].**P Diar** , Etude de la bio sorption du plomb et du cuivre par des boues de la station d'épuration –mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre –courant. Thèse de doctorat, spécialité science et technique du déchet. Institutonal des science appliquées de lyon, 279p, 1996.

[49].**FNDAE** (Fonds National pour le Développement des Adduction dé Eau),Document technique n°5bis,Station d'épuration-Disorption constructives pour améliorer leur fonctionnement et faciliter leur exploitation, Office International de l'Eau-SNIDE, 1^{er} édition en 1992, actualisé en 2002, 86p.

[50].**A Bouchet.** Meunier A. et Sardini p. « Minéraux argileux : structure cristallin, identification par diffraction de rayon X», Bulletin Elf Exploration production, Mémoire 23, p. 136, Pau, 2000.

[51].**B.Benguella**, «Valoriasation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution» Thèse de doctorat, l'université de Tlemcen-Algérie,2009.

[52].**M. Ibn Ghazala**, « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » Thèse Doctorat, Université de Rabat – Maroc2009.



CHAPITRE III
Les Parabènes

III- Les parabènes:

Les parabènes représentent une famille constituée d'esters de l'acide p hydroxybenzoïque.

D'ailleurs, le nom « parabène » est une compression du nom de PARAhydroxyBENzoates.

C'est dans le milieu des années 1920 que les parabènes ont commencé à être utilisés en tant qu'agent de conservation antimicrobien et antifongique dans les produits cosmétiques. Ils ont l'avantage d'avoir un large spectre d'activité sur les bactéries, les levures, les moisissures et les champignons. Ils sont efficaces à faible concentration et sont utilisés généralement seuls ou en combinaison pour exercer une activité optimale. Comme ils se sont avérés très efficaces et relativement sans danger pour l'homme, ils ont rapidement été utilisés comme principaux agents de conservation dans les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques ainsi que les produits cosmétiques. L'action la plus connue et la plus utilisée des parabènes est leur effet inhibiteur sur le transport membranaire microbien et sur la fonction mitochondriale.

On retrouve donc dans les produits cosmétiques, différents parabènes retrouvés sous les noms méthyl-parabènes, éthyl-, propyl- et butyl-parabènes.

L'absence de problèmes liés à leur utilisation depuis des années en ont fait des substances considérées comme sûres. Mais leur innocuité a été remise en question dernièrement par des études qui montrent une activité oestrogénique des parabènes et leur présence dans des cellules cancéreuses. Ces nouvelles informations sont arrivées comme une bombe, lançant ainsi une véritable polémique autour de ces composés. (1, 2,3).

III-1- Origine :

Les parabènes sont généralement synthétiques mais ils existent également à l'état naturel dans un certain nombre d'aliments. Ils sont ainsi présents dans la mûre, l'orge, la fraise, le cassis, la vanille, la carotte, la pêche, les haricots blancs, le pamplemousse ou l'oignon, ou encore dans des aliments préparés à partir de plantes (jus de raisin, vin blanc, vinaigre de vin...), les extraits de levure et certains fromages [4]. On les trouve aussi dans les produits fabriqués par les abeilles (propolis, gelée royale...). Ils sont par ailleurs naturellement comme un précurseur du coenzyme Q10 [5], présents dans le corps humain et plus particulièrement dans celui de la femme.

III-2- Structure chimique :

Les parabènes représentent un groupe de série homologue de l'acide parahydroxybenzoïque, estérifié en position 4 par différents groupements alkyles : méthyle, éthyl, propyl, isopropyl, butyl, benzyl....

Ces différents parabènes sont obtenus par estérification de l'acide parahydroxybenzoïque avec l'alcool correspondant (méthanol, éthanol, propanol...) en présence d'un catalyseur acide [6].

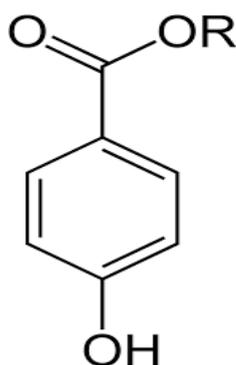


Figure III.1 : Structure développée des parabènes.

III-3-Synthèse des parabènes:

III-3-1-Synthèse industrielle:

Les parabènes sont chimiquement synthétisés à partir de l'APHB et d'un alcool dont le choix dépend de la longueur de la chaîne alkyle d'intérêt. Cette synthèse se réalise généralement en deux étapes : la réaction de Kolbe-Schmitt produisant l'APHB suivie d'une réaction d'estérification produisant le parabène d'intérêt.

III-3-1-1-Étape 1 :

La réaction de Kolbe-Schmitt permet, par carboxylation du phénolate de potassium (en présence du dioxyde de carbone), d'obtenir l'APHB. En général, le produit de cette réaction est un mélange de plusieurs acides hydroxybenzoïques d'intérêts, tels que l'acide salicylique (produit ortho) et l'APHB (produit para) (Figure III.2). Ces acides sont synthétisés de puis plus d'un siècle pour la production industrielle de nombreux produits pharmaceutiques, antiseptiques, fongicides et de teinture.

Il est à noter que la nature du mélange de produits de réaction dépend du métal alcalin utilisé. Par exemple, la carboxylation du phénolate de sodium aboutit à un produit

principalement formé d'acide salicylique (Figure III.3) alors que la même réaction avec le phénolate de potassium produit un mélange d'acide salicylique et d'APHB à proportions différentes [8]. De plus, pour une plage de température comprise entre 100 et 150°C, le pourcentage de l'APHB produit de la carboxylation du phénolate de potassium est au moins 13 fois supérieur au pourcentage résultant de la même réaction avec le phénolate de sodium [9]. C'est la raison pour laquelle, la potasse (KOH) est utilisée pour produire l'APHB à l'échelle industrielle. (Tableau III.1).

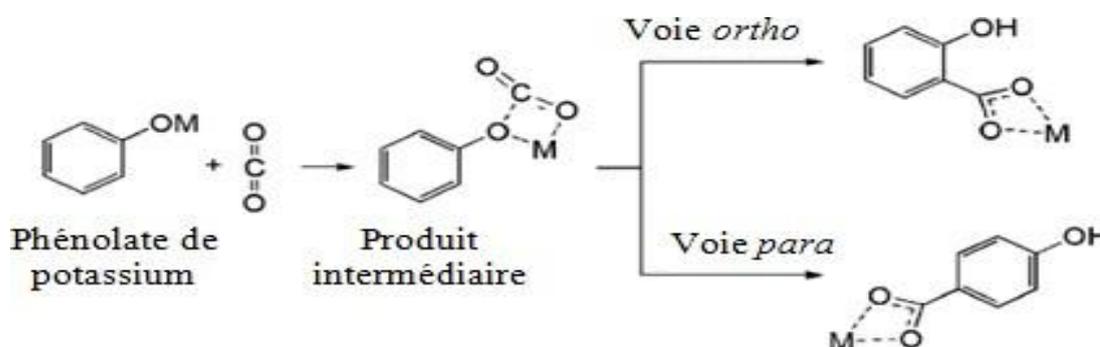


Figure III.2: Schéma de la réaction de Kolbe-Schmitt, M est le métal alcalin : le Potassium (K) dans le cas de cette figure [8].

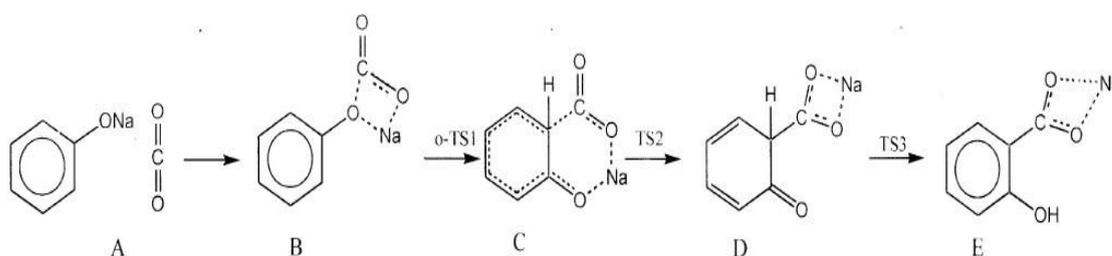


Figure III.3: Mécanisme de la réaction de Kolbe-Schmitt. A et E représentent respectivement les réactifs et les produits ; B, C et D représentent les intermédiaires, alors que o-TS₁, TS₂ et TS₃ sont les états de transition [8].

La température et la pression ont un effet sur les produits de la réaction, notamment sur le rendement en APHB. L'étude [9] a conclu que dans la réaction de carboxylation du phénolate de potassium à des pressions constantes élevées, le rendement en produit para diminue avec l'augmentation de la température (Tableau III.1). En revanche, le rendement en produit para de la même réaction augmente en fonction de la température et sous des conditions de pression atmosphérique. Idéalement, la synthèse industrielle de l'APHB est optimale pour une température aux alentours de 140°C et sous une pression de 5atm.

Température (°C)	Pression (atm)	Pourcentage	
		Acide Salicylique	Acide p-hydroxybenzoïque
140	5	60	40
210	5	76	24
240	5	39	5
180	40	97	3

Tableau III.1: carboxylation du phénolate de potassium [9].

III-3-1-2-Étape 2 :

L'acide p-hydroxybenzoïque est ensuite engagé dans une réaction d'estérification. L'acide sulfurique y est employé industriellement en tant que catalyseur [10] tel que l'acide sulfurique. Suite à la neutralisation du catalyseur par la soude caustique. En variant l'alcool utilisé, on peut ainsi obtenir toute la famille des parabènes.

La réaction s'effectue à chaud, non pas pour améliorer le rendement car l'estérification est une réaction pratiquement athermique mais afin d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [11]. Le produit est cristallisé par refroidissement, centrifugé, lavé, séché sous vide et broyé [12].

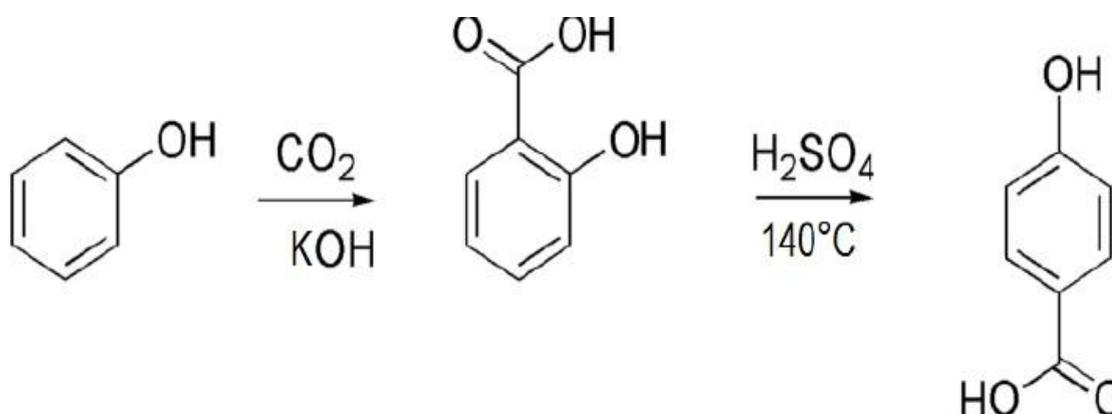


Figure III.4: Synthèse d'acide para-hydroxybenzoïque par la réaction de Kolbe-Schmitt d'après [9].

III-3-2-Synthèse naturelle:

Les parabènes se trouvent à l'état naturel dans les plantes et certaines bactéries. Par exemple, le méthylparabène et de propylparabène chez *Stocksia Brahuica* (famille des Sapindaceae, qui compte également les litchis) [13]. On retrouve également la présence du méthylparabène dans les graines de pamplemousse [14], le murier, la passiflore, le myrtillier, la vanille [7] et dans les plants d'Oca (*Oxalis Tuberosa*), L'étude de Bais et al. [15] menée sur des plants d'Oca, non-modifiés et modifiés à l'aide de *Agrobac teriumrhizogenes*, met en évidence la présence de méthylparabène, ainsi que d'harmine et d'harmaline. Ces trois molécules sont reconnues pour leur activité antibactérienne et antifongique.

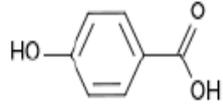
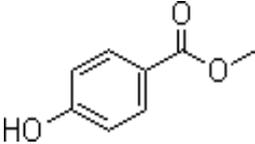
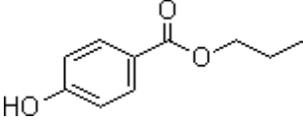
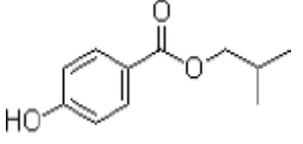
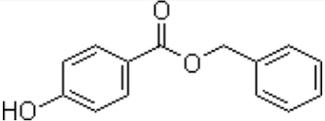
Nom	Abréviation	N°CC	Formule chimique	Formule développée
Acide phydroxybenzoïque	APHB	99-96-7	C ₇ H ₆ O ₃	
Méthylparabène / 4-hydroxybenzoate de méthyle	MeP	99-76-3	C ₈ H ₈ O ₃	
Propylparabène / 4-hydroxybenzoate de propyle	PrP	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	
Isobutylparabène	i-BuP	4247-02-3	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	
Benzylparabène / 4-hydroxybenzoate de benzyle	BzP	94-18-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	

Tableau III. 2: Noms et formules chimiques des principales molécules de la famille des parabènes.

III-4-Propriétés physico-chimiques :

A l'état pur, les parabènes sont sous la forme d'une poudre cristalline incolore et inodore. Les principales caractéristiques physico-chimiques des parabènes sont présentées dans le tableau suivant.

Caractéristiques	APHB	MéP	EtP	PrP	BuP	BzP
Poids moléculaire (g/mol)	138,12	152,15	254,38	180,21	194,23	228,24
Point de fusion (°C)	213	131	117	97	68,5	110
Point d'ébullition (°C)	250	275	297.5	285.14	300.26	-
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	-	0.114	0.01239	0.04093	0.0334	-
Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	5000	2500	885	500	207	160
pKa	2.7	8.31	8.31	8.23	8.22	8.37

Tableau III. 3: Caractéristiques physico-chimiques des parabènes [6].

Les molécules de la famille des parabènes sont faiblement solubles dans l'eau. En revanche, ces molécules sont extrêmement solubles dans les solvants tels que les alcools, l'acétone et l'éther [16]. La solubilité décroît lorsque la longueur de la chaîne alkyle s'allonge. Dans l'industrie agroalimentaire, les sels de sodium dérivés des parabènes sont préférentiellement utilisés en raison de leur meilleure solubilité dans l'eau [17].

- Les valeurs de pKa oscillent entre 8,22 et 8,37 selon les parabènes. Le PH de l'eau étant en général de l'ordre de 7, les parabènes se trouvent sous leur forme acide dans ce milieu.
- La pression de vapeur saturante à 25°C largement inférieure à 100 Pa montre que les parabènes sont des composés très peu volatils.
- Les points d'ébullition des parabènes sont assez élevés. Ce ci montre une des molécules.
- Les points de fusions différents pour chaque parabène permettent de les identifier.

III-5- Action contre les micro-organismes :

Les parabènes sont donc utilisés de puis plus de 80ans, et pourtant leur mécanisme d'action sur les microorganismes reste encore mal connu.

Toute fois, les parabènes sont actifs vis-à-vis d'un grand nombre de microorganismes. Ils agissent au niveau de voies métaboliques clés. Ils sont plus efficaces sur les levures et les moisissures que sur les bactéries.

Leur spectre d'action est très large :

- **Bactéries:** *Bacillus cereus* (Frankland&Frankland, 1887); *Escherichia coli* (T. Escherich, 1885); *Streptococcus pyogenes*(Rosenbach, 1884) ;*Staphylococcus aureus*(Rosenbach,1884)...

- **Champignons** : *Aspergillus niger*(van Tieghem, 1867), *Candida albicans*(Berkhout, 1923), *Penicillium digitatum*(Sacc,1881)...

Les bactéries à Gram positif (*Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Bacillus*...) sont plus sensibles que les bactéries à Gram négatif (*Escherichia*, *Salmonella*, *Pseudomonas*). C'est d'ailleurs pour cette raison que les fabricants de cosmétiques associent aux parabènes le phénoxyéthanol, agent de conservation améliorant l'activité vis-à-vis des bactéries Gram négatif.

Les parabènes vont tuer les bactéries de façon irréversible : c'est ce qu'on appelle une action bactéricide. Ils vont agir au cours du développement de ces micro-organismes à différentes phases du processus. Il apparaîtrait que les parabènes agissent en se fixant sur la membrane cytoplasmique des bactéries entraînant une rupture puis une destruction de cette membrane. La bactérie se viderai ta lors peu à peu de son contenu ce qui entrainerait sa mort. (18, 19, 20,21).

III-6- Avantages et limites des parabènes :

III-6-1- Avantages des parabènes :

Les parabènes ont de nombreux avantages expliquant leur fréquente utilisation dans les produits cosmétiques:

- un large spectre d'activité (action sur de nombreuses bactéries Gram+ et Gram -).
- une bonne tolérance : des études ont montré que les parabènes étaient relativement non irritants et non sensibilisants sur les peaux normales.
- une faible toxicité générale.
- peu d'effets secondaires.
- des propriétés organoleptiques remarquables et indispensables pour certaines

- formulations : inodores, incolores, insipides. De plus, ils n'entraînent pas de changement d'aspect du produit dans lequel ils sont incorporés.
- une excellente stabilité chimique.
- une absorption, une métabolisation et une excrétion rapides.
- biodégradables.
- non photo sensibilisants, non photo toxiques.
- un faible coût.

III-6-2-Limites des parabènes :

Les parabènes peuvent montrer certaines limites qui pourront orienter les laboratoires à utiliser d'autres conservateurs. Leur activité est très faible contre certaines bactéries en particulier celles du genre *Pseudomonas*. De plus, l'activité des parabènes peut être affectée par certains facteurs environnementaux (pH du produit fini, présence de pigments, teneur en huile...) [22].

III-7- Domaine d'utilisation :

III-7-1-Les cosmétiques :

Les parabènes sont donc des conservateurs bien tolérés qui sont très fréquemment utilisés dans nos produits cosmétiques. Ils sont réglementés par la directive européenne 76/768/CEE, à l'annexe VI, dans laquelle il figure qu'ils peuvent être utilisés comme conservateurs jusqu'à la concentration de 0,4% dans le produit fini pour un ester et jusqu'à une concentration de 0,8% pour un mélange contenant plusieurs esters. Il faut savoir que ces concentrations autorisées sont cent fois inférieures à la dose sans effets nocifs observés. (Directive Européenne 76/766/CEE).

Une étude de Rastogi et coll. (2006) a montré la présence majoritairement, dans les cosmétiques, du méthylparabène, puis de l'éthylparabène, du propylparabène, du butylparabène et enfin du benzylparabène[23].

Il est important de noter qu'à ce jour, et après une expertise de l'AFSSAPS, le benzylparabène n'est plus autorisé par la Communauté européenne dans les produits cosmétiques. De plus, en 2004, l'AFSSAPS a confirmé que les parabènes seraient contenus dans environ 80% des produits cosmétiques mis sur le marché.

On retrouve les parabènes en tant qu'agent de conservation dans de très nombreux cosmétiques. Ils peuvent donc être en contact avec la peau, les cheveux, le cuir chevelu ou les muqueuses. Tous les types de cosmétiques sont concernés : on retrouve les

Parabènes dans les crèmes hydratantes, les shampooings, les gommages et tout autre type de produits. (3, 24,23).

III-7-2- Les aliments :

Les parabènes sont ajoutés aux aliments depuis plus de 50 ans et leur emploi s'est progressivement étendu. Les parabènes les plus utilisés mondialement sont le méthylparabène, l'éthylparabène et le propylparabène. Comme cela est exposé dans la sous-partie intitulé «Cadre réglementaire».

Cependant, dans le monde, la plus forte incorporation dans l'alimentation mondiale est retrouvée dans : [25]

- Les gâteaux, les pâtisseries, les pâtes à tartes, les glaçages, les nappages et les garnitures (0,03-0,06% avec un rapport de 3/1 de MeP/PrP).
- Les boissons gazeuses (0,03-0,05% avec un rapport de 2/1 de MeP/PrP).
- Les crèmes et les pâtes (0,1% avec une combinaison de parabènes).
- Les confitures, les gelées et les conserves (0,07% avec un rapport de 2/1 de MeP/PrP);
- Les olives et les cornichons (0,1% avec une combinaison de parabènes).
- Les sirops (0,07% avec une combinaison de parabènes).

La solubilité des parabènes dans l'eau décroît et leur pouvoir antibactérien augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, le méthyle et l'éthylparabène, bien que présentant les plus faibles actions antimicrobiennes, sont les plus utilisés du fait de leur grande solubilité en phase aqueuse. En effet, les attaques microbiennes sont majoritaires dans cette phase. [26].

Il est également à noter que certains parabènes comme le MeP et le PrP peuvent être utilisés comme additifs alimentaires indirects, et cela en tant que conservateurs intégrés dans les matériaux d'emballage des aliments [27].

III-7-3- Les médicaments :

La première utilisation des parabènes dans les médicaments remonte vers 1924, année à partir de laquelle ces conservateurs sont devenus fréquemment introduits dans une grande variété de formulations pharmaceutiques. Les parabènes sont largement présents dans les sirops, les solutions injectables, les suppositoires, les pilules, les contraceptifs et les anesthésiques. Généralement, le MeP et le PrP sont très utilisés, en tant que conservateurs, dans plusieurs médicaments. Le PrP est l'un des antifongiques les plus employés dans ce domaine. Il est à noter que les combinaisons de parabènes sont plus efficaces que les parabènes individuels [27], [25] et que les concentrations des

Parabènes varient selon le produit pharmaceutique, mais dépassent rarement 1% [28]. Le MeP (poudre solide) est aussi utilisé comme plastifiant pour certains médicaments. Il est également ajoutés aux anesthésie locales pour augmenter l'activité antibactérienne .il ne remplace pas les techniques stérilisations mais aide seulement à diminuer la charge microbiologique.

III-8-Consommation des parabènes par l'homme :

En plus des produits alimentaires, les parabènes sont aussi consommés via les cosmétiques, les produits d'hygiène et les médicaments. Le tableau ci-des sous rassemble les données obtenues par la FDA.

pour une personne de 60 kg	Mg/j	Mg/j
Somme des parabènes dans cosmétiques	50	0.833
Somme des parabènes dans alimentation	1	0.417
Somme des parabènes dans médicaments	25	0.160
Consommation totale moyenne des Parabènes	76	1.260

Tableau III.4 : Consommation totale moyenne des parabènes par l'homme [29].

III-9- La polémique sur les parabènes : Étude de Darbre (2004)

III-9-1- Description et résultats de l'étude :

La polémique sur les parabènes démarre lors de la diffusion d'un reportage d'envoyé Spécial sur France 2 en 2006. En effet, les journalistes dévoilent aux consommateurs l'existence de l'étude réalisée par le professeur Darbre de l'Université de Reading au Royaume Uni [23].au sujet de la possible implication des parabènes présents dans les cosmétiques, dans la survenue du cancer du sein.

Réalisée sur 20 échantillons de tumeurs de sein, l'étude de Darbre montre la présence de parabènes dans 18 de ces 20 tumeurs. Les parabènes retrouvés sont sous forme d'esters non métabolisés. Cela démontre qu'une certaine partie des parabènes présents dans les cosmétiques peuvent être absorbés et retenus dans les tissus du corps humain sans être hydrolysés par les estérases. Cette constatation confirme les résultats de précédentes études affirmant que les propriétés oestrogéniques des parabènes dans les cellules du cancer du sein sont dues aux esters eux-mêmes. Parabènes, ni la voie

d'entrée orale ou topique. Elle n'a pas non plus montré par quelle voie les parabènes sont entrés dans le sein : par voie systémique ou non. Mais ces résultats sont à relativiser car cette étude n'a pas permis d'identifier ni la source des parabènes, ni la voie d'entrée, orale ou topique. Elle n'a pas non plus montré par quelle voie les parabènes sont entrés dans le sein : par voie systémique ou non.

De plus, cette étude a montré que le parabène retrouvé en plus grande quantité est le méthylparabène. Ce ci peut s'expliquer par sa plus large utilisation dans les produits de consommation mais peut aussi montrer la plus grande capacité du méthylparabène à être absorbé dans les tissus corporels et à résister à l'hydrolyse des estérases de la peau et du tissu gras sous-cutané.

A contrario, le benzylparabène n'a été retrouvé dans aucune des vingt tumeurs ce qui peut aussi être expliqué par son utilisation moins fréquente dans les produits.

III-9- 2- Les réactions des scientifiques :

L'étude de Darbre a engendré beaucoup de réactions de nombreux scientifiques ; en voici les grandes lignes :

- Il n'y a pas de tissu témoin : un tissu de sein normal ou d'autres tissus non malades.

La détection de concentrations en parabènes identiques dans le sein normal annulerait les résultats de cette étude.

- Concernant les tumeurs, leur nature et leur manipulation ne sont pas décrites. On ne sait donc pas si elles ont bénignes ou malignes.

- Le nombre d'échantillons est restreint.

- Concernant les patients donneurs, aucune information sur leur contexte n'est donnée.

Leur âge n'est pas non plus mentionné : la durée d'utilisation de produits contenant des Parabènes ne peut donc pas être estimée ainsi que l'accumulation potentielle qui en découle. (30, 31, 32, 33, 34).

III-10-Toxicité :

Du fait de leur emploi comme conservateur dans plusieurs produits cosmétiques et pharmaceutiques, l'être humain est régulièrement exposé aux parabènes. Leur utilisation dans plus de 13 000 formules cosmétiques, ainsi que leur capacité à pénétrer à travers la peau [35] posent la question de leur toxicité.

D'après l'Agence nationale de sécurité du médicament (ANSM), les parabènes sont généralement bien tolérés dans les médicaments, donc par voie orale. L'association de méthylparabène et de propylparabène (qui permet de diminuer les doses respectives des

deux composés) est la plus souvent utilisée [36].

Des études récentes montrent cependant que les parabènes sont capables d'établir des liaisons avec les récepteurs aux œstrogènes. Cependant, la réponse provoquée par les parabènes serait de cent mille à un million de fois plus faible que la réponse physiologique au 17 β -œstradiol [36]. Cette caractéristique conduit à deux risques : une baisse de la fertilité pour l'homme, et une promotion de tumeurs œstrogéno-dépendantes.

Des études aux résultats contradictoires ayant été publiées concernant l'effet sur la fertilité et le potentiel cancérigène, des recherches sont toujours en cours en 2010 pour déterminer un risque avéré dans l'utilisation médicamenteuse des parabènes, et des seuils de toxicité [36]. Le débat scientifique à propos de leur toxicité et de leurs effets cancérigènes pousse l'Assemblée nationale à voter leur interdiction le 3 mai 2011. [37].

D'après le groupe scientifique sur les additifs alimentaires, les arômes, les auxiliaires technologiques et les matériaux en contact avec les aliments (groupe scientifique AFC) :

« Plusieurs parabènes ont montré une activité œstrogénique *in vitro*. Cependant, aucune activité œstrogène n'a pu être détectée *in vivo* pour le méthyl parabène, l'éthyl parabène et le propyl parabène au cours d'essais utéro-trophiques classiques sur la base d'administrations, *per os* ou sous-cutanée, de fortes doses à des souris et des rats. Un effet utéro-trophe *in vivo* a été observé après l'injection sous-cutanée de butyl parabène ou d'isobutyl parabène, qui ne sont pas utilisés comme additifs alimentaires. Le métabolite commun des parabènes, l'acide p-hydroxybenzoïque, a été considéré comme non-œstrogénique. — EFSA » [38].

L'ANSM a ainsi indiqué le 29 septembre 2005 que : « La commission de cosmétologie s'est prononcée favorablement à la poursuite de l'utilisation, aux conditions prévues par la réglementation actuelle, de quatre des cinq parabènes les plus couramment utilisés (méthyl, éthyl, propyl et butyl parabènes). »

« La législation européenne autorise l'utilisation de parabènes dans les cosmétiques et un ou plusieurs parabènes peuvent être présents dans un produit donné. La concentration totale maximale autorisée dans ces produits de consommation est de 8 g de parabènes par kg du produit cosmétique, aucun parabène ne devant avoir une concentration supérieure à 4 g/kg. » [39].

Mais en 2011, le gouvernement danois décide d'interdire l'utilisation de certains parabènes (parabènes de propyle, d'isopropyle, de butyle et d'isobutyle) dans les produits de soins destinés aux enfants de moins de trois ans.

III-11-Sans conservateurs, sans parabènes : ça veut dire quoi ?

Depuis la polémique sur les conservateurs issus de la pétrochimie et en particulier des parabènes, on voit apparaître de plus en plus fréquemment sur le packaging des produits cosmétiques, les mentions « sans conservateurs » ou « sans parabènes ». Cette tendance ne concerne pas que les cosmétiques biologiques ou naturels ; cette notation fleurit également sur les étiquettes des cosmétiques conventionnels. Cette mention est très « vendeuse » et est devenue un argument marketing que de nombreuses marques utilisent. Mais évidemment ces mentions ne veulent pas forcément dire ce que l'on croit. Voici donc une aide pour pouvoir décoder ces mentions pas toujours très honnêtes.

a- Que veut dire la mention « sans conservateurs »?

Tout d'abord, certains produits cosmétiques n'ont pas besoin d'agents de conservation. C'est le cas pour les formules sèches (poudres, fards à paupière...) et pour les mélanges d'huiles (ils ('nécessitent par contre des antioxydants pour éviter le rancissement) car ce sont des produits très stables qui ne contiennent pas d'eau et qui sont donc moins propices au développement des micro-organismes (l'eau étant l'élément favorisant le plus la prolifération des microorganismes). La mention « sans conservateurs » ne souligne donc pas un plus pour ces produits car ils n'ont pas besoin de système de conservation, et de ce fait pas de conservateur ! Cette mention est donc purement marketing.

Ensuite, il y a les produits la nomenclature officielle des ingrédients cosmétiques. Pour éviter les substances controversées, les fabricants vont utiliser d'autres moyens et surtout développer d'autres substances permettant une conservation du produit cosmétique :

- l'alcool qui a des propriétés antibactériennes pourra être utilisé comme agent de conservation dans ces produits dits « sans conservateurs ». De plus, l'alcool représente un toxique potentiel pour l'organisme car utilisé en trop grande quantité, il pourra être un fort asséchant pour l'épiderme ;

- certaines huiles essentielles sont également utilisées pour leur fort pouvoir antibactérien. Mais il faut faire attention car ces composés possèdent aussi un fort pouvoir allergisant. Ils ne conviennent donc pas à toutes les peaux.

On voit ici que la mention « sans conservateurs » ne veut pas dire qu'il n'y a pas de système de conservation mais seulement que les substances utilisées pour remplacer les conservateurs « classiques » ne sont pas classés officiellement dans la famille des

conservateurs.

Enfin, on trouve des produits avec la mention « sans conservateurs » qui n'ont effectivement aucun système de conservation. La mention est donc véridique mais le produit n'est pas protégé des contaminations microbiologiques et il peut s'avérer instable voire dangereux pour la santé. On trouve donc des produits où est notée la mention « sans conservateurs » mais aussi des produits où est inscrite la mention « sans parabènes »

***b-* Que veut dire la mention « sans parabènes »?**

La mention « sans parabènes » peut dire qu'il n'y a effectivement pas de conservateurs issus de la famille des parabènes mais qu'il y en a d'autres. Cette mention est beaucoup utilisée par les laboratoires car ce sont surtout eux qui ont été mis en cause pendant la polémique des conservateurs issus de la pétrochimie. On peut donc retrouver dans ces formules, d'autres composés conservateurs, souvent d'origine synthétique, avec des potentiels effets irritants ou allergisants qui sont souvent beaucoup plus dangereux que les effets des parabènes. Cette mention, quand elle est utilisée ainsi, peut donc induire en erreur le consommateur et ne représente pas une réelle information.

Enfin, la mention « sans parabènes » peut signifier qu'aucun parabène n'a été ajouté. Mais cela ne veut pas dire qu'on ne retrouvera pas de parabènes dans la formule. En effet, aucun parabène n'aura été rajouté à la formule mais certains ingrédients utilisés peuvent avoir été conservés par le biais des parabènes : on retrouvera donc cette classe de conservateurs dans le produit fini. ? [40].

Conclusion :

Les molécules appartenant à la famille des parabènes sont utilisées en tant que conservateurs depuis une centaine d'années, principalement dans l'industrie chimique, alimentaire et cosmétique. Ce sont des conservateurs dont l'emploi est assez facile et ils sont donc fréquemment utilisés. Mais ces molécules pourraient être à l'origine de modifications du fonctionnement hormonal humain. C'est ce qu'avance une publication scientifique parue en 2004. Depuis, les parabènes ont donné lieu à de nombreuses études scientifiques. Leur métabolisme est maintenant bien connu, mais leur effet sur la santé humaine n'est pas encore totalement prouvé. La majorité des études *in vitro* démontrent un effet oestrogénique ou anti androgénique, mais les études *in vivo* ne permettent pas de le confirmer. Cet effet semble proportionnel à la longueur de la chaîne alkyle des molécules. L'étude de l'impact environnemental du rejet de ces molécules dans la nature est encore très récente.

Les données permettent également de lister et de visualiser l'évolution des méthodes analytiques mises en œuvre pour la détection des parabènes en milieu aqueux. Toutefois, l'« effet cocktail » n'est pas à négliger. L'utilisation de parabènes conjointement à d'autres substances soupçonnées de perturbation endocrinienne n'est pas ou encore peu étudiée.

- [1]. **A. Cashman, L. &Warshaw**, E. M. (2005) Parabens : A review of Epidemiology, Structure, Allergenicity, and Hormonal Properties.*Dermatitis*, **16**, 57-8.107
- [2]. **M. Soni**, G., Taylor, S. L., Greenberg, N. A. & Burdock, G. A. (2002) Evaluation of the health aspects of methylparaben: a review of the published literature. *Food Chemistry Toxicology*, **40**, 1335-73.
- [3]. **C. Rousselle**, . Evaluation du risque lié à l'utilisation des parabens dans les produits cosmétiques. Cosméto vigilance, Bulletin des vigilances n°30, AFSSAPS, Décembre 2005, 5 p. (téléchargé via hosmat.com)
- [4]. Ce document a été réalisé en collaboration avec le Collège de Dermo cosmétologie d'Unilever. Pour plus d'informations sur le Collège de Dermo cosmétologie.
- [5]. **W. Parson, w. et al.** an intermediate in the conversion of p-hydroxybenzoate-U-C14 to Ubiquinone in *Rhodospirillum rubrum*. *Proc Natl acad Sci USA*, 1965
- [6]. **C. J. Le Coz**,. (2004) Hypersensibilité aux esters de l'acide para-hydroxybenzoïque. *Annual Dermatology and Venereology*, **131**, 309-10.
- [7]. **M.G.Soni, I.G Carabin, G.A Burdock**. (2005). Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*, 43(7), 985-1015.
- [8]. **Z. Markovic, J. P. Engelbrecht and S. Markovic**. «Theoretical Study of the Kolbe-Schmitt Reaction Mechanism». *Z. Naturforsch.* 57 (2002) ; 812-818
- [9]. **A. S. Lindsey and H. Jeskey** ; The Kolbe-Schmitt reaction ; *Chemical Review* 57(1957) ; 583-620
- [10]. **X. Peng, K. Adachi, C. Chen, H. Kasai, K. Kanoh, Y. Shizuri, and N. Misawa**. «Discovery of a Marine Bacterium Producing 4-Hydroxybenzoate and Its Alkyl Esters, Parabens ». *Applied and Environmental Microbiology* Vol. 72, No. 8 (2006) ; 5556-5561
- [11]. **P. Arnaud et al.**; *Chimie Organique cours, QCM application*; 17ème édition; Paris; Dunod (2004) ; 375-378
- [12]. **M.A. Liebert**,. «Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, and butylparaben». *Journal of the American College of Toxicology*, 3(5), 147-209, (1984).
- [13]. **Z. Ali, V. U. Ahmad, T. M. Zahid and R. B. Tareen**. « Benzoic acid derivatives from *Stockia Brahuica* ». *Phytochemistry* Vol. 48. No. 7 (1998) ; 1271-1273

- [14].**T. von Woedtke, B. Schluter, P. Pfliegel, U. Lindequist, W. D. Julich.** «Aspects of the antimicrobial efficacy of grapefruit seed extract and its relation to preservative substances contained ». *Pharmazie* 54 (1999) ;452-456
- [15].**H. P. Bais, R. Vepachedu, J. M. Vivanco,** « Root specific elicitation and exudation of fluorescent-carbolinesin transforme drootcultures of *Oxaliduberosa*». *Plant Physiologyand Biochemistry* 41 (2003) ;345-353.
- [16].**Trabelsi, Eya.** « Pollution des milieux aquatique continentaux par les parabènes : quel impact environnementaux et quel mesure de gestion ? » thème de master en science de gestion de l'environnement. Universitélibre de Bruxelles,(2016).
- [17].**C. Radovan, et al.** «Electrochemical Sensing and Assessment of Parabens in Hydro-Alcoholic Solutions and Water Using a Boron-Doped Diamond Electrode». *Sensors*, 2008, 8(7), p. 4330- 4349
- [18].**T.Nguyen,B.Clare.,** Guo, W. &Martinac, B. (2005) The effects of parabens on the mechanosensitive channels of *E.coli*. *European Biophysics Journal*, **34**, p 385-95.
- [19].**C.Marquette,**(1997) Les conservateurs antimicrobiens : harmonisation des méthodesdesdosagedesparabensauseind'uneunitédeproduction.Thèsededocteur en pharmacie, Université de Paris 11, 117-94.
- [20].**J.Fourniat. &S. Bouttier,**(1999) Conservateurs antimicrobiens. *In* : Actifs et additifs en cosmétologie, Éd. Technique et documentation Lavoisier, Paris, 2^{ème} édition, 425-26.
- [21].**A.Cremieux,,**Fleurette, J., Fourtillan, J. B., Joly, B., &Soussy, C. J. (1982) Les antiseptiques, Ed. Sarget, Merignac, 179 pp
- [22].**Valkova, N., Lepine, F., Valeanu, L., Dupont, M., Labrie, L., Bisailon, J. G., Beaudet, R., Sharek, F. & Villemur, R.** (2001) Hydrolysis oh 4-hydroxybenzoix acid esters (parabens) and their aerobic transformation into phenol by the resistant *Enterobacter cloacae* strain EM. *Applied Environmental Microbiology*, **67**, 2404-9.
- [23].**S.C. Rastogi.** (2006), Contents of methyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, benzylparaben in cosmetics products, *Contact dermatitis*, 32, 28-30. 108
- [24].**Pochet, A. & Rousselle, C.** (Mai 2004), Evaluation du risque lié à l'utilisation des parabens dans les produits cosmétiques, *Cosmétovigilance, Bulletin des vigilances* n°21, AFSSAPS, 4p.
- [25]. **M.G., Soni,,**Carabin, I.G, Burdock, G.A. (2005). Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens).
- [26].**Routledge E.J.et al.** «Some alkyl hydroxy benzoate preservative (Parabens) are estrogenic.toxicology and applied pharmacology, 1998, 153:12-19

- [27]. **M.A.Liebert**, «Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, and butylparaben ». *Journal of the American College of Toxicology*, 3(5), 147-209, (1984).
- [28]. **D.S.Orth**, (1980). Use of parabens as cosmetic preservatives. *International Journal of Dermatology*, 19, 504-505.
- [29]. **C.Charline, D.Julien, D.Maëlle et L.Magalle, T.Rémi**. «Les parabens quelle problématique pour la santé publique?». Thème d'ingénieur d'géniesanitaire. Ecole des hautes études en santé publique, (2009).
- [30]. **P.Darbre, D.**, Aljarrah, A., Miller, W. R., Coldham, N. G., Sauer, M. J. & Pope, G. S. (2004) Concentrations of parabens in human breast tumors. *Journal of Applied Toxicology*, 13.
- [31]. European Commission, Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) : Opinion on parabens, underarm cosmetics and breast cancer, SCCP/0874/05, 28-01-05 (http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_00d.pdf) (Dernière consultation : 14 octobre 2011)
- [32]. **C. Flower**, (2004) Observations on the paper by Darbre et al. *Journal Applied of Toxicology*, 24, 304-5.
- [33]. **R.Golden & Gandy, J.** (2004) Comment on the publication by Darbre et al. *Journal Applied of Toxicology*, 24, 297-9.
- [34]. **A.Jeffrey. M. & Williams, G. M.** (2004) The paper by Darbre et al. Reports the measurement of parabens in 20 human breast tumors, *Journal Applied of Toxicology*, 24, 301-4.
- [35]. J.R. et al., *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, 80, 2002, 49-60
- [36]. a b et c Bulletin de l'AFSSAPS [archive], mars 2009.
- [37]. Paul Benkimoun, « Des parabènes présents dans 400 médicaments » [archive], *Le Monde*, 29 décembre 2011 (consulté le 3 septembre 2014)
- [38]. «Avis du groupe scientifique sur les additifs alimentaires, les arômes, les auxiliaires technologiques et les matériaux en contact avec les aliments à la demande de la Commission concernant les para hydroxybenzoates (E 214-219) [archive] », 13 juillet 2004, EFSA
- [39]. «Les cosmétiques passés au crible - la synthèse de l'ASEF» [archive], 12 juin 2017 (consulté le 22 octobre 2018)
- [40]. <http://www.consoglobe.com/soins-cosmetiques-ugt-besoin-conservateurs-3298-c>.

A decorative graphic of a scroll with a light gray gradient and a green border. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

CHAPITRE IV
Partie expérimentale

IV-Méthode de caractérisation:**IV-1-Spectroscopie UV-visible :**

La méthode d'analyse qui a été utilisée dans cette étude est la spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à mono faisceau de type : model : **UV-1240(pc) SHIMADZU**. Ce dernier est piloté par micro-ordinateur Les cellules utilisées sont en verre parfaitement transparentes. La longueur d'onde d'absorption caractéristique du contaminant méthyle parabène est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



Figure IV.1: Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 SHIMADZU.

IV-2-Méthodologie de travail :**IV-2-1- Choix du précurseur :**

Le précurseur employé dans ce travail est la bentonite de Maghnia caractérisée par une surface spécifique de 80 m²/g, un pH légèrement acide (6,2) et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO₂ et Al₂O₃ comme le montre le tableau suivant :

Constituants	%
SiO ₂	69.4
Al ₂ O ₃	14.7
Fe ₂ O ₃	1.2
CaO	0.3
MgO	1.1
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	0.8
MnO ₂	0.2
As	0.05

Tableau VI.1 : Composition chimique de la bentonite. [20].

IV-2-2- Préparation de l'adsorbant :**IV-2-2-1 L'argile :**

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite commercialisée par l'ENOF provenant du gisement de Roussel, Hammam Bouhrara (à 15 Km à l'Est de la ville de Maghnia, Wilaya de Tlemcen. situé à l'ouest d'Algérie). Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée. Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) et matières organiques.

IV-2-2-2-La purification de l'argile :

La purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes :

- a) Elimination des grosses particules solides
- b) Broyage de l'argile
- c) Lavage de l'argile plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux, car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles.
- d) Séparation des particules argileuses (fines $2\mu\text{m}$) des agrégats de taille plus grande tel que le quartz.
- e) Traitement chimiquement.
- f) Séchage dans une étuve à 110°C



Figure IV.2 : La bentonite de Maghnia.

IV-3-2-3-Sédimentation de la bentonite :

La sédimentation permet de séparer l'argile à $2\mu\text{m}$. Le temps de sédimentation est alors beaucoup trop long, en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions.

50g de bentonite brute lavée, sont placés dans une bonbonne d'eau et dispersée totalement dans 10 litres d'eau distillée par agitation mécanique forte pendant 2heures. Ensuite on laisser poser le tout pendant 2h. Le filtrat est versé dans des éprouvettes de 1 litre, gardés à température ambiante. Les particules inférieures à 2 μm de bentonite se trouvent situées à 10cm de la surface et sont séparées par siphonage.

IV-3-3-Préparation des solutions :

IV-3-3-1-Eau bi-distillée :

Dans les solutions préparées dorénavant. On utilise de l'eau bi-distillée comme un solvant pour d'éviter toutes réaction étrangère, et d'éliminer le maximum des impuretés possibles.

IV-3-3-2-Adsorption du phényle parabène :

a- Préparation des solutions :

L'adsorption est un phénomène d'interface. Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat et d'étudier l'efficacité de notre adsorbant pour l'élimination du phényle parabène.

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption nous avons préparé une solution mère de concentration **50 mg/L**, on obtient une solution concentrée à **2, 33.10⁻⁴ mol/litre**.

Des solutions diluées et à différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

b-Cinétique d'adsorption du phényle parabène :

Pour estimer le temps de contact nécessaire pour avoir un équilibre d'interaction adsorbant/adsorbat, un volume de 100 ml de solution mère de concentration de 50mg/L a été mis en contact avec 1g d'adsorbant pendant 10min, 15min, 22min, 38min, 53min, 70 min. Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du phényle parabène vers la phase solide.

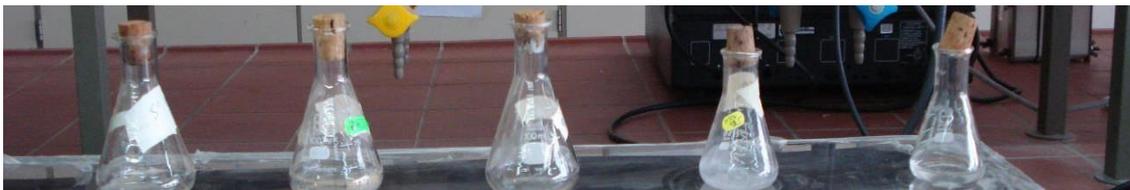


Figure II.3 : *Dispositif expérimental utilisé.*

C-Filtration :

Les solutions seront prélevées l'un après l'autre suivies d'une filtration sous papier, donc il faut un filtre et un dispositif pour le soutenir : le porte-filtre ou entonnoir, la solution est portée à une centrifugation avant de lire l'absorbance sur un spectrophotomètre UV-1240(pc) SHIMADZU à une longueur d'onde maximale ; $\lambda_{\text{max}} = 224\text{nm}$. Le but de la filtration est de séparer les constituants d'un mélange liquide - solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation : elle est donc plus utilisée.

On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation).

IV-4- Calcul du coefficient ϵ de Ph-Parabène :

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses diluées de phenyl parabène à différentes concentrations initiales qui appartenant au domaine de l'UV Visible [$10^{-4}, 10^{-6}$]. Et à Ph naturel, à la température ambiante. Le teste d'absorption de l'UV-Visible de ph-Parabène à la longueur d'onde 224 nm. On appliquant la loi de Beer-Lambert

$$\text{Abs} = \epsilon \times L \times C = I_0 / I$$

Avec:

A: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L: Epaisseur de la cuve (cm).

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée.

I: Intensité de la lumière transmise.

Nous donnons le tableau suivant qui contient les absorbances à différentes concentrations de la solution phényl parabène dans le domaine UV-Visible.

Abs ph-parabène	1.91	1.56	1.20	1.10	1.01
Concentration.10⁻⁵ mole/l	50	30	10	5	1

Tableau IV.2 : Absorption de différentes concentrations.

Le spectromètre UV-visible UV-1240(pc) SHIMADZU, a été utilisé pour mesurer l'absorbance UV des solutions étudiées, Les cellules en verre de chemin optique 10 mm. La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du produit est obtenue à partir d'un balayage de son spectre dans le domaine UV visible. A partir d'une solution mère, nous avons préparé soigneusement une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Ceci permet d'établir la droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, la validité de la loi de Beer Lambert étant respectée.

On trace le graphe Abs = f (concentration), la pente est de 1830 mol⁻¹.l. cm⁻¹.

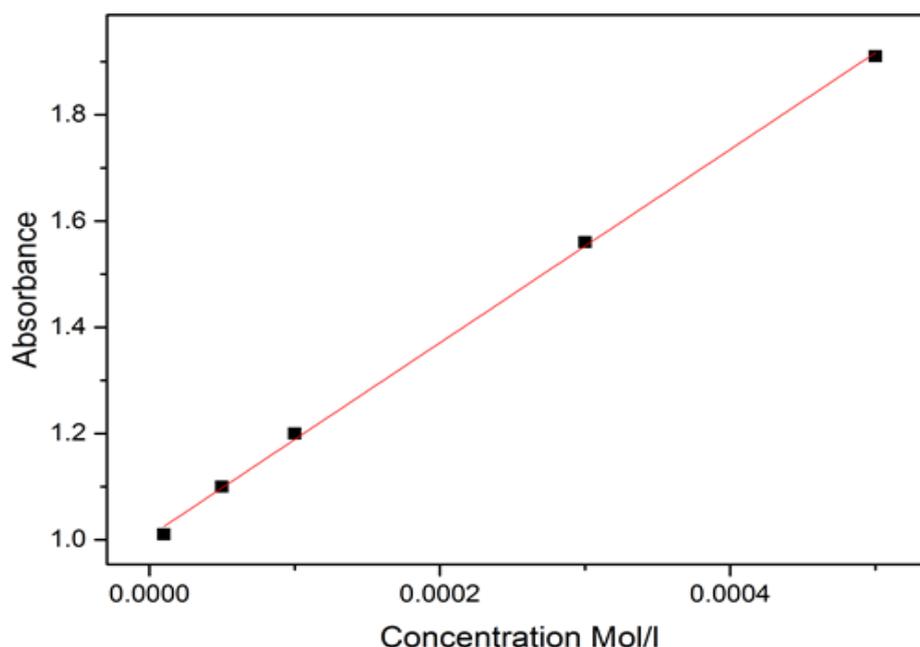


Figure IV.4 : variation de l'absorbance ph-Parabène avec la concentration.

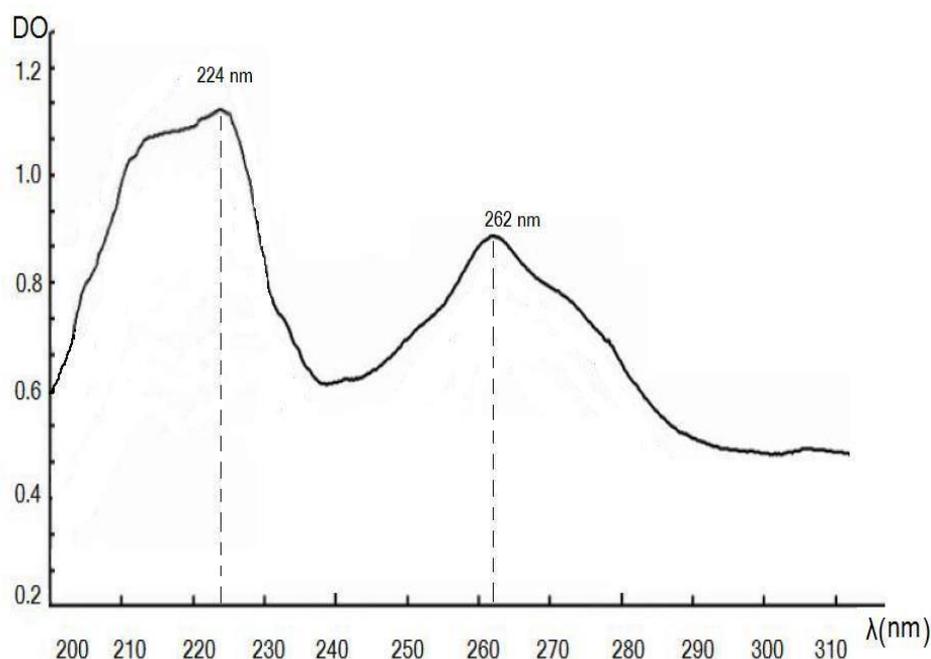
IV-5- Spectre UV-Visible de Ph-Parabène :

Figure IV .5: spectre d'absorption UV-Visible du Ph-Parabène seul.

IV-6- Etude de la cinétique d'adsorption du Ph-Parabène sur l'argile :

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption implique la détermination du temps de contact nécessaire qui correspond à l'équilibre de l'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption ont été réalisées sur une gamme de temps initiale qui varie entre 5 et 90 min et à une température de 25°C et à une vitesse d'agitation de 400 tours/min. Pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, on a étudié la variation de quantité retenue en fonction du temps.

La Figure IV.7 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de Ph-Parabène. Les résultats montrent que la quantité adsorbée augmente rapidement dans les 15 premières minutes et reste constante après 1 heure pour Cela montre que l'équilibre d'adsorption du ph-parabène sur l'adsorbant est très rapide et efficace.

Les résultats de l'absorbance du phényle parabène à 224 nm au cours du temps sont portés sur le tableau suivant:

Abs ph-parabène	0.386	0.303	0.275	0.206	0.175	0.170
Temps (min)	10	15	22	38	53	70

Tableau IV.3 : variation d'absorbance du Ph-Parabène avec le temps.

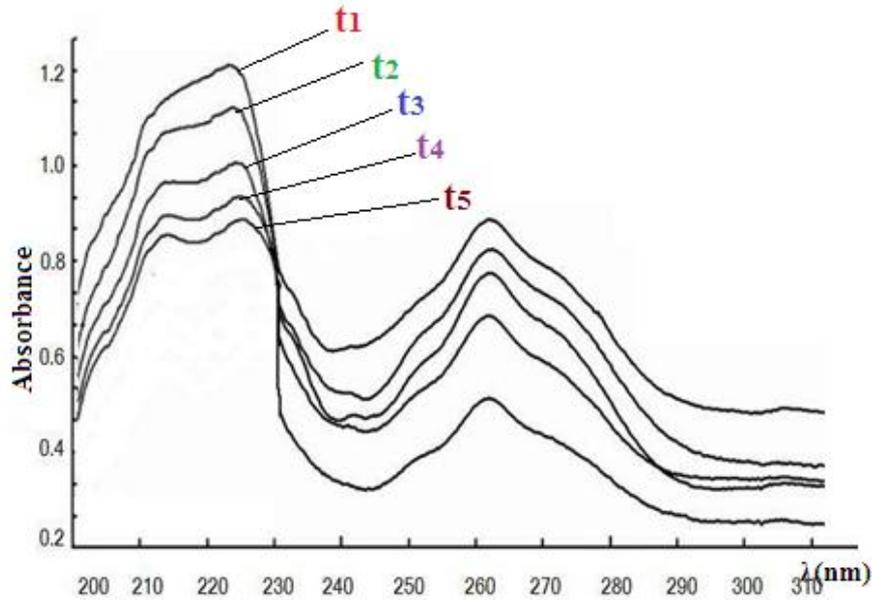


Figure IV.6: Spectre d'absorption UV-Visible du Ph-Parabène sur l'argile.

On Trace l'absorbance en fonction de temps $Abs = f(t)$.

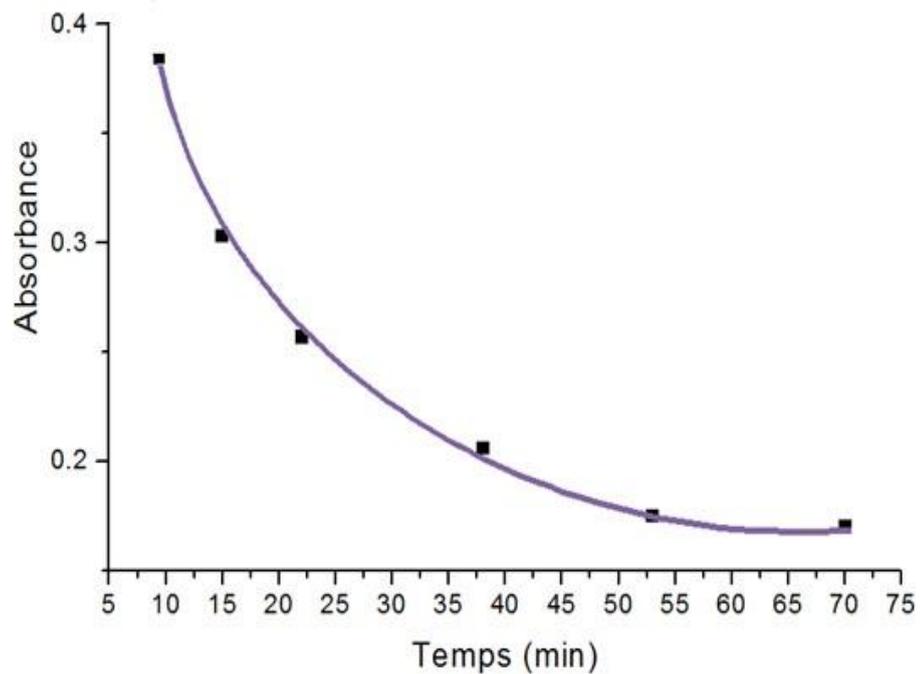


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de Ph-Parabène sur l'argile.

IV-7-Les concentrations restantes en solutions :

On appliquant la loi de Beer-Lambert et connaissant le coefficient d'extinction molaire du phényle parabène, on calcul les concentrations du contaminant phényle parabène restantes en solution. On trouve que les concentrations de phényle parabène dans la solution sont au début forte et commence d'être de plus en plus faible, ceci revient a l'effet adsorbant de l'argile, après un temps important cette concentration finira très faible ce qui justifié la saturation des sites actif de notre argile.

Connaissant la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = \xi \times L \times C$$

$$\xi = 1830 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$L = 1 \text{ cm}$$

$$C_R = \text{Abs ph-parabène} / \xi \times L$$

$$C_R = 2,109 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Temps (min)	10	15	22	38	53	72
Abs Ph-Parabène	0,76	0,62	0,52	0,45	0,37	0,36
$C_R \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	2,109	1,655	1,404	1,125	0,956	0,928

Tableau IV.4 : variation des concentrations restantes en solutions avec le temps.

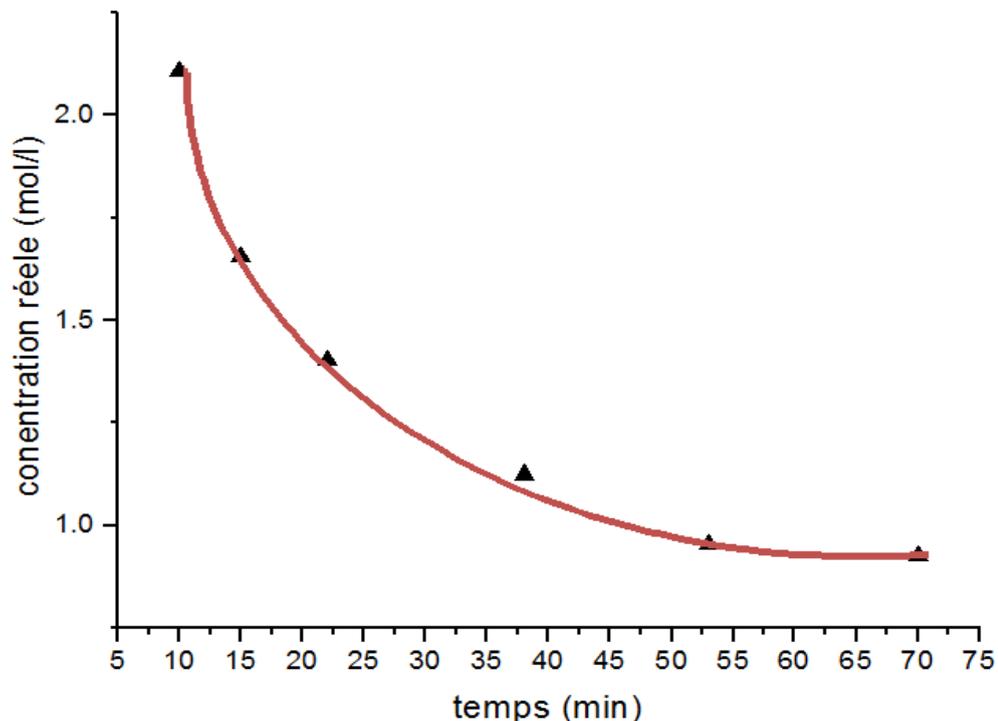


Figure IV.8 : Variation de concentration Ph-Parabène avec le temps.

IV-8- Rendement d'adsorption du Ph-Parabène :

Le rendement c'est le rapport entre la concentration réelle et la concentration initiale de Ph-Parabène :

$$R = 1 - (C_R / C_0)$$

$$R = 9,48\%$$

Temps (min)	10	15	22	38	53	70
R(%)	9,48	28,9	39,74	51,71	58,96	60,17

Tableau IV.5 : variation du rendement d'adsorption du Ph-Parabène.

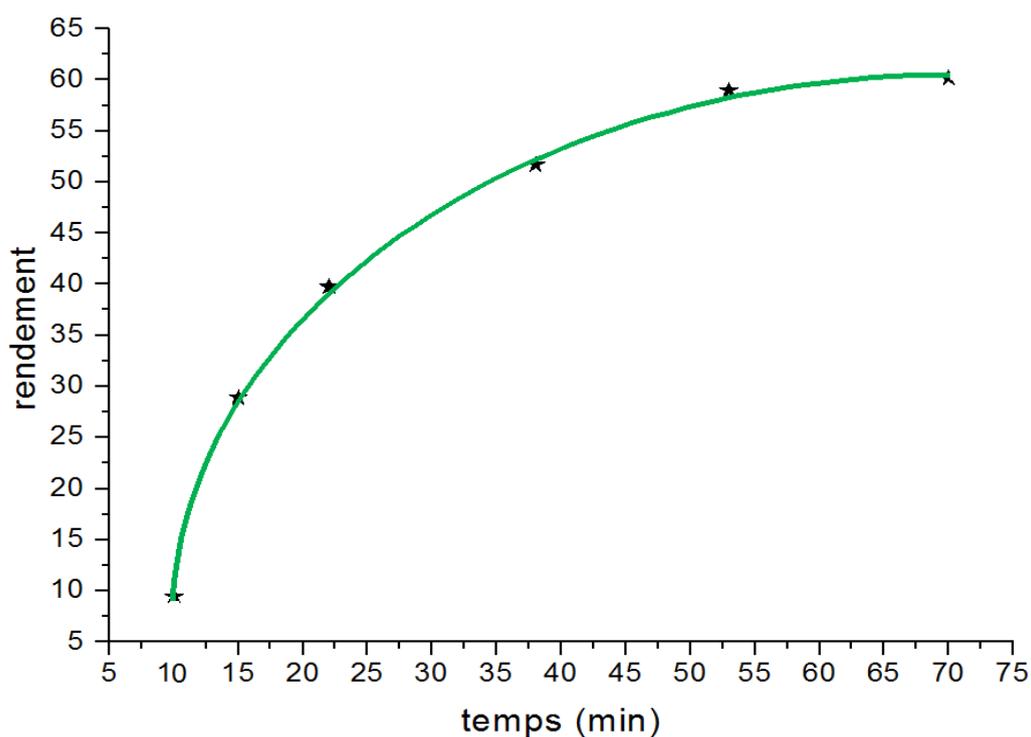


Figure IV.9 : Pourcentage d'adsorption du ph-Parabène.

Le graphe de la figure IV.10 représente le rendement calculé de notre argile par rapport au ph-parabène. Le rendement d'adsorption est caractériser par trois zones, la première zone représente les premier temps de contact avec le contaminant ou le maximum de contaminant est pénétré à la surface de l'argile, les temps intermédiaires signalé entre 30 et 45 minutes qui définit le contact avec les couches internes de surface de notre argile. Les temps restants après 45 minutes représentent les temps finis dite aussi les derniers temps qui sont caractérisé par la saturation des pores d'argile. Cette saturation explique la limite d'adsorption du phényle parabène sur un gramme d'argile.



Conclusion générale

Les industries du textile rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface.

Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption par les argiles naturelles. L'argile naturelle de Maghnia présente la meilleure capacité d'adsorption.

La rétention du contaminant par le support est rapide pendant les premières minutes de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 70 mn, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.

La taille des particules est un paramètre très important ; plus la taille est fine l'adsorption devient plus importante.

Les tests d'adsorption d'UV-Visible sur l'argile montre que le phenyl parabène est pénétré dans les sites de notre argile.

L'argile en poudre à montrer que le polluant phenyl parabène est facilement adsorbé sur sa surface. Ceci est bien justifié d'après les courbe d'analyse UV-Visible.

D'après les courbes cinétiques d'adsorption du contaminant, on caractérise trois régions essentielles la première région présente une efficacité au premiers temps ou la totalité de l'adsorbat a été pénétré, elle affaiblie puis elle devienne plus stable après 70 min.

Les résultats d'adsorption de notre argile sont en accord avec la théorie d'adsorption, le rendement expérimentale reste comparable que celui de la théorie. Ce dernier est considéré comme étant un cas idéal de phénomène d'adsorption.

En conclusion, l'argile naturelle ou bentonite de Maghnia est un bon adsorbant des polluants dans les conditions expérimentales de ce travail.

ملخص في الجزائر، تستغل العديد من المناجم الطين صناعيا، في الغرب نجد بنتونيت مغنية، تتميز الطين بقدرة ادمصاص عالية، تبادل ايوني، التضخم و كذلك الخصائص الريولوجية المميزة يتم استخدامها في مجالات مختلفة (السيراميك، الرسم، والصيدلة،، الخ) في المرحلة الاولى يرتكز عملنا على دراسة فهرسية تتضمن البنية والخصائص الكيميائية للطين و التنظيم الهيكلي و المورفولوجي للمواد الطينية، هذه الدراسة تهدف لتعريف وتحديد خصائص معادن من مناجم جزائرية لمعرفة العائلة التي ينتمي اليها الطين، والادمصاص هو تقنية اقتصادية وسهلة التنفيذ، يستخدم على نطاق واسع في ازالة الملوثات من المحاليل المائية و في الخطوة الثانية، تطبيق هذه المعادن الطينية في ادمصاص الملوثات في الوسط المائي لمعرفة قدرة ادمصاص لديها وتحقق كفاءتها، يختص هذا العمل بادمصاص الملوثات فنيل بارابن على الطين

مفاتيح

فنيل بارابن، طين، بنتونيت، ملوثات، ادمصاص، خصائص.

Abstract: In Algeria, several deposits of clay are used industrially in the West, bentonites Maghnia. Clays are characterized by a high capacity of adsorption, ion exchange and swelling as well as rheological properties. They are used in different areas (ceramics, painting, pharmacy...). However, for technical applications, clays should be subject to a suitably adapted to the requirements of their use.

In the first step, our work was concentrated on the structure and chemical property of the organization and clay textural and morphological properties of clay materials. This study set a goal the characterization would take him from Algerian fields to know to which family belongs these clays, l'adsorption is a technical and economic, easy to put in hand. It is largely used in the elimination of polluted aquatic solutions.

A second step, the application of these clay minerals in the adsorption of pollutants in aqueous medium to know their adsorption capacities and realize their efficiencies. This work concerns adsorption of pollutions phenylparaben in the clays.

Key words:

Clay, bentonites, Pollutions, Phenylparaben, Adsorption, Characterization.

Résumé : En Algérie, plusieurs gisements d'argile sont exploités industriellement, à l'Ouest, les bentonites de Maghnia. Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles sont employées dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, ... etc.). Cependant pour des applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Dans la première étape, notre travail a été concentré sur l'étude bibliographique des minéralogies, structure et propriétés chimiques des argiles et l'organisation texturale et morphologiques des matériaux argileux, Cette étude fixé comme but la caractérisation des minerais provenant des gisements algérien pour savoir à quelle famille appartient ces argiles. L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'élimination des polluants à partir des solutions aqueuses.

La seconde étape, basée sur l'application de ces matériaux argileux dans l'adsorption des micropolluants en milieu aqueux pour connaître leurs capacités d'adsorption et rendre compte de leurs efficacités. Ce travail concerne l'adsorption de polluants phénylparabène sur des argiles.

Mots clés :

Argile, bentonites, polluants, Adsorption, Phenylparaben , Caractérisation.