

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF**  
**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

## **MEMOIRE**

**Présenté par**

**AMAMRA SAMRA**

**En vue de l'obtention du diplôme de**

## **MAGISTER**

**Option : Génie des procédés pharmaceutiques**

**Thème**

***Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes  
d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des  
structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules.***

Soutenu le : 06/07/2009

Devant le jury :

Président :	M. Boutahala	professeur	U.F.A. Sétif
Rapporteur :	B. Djellouli	professeur	U.F.A. Sétif
Examineurs :	A. Maiza	Maître de conférence	U.F.A. Sétif
	M. El-kolli	Maître de conférence	U.F.A. Sétif



## *Remerciements*

*Je tiens d'abord à remercier bien sincèrement mon directeur de recherche, le Professeur DJELLOULI Brahim, pour ses conseils, ses encouragements, sa compréhension et sa disponibilité.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur BOUTAHALA Mokhar pour sa disponibilité, ses orientations et pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être examinateur et de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie profondément Monsieur le Dr.A. MAIZA et le Dr. M. EL-KOLLI d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie avec une grande gratitude Monsieur H. DERAFA, Monsieur A. BRITAH et Monsieur S. BERKHIERI de l'école militaire polytechnique pour son aide.*

*Je n'oublie pas dans mes remerciements ma famille et mes amies pour leurs encouragements et toute l'équipe du laboratoire.*

# Sommaire

*Liste des figures*

*Liste des Tableaux*

**Introduction générale**

**Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<i>I-1- Anti-inflammatoires</i> .....	01
<i>I-1-a- Anti-inflammatoires stéroïdiens AIS</i> .....	02
<i>a-1- Généralité</i> .....	02
<i>a-2- Mécanisme d'action des AIS</i> .....	03
<i>I-1-b- Anti-inflammatoires non stéroïdiens AINS</i> .....	03
<i>b-1- Généralité</i> .....	03
<i>b-2- Les effets des anti-inflammatoires non stéroïdiens</i> .....	03
<i>b-3- Les principaux AINS</i> .....	04
<i>b-4- Mécanisme d'action des anti –inflammatoires non stéroïdiens</i> .....	04
<i>I-1-c-Diclofénac de Sodium</i> .....	05
<i>I-1-d-Effets indésirables communs des anti-inflammatoires</i> .....	07
<i>I-2-Argiles</i> .....	08
<i>I-2-a- Argiles anioniques</i> .....	08
<i>a- 1- Généralité</i> .....	08
<i>a- 2- Structure générale des hydroxydes doubles lamellaires HDLs</i> .....	08
<i>a-3- Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires</i> .....	09
<i>a-4 -Méthodes de synthèses des (HDLs)</i> .....	10
<i>I-2-b-Argiles cationiques</i> .....	12

<i>b-1- Généralité</i> .....	12
<i>b-2- Classification des argiles cationiques</i> .....	12
<i>b-3- Montmorillonite</i> .....	13
<i>Donnés géométriques</i> .....	13
<i>Propriétés caractéristiques de la montmorillonite</i> .....	14
<i>I-2-c-Applications des argiles dans le domaine pharmaceutique</i> .....	15
<i>Références du chapitre I</i>	

### **But de travail**

## **Chapitre II Synthèse et caractérisations physico-chimiques des hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-CO<sub>3</sub>) et la montmorillonite sodique (Mont-Na)**

<i>II-1- Protocole de synthèse des LDHs</i> .....	18
<i>II-2- Protocole de synthèse de montmorillonite sodique</i> .....	18
<i>II -3 -Les techniques de caractérisation</i> .....	21
<i>II-3-1-Microscope électronique à balayage MEB</i> .....	21
<i>II-3-2- Diffraction des rayons X</i> .....	21
<i>II-3- 3- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i> .....	22
<i>II-3-4-Analyse thermogravimétrie ATG</i> .....	22
<i>II-3 -5- Mesure texturales</i> .....	22
<i>II-4-Résultats et discussions</i> .....	26
<i>Références du chapitre II</i>	

## **Chapitre III- Etude d'adsorption et de libération du diclofénac de sodium**

<i>III-1- Spectrophotométrie UV visible</i> .....	45
<i>III-2- Détermination du point isoélectrique des argiles</i> .....	47
<i>III-3-Préparation des solutions étalons</i> .....	49

<i>III-4-Protocole d'adsorption du diclofénac de sodium sur les argiles .....</i>	<i>49</i>
<i>III-4-1-l'effet de <math>pH_{initial}</math> sur l'adsorption .....</i>	<i>50</i>
<i>III-4-2-l'effet de la masse sur l'adsorption .....</i>	<i>50</i>
<i>III-4-3-Cinétique d'adsorption.....</i>	<i>50</i>
<i>III-4-4-Effet de la température .....</i>	<i>58</i>
<i>III-4-5-Isotherme d'adsorption .....</i>	<i>58</i>
<i>III-5-Résultats et discussion .....</i>	<i>61</i>

*Références du chapitre III*

### **Conclusion générale**

**Annexe A**

**Annexe B**

## *Liste des Tableaux*

*Tableau (I-1):* Propriétés physico-chimiques de diclofénac de sodium.

*Tableau (II-1):* Composition chimique des argiles de Maghnia.

*Tableau (II-2):* Analyses élémentaires des hydrotalcites avant et après la calcination.

*Tableau (II-3):* Analyses élémentaires de Montmorillonite sodique.

*Tableau (II-4):* Distances intralamellaires de la phase Mg<sub>3</sub>-Al non calcinée et calcinée.

*Tableau (II-5):* Distances intralamellaires de la phase Mg<sub>2</sub>-Al non calcinée et calcinée.

*Tableau (II-6):* Distances intralamellaires de la phase montmorillonite sodique.

*Tableau (II-7):* Distances intralamellaires et le nombre des feuillets des phases Mg<sub>3</sub>-Al, Mg<sub>2</sub>-Al non calcinée et la montmorillonite sodique.

*Tableau (II-8):* Résultats expérimentaux des pertes de masse des HDLs.

*Tableau (II-9):* Résultats expérimentaux des pertes de masse de la montmorillonite de sodium.

*Tableau (II-10):* Données expérimentales des études texturales des échantillons.

*Tableau (II-11):* Données expérimentales de la méthode Fractale des échantillons.

*Tableau (III-1):* Les constantes de modèle de pseudo-second ordre linéaire de la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium.

*Tableau (III-2):* Les constantes de modèle de pseudo - second ordre et pseudo-premier ordre non linéaire de la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium.

*Tableau (III-3):* Valeurs expérimentales de K<sub>2</sub> et de E<sub>a</sub>.

*Tableau (III-4):* Constantes de modèle de Langmuir, de Freundlich, de Sips et de Langmuir-Freundlich généralisé.

*Tableau (III-5):* Constantes de modélisation de la cinétique de libération.

*Tableau (B-1):* Données expérimentales du point isoélectrique des argiles.

*Tableau (B-2):* Données expérimentales des courbes d'étalonnages.

*Tableau (B-3):* Données expérimentales des courbes d'étalonnages.

*Tableau (B-4):* Données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites.

*Tableau (B-5):* Données expérimentales du l'effet de masse sur l'adsorption du diclofénac-Na sur le Mg<sub>3</sub>-A calciné et non calciné.

*Tableau (B-6):* Données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption du diclofénac-Na sur le Mg<sub>2</sub>-Al calciné et non calciné

*Tableau (B-7):* Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à T=25°C.

*Tableau (B-8):* Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à T=30°C.

*Tableau (B-9):* Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à T=40°C.

*Tableau (B-10):* Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à T=60°C.

*Tableau (B-11):* Données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du diclofénac-Na sur le Mg/Al=3 calciné.

*Tableau (B-12):* Données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du diclofénac-Na sur le Mg/Al=2 calciné.

*Tableau (B-13):* Données expérimentales de la cinétique de libération du diclofénac-Na à pH=7.

*Tableau (B-14):* Données expérimentales de la cinétique de libération du diclofénac-Na à pH=4.

## *Liste des figures*

*Figure (I-1):* Synthèse des prostanoïdes et substances apparentées, dérivées de l'acide arachidonique.

*Figure (I-2):* La structure chimique de diclofénac.

*Figure (I-3):* Structure des (HDLs).

*Figure (I-4):* Principe de la reconstruction.

*Figure (I-5):* Feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999)].

*Figure (II-1):* Protocole de synthèse de l'hydrotalcite.

*Figure (II-2):* Protocole de synthèse de la montmorillonite sodique.

*Figure (II-3):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 non calciné.

*Figure (II-4):* La forme Gaussienne de pic (003) pour la phase Mg/Al=3.

*Figure (II-5):* Diagramme de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 calciné.

*Figure (II-6):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 (A) non calciné, (B) calciné.

*Figure (II-7):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 non calciné.

*Figure (II-8):* La forme Gaussienne de pic (003) pour la phase Mg/Al=2.

*Figure (II-9):* Diagramme de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 calciné.

*Figure (II-10):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 (A) non calciné, (B) calciné.

*Figure (II-11):* Diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite de sodium.

*Figure (II-12):* la forme Gaussienne de pic (001) pour la montmorillonite de sodium.

*Figure (II-13):* Spectres infrarouges de la phase Mg<sub>3</sub>-Al-CO<sub>3</sub> (A) non calcinée, (B) calcinée.

*Figure (II-14):* Spectres infrarouges de la phase Mg<sub>2</sub>-Al-CO<sub>3</sub> (D) non calcinée, (C) calcinée.

*Figure (II-15):* Spectre infrarouge de la montmorillonite sodique.

*Figure (II-16):* Thermogrammes des phases Mg<sub>3</sub>-Al -CO<sub>3</sub> avant et après la calcination.

*Figure (II-17):* Thermogrammes des phases Mg<sub>2</sub>-Al -CO<sub>3</sub> avant et après la calcination.

*Figure (II-18):* ATG et DTG de la phase  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$  non calcinée.

*Figure (II-19):* ATG et DTG de la phase  $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  non calcinée.

*Figure (II-20):* ATG et DTG de la montmorillonite de sodium.

*Figure (II-21):* Isotherme d'adsorption et désorption de  $\text{N}_2$  sur la phase  $\text{Mg/Al=3}$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-22):* Isotherme d'adsorption et désorption de  $\text{N}_2$  sur la phase  $\text{Mg/Al=2}$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-23):* Isotherme d'adsorption et désorption de  $\text{N}_2$  sur la montmorillonite de sodium.

*Figure (II-24):* Méthode BET pour la phase  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-25):* Méthode BET pour la phase  $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-26):* Méthode BET pour la montmorillonite de sodium.

*Figure (II-27):* Méthode t-plot pour la phase  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-28):* Méthode t-plot pour la phase  $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  calcinée et non calcinée.

*Figure (II-29):* Méthode t-plot pour la montmorillonite sodique.

*Figure (II-30):* Méthode Fractale pour la phase  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$  non calcinée.

*Figure (II-31):* Méthode Fractale pour la phase  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$  calcinée.

*Figure (II-32):* Méthode Fractale pour la phase  $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  non calcinée.

*Figure (II-33):* Méthode Fractale pour la phase  $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  calcinée.

*Figure (II-34):* Méthode Fractale pour la montmorillonite-Na.

*Figure (III-1):* Transitions électroniques.

*Figure (III-2):* Détermination des points isoélectriques.

*Figure (III-3):* Effet du pH sur l'adsorption du diclofénac-Na sur les phases calcinées : (A)  $\text{Mg}_3\text{-Al-CO}_3$ , (B)  $\text{-Mg}_2\text{-Al-CO}_3$  à ( $m=100$  mg,  $t=24$  h,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ,  $V=50$  ml).

*Figure (III-4):* Effet de la masse de  $\text{Mg-Al-CO}_3$  calciné et non calciné sur l'adsorption du diclofénac-Na : A ( $\text{Mg/Al=3}$ ), B ( $\text{Mg/Al=2}$ ) à ( $\text{pHi}=7$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=24\text{h}$ ,  $V=50$  ml,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ).

*Figure (III-5):* Capacité d'adsorption du diclofénac-Na sur  $\text{Mg-Al}$  calciné : A ( $\text{Mg/Al=3}$ ), B ( $\text{Mg/Al=2}$ ) à ( $\text{pHi}=7$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=24$  h,  $V=50$  ml,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ).

*Figure (III-6):* Cinétique d'adsorption du diclofénac -Na sur Mg-Al calciné : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à (m=100 mg, T=25°C, C<sub>i</sub>=10<sup>-4</sup>M, pHi=7, V=50 ml).

*Figure (III-7) :* Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du diclofénac -Na : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à (m=100 mg, C<sub>i</sub>=10<sup>-4</sup>M, pHi=7, V=50 ml).

*Figure (III-8):* Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=25°C.

*Figure (III-9):* Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=30°C.

*Figure (III-10):* Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=40°C.

*Figure (III-11):* Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=60°C.

*Figure (III-12):* Modèle de pseudo-premier ordre non linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-13):* Modèle de pseudo-second ordre non linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (II-14):* Détermination graphique de l'énergie d'activation : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-15):* Isotherme d'adsorption du diclofénac-Na sur: (A) Mg/Al=3 calciné, (B) Mg/Al=2 calciné.

*Figure (III-16):* Transformation linéaire de l'isotherme de Langmuir pour les phases : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-17):* Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les phases : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-18):* Forme non linéaire de l'isotherme de Sips pour les phases : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-19):* Forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich général pour les phases : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

*Figure (III-20):* Spectres infrarouges des phases: diclofénac, Mg/Al=3 calcinés et non calciné, DIC-Mg-Al.

*Figure (III-21):* Spectres infrarouges des phases: diclofénac, Mg/Al=2 calcinés et non calciné, DIC-Mg-Al.

*Figure (III-22):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=3 non calciné et intercalé.

*Figure (III-23):* Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 non calciné et intercalé.

*Figure (III-24):* Cinétique de libération du diclofénac : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 (pH=7, m=100 mg, T=37°C, V=50 ml).

*Figure (III-25):* Cinétique de libération du diclofénac : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 (pH=4, m=100 mg, T=37°C, V=50 ml).

*But de travail*

Le but de ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux capables de piéger et de libérer des substances biologiquement actives telle que les vitamines, les protéines, les acides aminés, les bactéries, les enzymes, les nucléosides et les médicaments.

Récemment beaucoup de travaux scientifiques ont été exploités dans le domaine des biomatériaux hybrides, notre choix est porté sur les hydroxydes doubles lamellaires de type *Mg/Al* dont le rapport varie de deux à trois (*HT-CO<sub>3</sub>*) et la montmorillonite sodique (*Mont-Na*), Nous allons continuer à approfondir cette étude en s'intéressant à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des anti-inflammatoires « diclofénac de sodium » (*DIC-Na*).

Le processus de la libération dans les solutions biologiques tel que le milieu gastro-intestinal artificiel fera l'objet aussi de ce chapitre, la technique principale dans ce travail est la spectroscopie UV visible.

### *I-1- Introduction générale*

Les anti-inflammatoires non stéroïdien (*AINS*) représentent une des classes thérapeutiques parmi les plus utilisées dans le monde du fait de leurs propriétés anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique. Ils sont utilisés pour le traitement des maladies aiguës et chroniques, environ 20% des personnes âgées de plus de 65 ans sont généralement traités par ces médicaments et ils sont prescrits ainsi à 20% des patients hospitalisés.

Ces médicaments sont efficaces pour le traitement des symptômes de l'arthrite rhumatoïde et l'arthrose, leurs utilisations sont limitées en raison de leurs effets indésirables qui influent sur le système gastro-intestinal et le système nerveux central. <sup>[1]</sup>

Parmi les médicaments anti-inflammatoires les plus utilisés, le diclofénac de sodium (principe actif de Voltarène) qui est un inhibiteur puissant de la *Cyclo-Oxygénase*. Il est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique, l'arthrose ainsi que dans le traitement des douleurs aiguës musculo-squelettiques. Il

est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales <sup>[2]</sup>. Mais, comme tous les *AINS*, il provoque des effets secondaires dus à son acidité.

Les différents composés minéraux (les hydroxydes doubles lamellaires *HDLs*, le kaolin et la montmorillonite) en raison de leurs biocompatibilité, de leurs toxicité (faible ou nulle) et de leurs grande capacité d'échange sont actuellement appliqués en médecine et en pharmacie comme anti-acides, adsorbants des toxines, pansements gastriques et excipients dans les formulations pharmaceutiques pour éviter les propriétés indésirables de certains médicaments (anti-inflammatoires, anti-dépresseurs, anti-cancéreux, etc.) tels que la mauvaise odeur, le goût, la volatilité, la décomposition et la faible solubilité, etc. Ce dernier paramètre et très important car la solubilité des médicaments joue un rôle clé dans la libération, l'adsorption et la biodisponibilité <sup>[3]</sup>. L'idée est l'encapsulation des médicaments dans l'espace interlamellaire des argiles par les différentes méthodes telles que la reconstruction, la coprécipitation directe et la méthode d'échange d'ions, cela facilite leurs administrations, minimiser les effets secondaires et augmenter leur activité thérapeutique par l'obtention d'un effet prolongé et contrôlé.

L'objectif de ce présent travail consiste à l'encapsulation du diclofénac de sodium dans deux types d'argiles gonflantes (argiles anioniques,  $Mg-Al-CO_3$  dont les rapports molaires sont 2 et 3 et argile cationique la montmorillonite sodique) par la méthode de reconstruction et la méthode d'échange d'ion, pour minimiser leurs effets nocifs sur le tractus gastro-intestinal et augmenter leur efficacité thérapeutique, et puis étudier la désintercalation ou la libération dans un milieu gastro-intestinal.

Pour cette étude, notre mémoire comportera les parties suivantes :

Après l'introduction générale, dans le premier chapitre, nous présenterons la partie bibliographique sur les anti-inflammatoires et les différents types d'argiles.

Dans le deuxième chapitre, nous discuterons la synthèse et la caractérisation des supports argileux par différentes techniques (*MEB, DRX, FIRT, ATG, ATD et BET*).

Dans le troisième chapitre nous présenterons le mécanisme d'encapsulation du diclofénac de sodium par la méthode de reconstruction et la méthode d'échange ionique. Puis, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

Les médicaments sont souvent regroupés en fonction de l'effet biologique qu'ils exercent et c'est ainsi qu'on parle par exemple d'analgésiques, d'anti-psychotiques, d'anti-hypertenseurs, d'anti-asthmatiques, d'antibiotiques et d'anti-inflammatoires, etc.

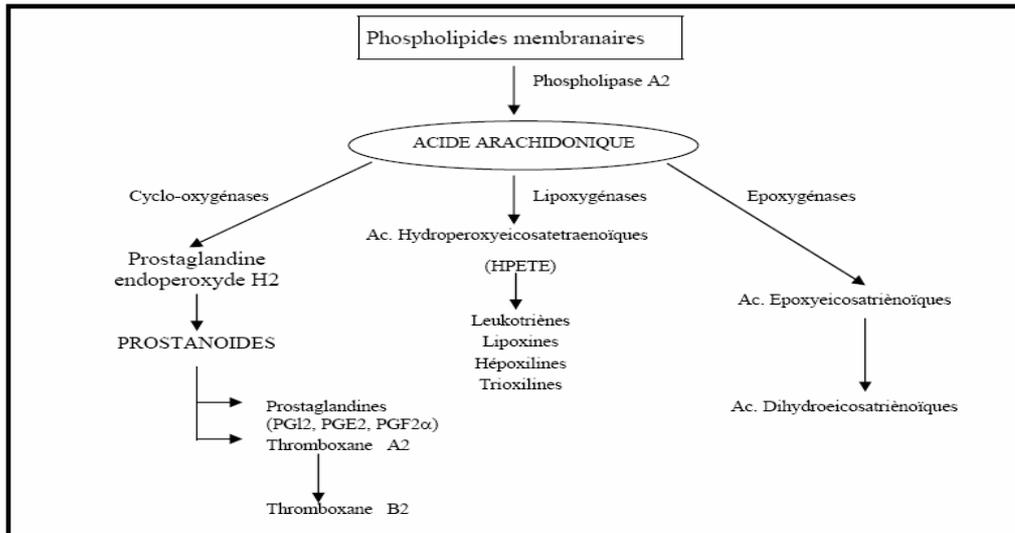
Dans cette mise au point bibliographique, nous présentons les anti-inflammatoires qui font par la suite l'objet de notre travail, les matériaux argileux et leurs interactions.

### **I-1- Anti-inflammatoires**

Les anti-inflammatoires sont des médicaments qui antagonisent les processus inflammatoires <sup>[4]</sup>, c'est à dire les substances chimiques luttant contre les phénomènes inflammatoires généraux ou secondaires [sont des réactions systématiques qui se développent à distance « chroniques » et locaux ou primaires (aiguës)] d'origine diverses (infections, brûlures, irritations, troubles métaboliques, etc.) par inhibition de la *Cyclo-oxygénase* (COX), en particulier la COX-2. <sup>[5,6]</sup>

Les prostanoides sont des produits de la voie de l'acide arachidonique (AA) ( $CH_3 - (CH_2)_4 - (CH \approx CH - CH_2)_4 - (CH_2)_2 - COOH$ ), mise en route lors de l'activation de la *phospholipase A2* qui transforme certains phospholipides membranaires en AA. Ce dernier est le substrat de la *cyclo-oxygénase* pour former les prostanoides qui serviront de base à la synthèse des prostaglandines et du *thromboxane A2*. L'acide arachidonique peut aussi (en fonction du type cellulaire considéré) être métabolisé par les *lipoxygénases* et les *époxygénases*. Il existe deux isoformes de *cyclo-oxygénases* (COX): la *cyclo-oxygénase 1* qui est constitutive dans les tissus et la *cyclo-oxygénase 2* qui est induite par les phénomènes inflammatoires. Dans la *figure (I-1)* nous avons donné la synthèse des prostanoides.

On distingue généralement deux catégories d'anti-inflammatoires : les uns sont hormonaux (les anti-inflammatoires stéroïdiens AIS) et les autres ne sont pas (les anti-inflammatoires non stéroïdiens AINS).



**Figure (I-1) : Synthèse des prostanoides et substances apparentées, dérivées de l'acide arachidonique.**

### **I-1-a- Anti-inflammatoires stéroïdiens AIS**

#### **a-1- Généralité**

Les anti-inflammatoires stéroïdiens sont des dérivés des hormones stéroïdiennes de la corticosurrénale, principalement les *glucocorticoïdes* [cortisol (hydrocortisone) et la cortisone] qui sont biosynthétisés à partir du cholestérol et employés dans le domaine médical pour leurs propriétés :

- ❖ Antiallergiques (asthme, oedème, choc anaphylactique).
- ❖ Hématologie (leucémie).
- ❖ Dermatologie (dermatose non virale, prurit).
- ❖ Ophtalmologie (uvéïtes, kératites).
- ❖ Immunosuppressives (greffes d'organes).
- ❖ Anti-inflammatoires (rhumatismes, polyarthrites rhumatoïdes, rhumatisme articulaire aiguë).

Mais ils sont contre indiqués dans les cas suivants :

- ❖ Ulcère gastro-doudéal, psychoses sévères.
- ❖ Cirrhose hépatique, diabète grave (insulino-dépendant).

- ❖ Insuffisance rénale, grossesse (3 premiers mois). [4,7]

### **a-2- Mécanisme d'action des AIS**

Les anti-inflammatoires stéroïdiens agissent en inhibant la réaction inflammatoire par l'inactivation de la *phospholipase* membranaire, ils empêchent la libération de l'*acide arachidonique* précurseur des *prostaglandines* et ils induisent la formation d'une protéine appelée *lipocortine* qui se fixe sur la *phospholipase* et la rend inactive. [8]

## **I-1-b- Anti-inflammatoires non stéroïdiens AINS**

### **b-1- Généralité**

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des médicaments largement utilisés, ont des effets analgésiques, antipyrétiques et à hautes doses des effets anti-inflammatoires, certains *AINS* (aspirine, paracétamol, ibuprofène) sont fréquemment achetés pour l'automédication des maux de tête, de dents et de divers troubles musculosquelettiques, etc. Ils ne sont pas efficaces dans le traitement des douleurs viscérales (colique rénale, infarctus du myocarde, abdomen aigue) qui nécessitent des analgésiques opioïdes. Par contre ils sont efficaces dans certains types de douleurs sévères (le cancer des os). L'aspirine présente par ailleurs une importante activité antiplaquettaire. [8]

### **b-2- Les effets des anti-inflammatoires non stéroïdiens**

*1-Effet analgésique:* L'action analgésique des *AINS* s'exerce à la fois au niveau périphérique et au niveau central, mais l'effet périphérique prédomine, leur effet analgésique est habituellement associé à leur effet anti-inflammatoire et résulte de l'inhibition de la synthèse des prostaglandines dans les tissus inflammés. [8]

*2-Effet antipyrétique:* Qui est susceptible d'abaisser la température jusqu'à des valeurs proches de la normale en cas de fièvre. [5]

*3-Effet anti-inflammatoire:* Le rôle des prostaglandines dans l'inflammation est de produire une vasodilatation et d'augmenter la perméabilité vasculaire. L'effet anti-inflammatoire relativement modeste des *AINS* donnés à la plupart des patients présentant une arthrite rhumatoïde, soulage par fois la douleur, la raideur et le gonflement, mais ne modifie pas la cause de la maladie. [8]

**b-3- Les principaux AINS**

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens *AINS* comprennent:

*1-les dérivés salicylés:* sont généralement des analgésiques et des antipyrétiques utilisés pour traiter les maladies rhumatismales, exemple :

*Aspirine (acide acétylsalicylique):* est l'un des médicaments les plus fréquemment employé dans les douleurs d'origines diverses. [2]

*Aspégic (l'acétyl salicylique de lysine):* est utilisé comme antipyrétique et antalgique. [2]

*2- les dérivés de l'acide propionique et de l'acide butyrique:* Cette classe d'anti-inflammatoire a une efficacité probablement moindre que les autres médicaments anti-inflammatoires, mais sa tolérance est meilleure, dans ce type on trouve: Ibuprofène (BRUFEN, FENALGIC), Naproxen (APRAMAX, NAPROXYNE), Kétoprofène (PROFENID) et Fénoprofène (NALGESIC). [9]

*3- les dérivés de l'acide anthranilique ou fénamates:* Classe d'*AINS* peu différente des précédentes, donnant plutôt davantage d'incidents et d'accidents digestifs, le diclofénac (VOLTARENE) étant l'un des *AINS* les plus vendus en France, l'acide méfénamique (PONSTYL) et l'acide niflumique (NIFLURIL). [9]

**4- Les autres AINS**

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

*Oxicams :* piroxicam, tonoxicam, méloxicam. [9]

**b-4- Mécanisme d'action des anti-inflammatoires non stéroïdiens**

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (*AINS*) sont largement utilisés dans le traitement de la polyarthrite rhumatoïde, l'arthrose et la douleur (douleur dentaire, douleur post-opératoire, etc.). Le mécanisme d'action des *AINS* est l'inhibition de la *cyclooxygénase* (COX), enzyme clé de la biosynthèse de la prostaglandine. Cette enzyme a été conclue à l'existence de deux isoformes, la COX-1 et COX-2. La COX-1 est constitutivement exprimées dans les cellules normales (les plaquettes, le tractus gastro-intestinal, reins, etc.). Alors que la COX-2 est spécifiquement exprimée dans les cellules inflammatoires et implique des

réponses inflammatoires aiguës et chroniques (Hla et Nelson, 1992; Seibert, et al. 1994). On pense que les AINS traditionnels inhibent à la fois la COX-1 et la COX-2 et l'inhibition de la COX-1 provoque des effets indésirables sur le tractus gastro-intestinal. <sup>[10,11]</sup>

### *I-1-c-Diclofénac de Sodium*

Le diclofénac est un dérivé de l'acide anilino-phénylacétique  $C_{14}H_{11}NO_2$  <sup>[4]</sup>. C'est un puissant inhibiteur de cyclo-oxygénase ayant des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et anti-pyrétiques. La puissance inhibitrice du diclofénac vis à vis de la cyclo-oxygénase est supérieure à celle du naproxéne. Il est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique et l'arthrose, ainsi que dans le traitement des douleurs aiguës musculo-squelettiques <sup>[2]</sup>, il est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales et utilisé comme analgésique. <sup>[12, 13]</sup>

Le diclofénac est contre indiqué dans l'ulcère gastrique et chez les sujets allergiques sensibilisés par l'aspirine ou d'autres inhibiteurs de la prostaglandine synthase. <sup>[4]</sup>

Les principales propriétés *pharmacologiques* du diclofénac de sodium (voltarène « comprimés, suppositoires, produits injectables ») sont :

#### ***Absorption***

Le diclofénac comprimé est rapidement et totalement absorbé, les concentrations plasmatiques maximales sont atteintes environ 2 heures après administration et se situent autour de 1.5 mg/l pour un comprimé à 50 mg et 0.8 mg/l pour un comprimé à 25 mg. L'aire sous la courbe des concentrations plasmatiques en fonction du temps est approximativement le double de celle obtenue après une dose équivalente administrée par voie intraveineuse, ceci étant dû à un effet de premier passage, pour les suppositoires à 100 mg le pic de concentration est atteint au bout de 30 min.

#### ***Distribution***

La liaison aux protéines plasmatiques est de 99.7% de diclofénac et les concentrations de substance active sont élevées dans le liquide synovial que le plasma et restent pendant une période de 12 heures. Le diclofénac n'est pas détectable dans le lait maternel.

### Métabolisme et excrétion

Le métabolisme du diclofénac comprend une conjugaison directe du médicament inchargé, ou une oxydation sur la position 3' ou 4' du noyau dichloro-phényl, ou alternativement en position 5 du noyau phényl rattaché au radical acide acétique.

Un métabolite principal chez l'homme est le composé 4'-hydroxydiclofénac. La quantité excrétée dans l'urine est d'environ 20 à 30 % de la dose. Trois autres métabolites constituent chacun 10 à 20 % de la dose excrétée dans l'urine et de faibles quantités de la dose excrétée dans la bile. Les conjugués du diclofénac se retrouvent dans la proportion de 5 à 10 % de la dose dans l'urine et moins de 5 % dans la bile.

environ 90 % d'une dose orale ou intraveineuse sont excrétés dans les premières 96 heures après l'administration .0.7 % de la dose sont excrétés dans l'urine sous forme de diclofénac inchargé et 5 à 10 % sous forme de diclofénac conjugué, 60 % de la dose sont excrétés sous forme de composés hydroxylés conjugués.

La demi-vie d'élimination du médicament inchargé après administration orale se situe autour de 1 h 50 et sa clairance plasmatique est de 263 ml/min.

### Les propriétés physico-chimiques de diclofénac

La structure chimique de diclofénac sodique (sel) est [2- (2,6-dichloroanilino) phényl] acétate  $C_{14}H_{10}N NaO_2$  qui est caractérisée par des faibles propriétés acides (pka environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1 [14], faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther, il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de  $276 \pm 2$  nm. [15,16]

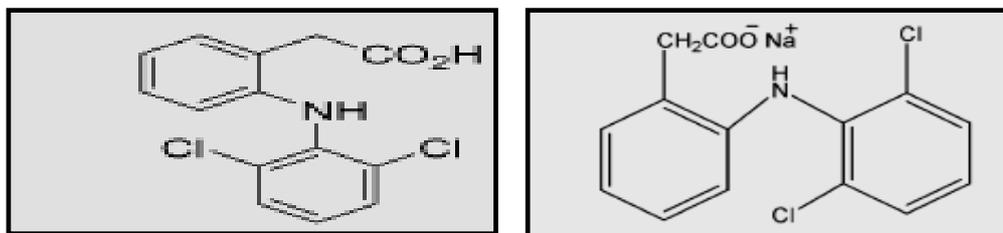


Figure (I-2): La structure chimique du diclofénac.

Tableau (I-1): Propriétés physico-chimiques du diclofénac de sodium.

<i>Propriétés physico-chimiques du diclofénac de sodium</i>	
<i>La formule brute</i>	$C_{14}H_{10}NNaO_2$
<i>La solubilité</i>	peu soluble dans l'eau, dans l'acétone et très soluble dans l'alcool
L'absorption maximale dans UV visible	$276 \pm 2$ nm
T de décomposition	280°C
pKa	4.1

### *I-1-d-Effets indésirables communs des anti-inflammatoires*

Les anti-inflammatoires sont efficaces pour le traitement des symptômes de l'arthrite rhumatoïde et l'arthrose, par addition leurs utilisation est limitée en raison de leurs effets indésirables qui influent sur le tractus gastro-intestinal (*SGI*) (agressivité, ulcère et diminution de la résistance) et le système nerveux central *SNC* (Gennaro, 1990). Ces effets secondaires aussi se traduisent par une diminution de globules blancs et une augmentation de l'aminotransférase [17, 18,19]. Il serait très intéressant de réduire les effets secondaires nocifs de ces médicaments en contrôlant leurs vitesses de libération par leurs encapsulation dans des structures hôtes. Récemment, beaucoup de travaux scientifiques ont montré le bien fondé de l'interaction des anti-inflammatoires et les structures hôtes de type argileux biocompatibles.

## I-2-Argiles

Les argiles sont des composés constitués par des particules fines du sol ayant moins de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre [20,21], il existe deux grandes familles d'argiles selon l'échange ionique : les argiles anioniques et les argiles cationiques. [22]

Dans cette partie nous allons présenter une mise bibliographique sur les propriétés structurales et texturales des argiles cationiques et anioniques.

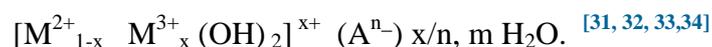
### I-2-a- Argiles anioniques

#### a- 1- Généralité

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (*HDLs*) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, etc. [23,24]. Il faut signaler à ce stade que les premiers travaux sur la préparation, la synthèse et les propriétés texturales de ces matériaux ont été étudiés par Feitknecht en (1942) et Reichle en (1968). [25,26]

#### a- 2- Structure générale des hydroxydes doubles lamellaires *HDLs*

La structure des hydroxydes doubles lamellaires *HDLs* (ou les hydrotalcites *HTs*) est dérivée d'un empilement de feuillets de type Brucite ( $M^{\text{II}}$ ,  $M^{\text{III}}$ )  $(\text{OH})_2$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [27,28,29,30], elle est décrite (Cavani et al. 1991; You et al. 2002) par la formule générale :



Où

$M^{2+}$  : ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , ...),  $M^{3+}$  : ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ...) sont des cations métalliques di et trivalents respectivement [35, 36,37], qui occupent le centre d'octaèdre ( $M^{2+}/M^{3+}$ )  $(\text{OH})_6$  [23]

$A^{n-}$  : c'est l'anion échangeable (O'Hare, 2002) les plus souvent ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

$X$  : c'est le rapport  $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ . [38]

$$X = \frac{1}{(1+R)}$$

$$R = \frac{M^{2+}}{M^{3+}}$$

$R$  : varie généralement entre 1 et 5. [39]

Le  $x$  compris entre 0.2 et 0.4 détermine la capacité d'échange anionique. [32, 37,40].

Par ailleurs, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents génère un excès de la charge positive, l'électroneutralité du système est réalisée par la présence d'anions échangeables  $A^{n-}$  accompagnés des molécules d'eau  $H_2O$  situés dans l'espace inter lamellaire [37,41], la teneur en eau dépend de la température, la pression de vapeur d'eau et la nature des anions présents. Par exemple, les argiles contenant des nitrates ou des carbonates peuvent perdre environ un tiers de leur eau interfoliaire à basse température ( $> 373$  K) [42]. La cohésion structurale est assurée par des liaisons de type ionocovalent au sein des feuillets, alors que les interactions interfoliaires sont plus faibles de type électrostatique (Van Der Waals) ou liaisons hydrogènes. [43]

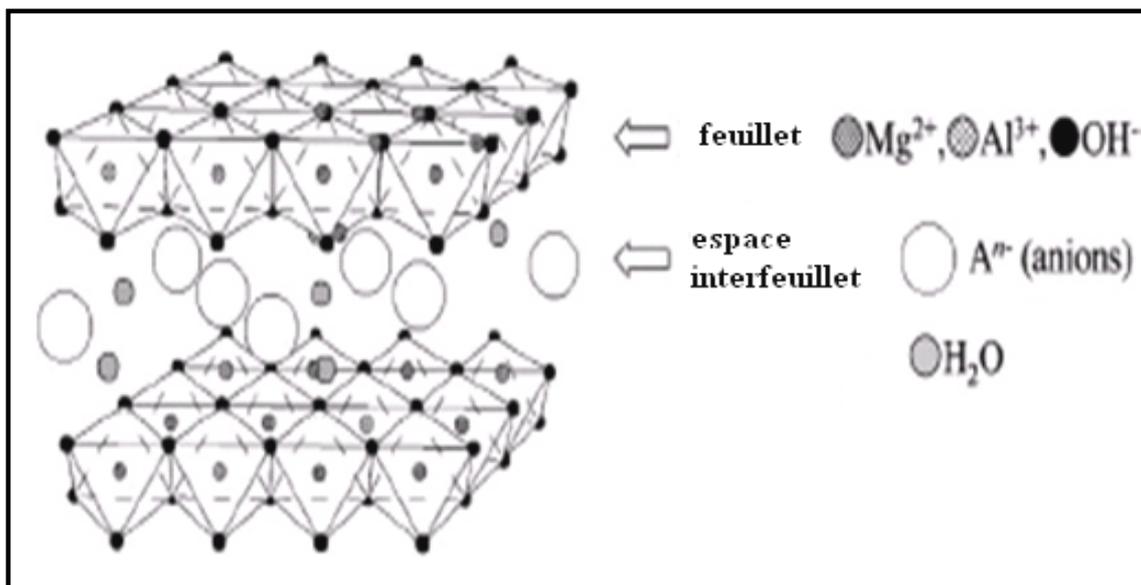


Figure (I-3): Structure des (HDLs). [44]

### a-3- Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Parmi les propriétés essentielles des hydroxydes doubles lamellaires *HDLs*, qui permettent de définir ce type d'argile de façon plus complète:

### 1-Surface spécifique

La surface spécifique des **HDLs** est un paramètre très important, elle est égale 50-80  $m^2/g$  pour les hydrotalcites non calcinés [45]. Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées.

### 2-Capacité d'échange anionique

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en  $(meq/100g)$  [23], elle est comprise généralement entre 200 et 500  $cmol/kg$  (2 à 5  $meq/g$ ) [46,47], et varie en fonction de la valeur du rapport molaire  $x$ .

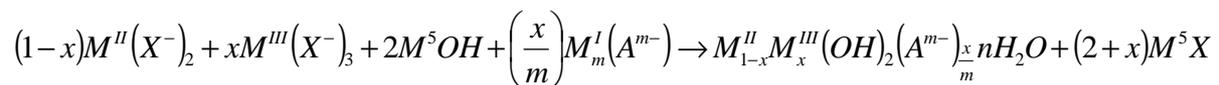
### a-4 -Méthodes de synthèses des (HDLs)

Les différentes méthodes qui ont été principalement utilisées pour la synthèse des **HDLs** sont: la co-précipitation, l'échange anionique et la reconstruction, mais la co-précipitation est la méthode la plus utilisée. [28]

#### 1-Coprecipitation directe

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents dans un rapport fixe par l'ajout d'une espèce basique contenant l'anion intercalé de façon à maintenir le  $pH$  à une valeur constante. Pour avoir une bonne organisation de la phase préparée, l'addition des réactifs doit être lente suivie par un traitement hydrothermique afin de faciliter la cristallisation du produit obtenu.

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



Où:

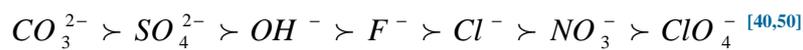
$M^I$  : est le cation monovalent ( $Na^+$ ,  $K^+$ ).

$X$  : est l'anion interlamellaire ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) [48,49]

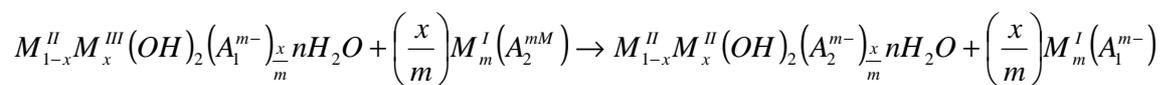
## 2-Echange anionique

Elle consiste à conserver la structure iono-covalente des feuillets, alors que les liaisons plus faibles anions / feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un (HDL) précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, il faut également opérer à l'abri du  $CO_2$  de l'air, pour éviter l'intercalation préférentielle des anions carbonate, bien qu'il est impossible de les enlever par l'échange anionique car ils peuvent être enlevés en chauffant les (HDLs) à plus de  $400^\circ C$ .

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions  $NO_3^-$  pour la matrice est moindre que celles des ions  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$ . Cette affinité diminue en effet dans la série :



La réaction d'échange anionique est:



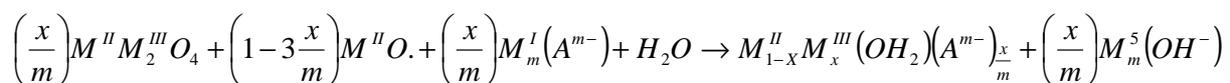
## 3-Reconstruction

Cette dernière méthode est basée sur une calcination des phases (HDL) car elles ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après la calcination et formation d'oxydes mixtes.

Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive de "*l'effet mémoire*" des (HDLs).

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des (HDLs), remis dans une solution contenant l'anion à intercaler se recombinaient pour former une nouvelle phase (HDL). [25, 51]

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



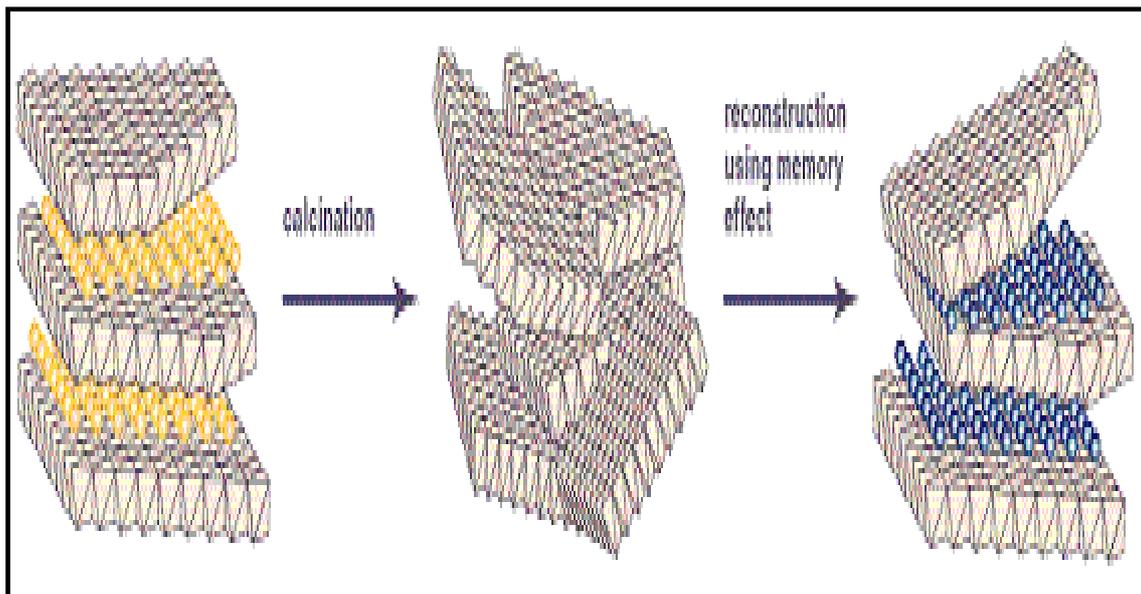


Figure (I-4) : Principe de la reconstruction. <sup>[51]</sup>

## I-2-b-Argiles cationiques

### b-1- Généralité

Ce sont des composés de silicates en feuillets, chaque feuillet est constitué soit d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique accolées, soit de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique, les couches tétraédriques ou octaédriques sont formées respectivement de tétraèdre ou d'octaèdre disposé dans un plan. <sup>[20]</sup>

Le tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre lié à quatre atomes d'oxygènes occupant les sommets, d'autre part dans l'octaèdre un atome trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) est entouré de six atomes d'oxygènes ou de groupement hydroxydes. <sup>[21,52]</sup>

### b-2- Classification des argiles cationiques

La classification est basée sur le nombre de couches octaédriques et tétraédriques et l'épaisseur et la structure du feuillet :

Tétraédrique-Octaédrique (1 : 1) ou *TO* : son épaisseur d'environ  $7 \text{ \AA}$  (*kaolinite*).

Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique et Octaédrique (2 : 1 : 1) ou *TOTO* : son épaisseur d'environ  $14 \text{ \AA}$  (*chlorite*).

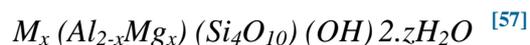
Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique (2 : 1) ou *TOT* : son épaisseur d'environ  $10 \text{ \AA}$  (*montmorillonites*, *hectorites*, *laponite*) [21,53,54], mais nous nous intéresserons plus particulièrement au dernier type *TOT* (*montmorillonites*).

### b-3- Montmorillonite

#### Données géométriques

La montmorillonite découverte pour la première fois en (1847) près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France), elle est formée par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, la cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces assez faibles de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes. [55]

Leur structure a été définie par U.Hofman, K.Endel, D.Wilm [56], et la formule générale (pour la demi-maille) peut s'écrire :



La substitution des ions  $Al^{3+}$  par des ions de valences inférieures comme  $Mg^{2+}$  dans les couches octaédriques génère un déficit dans les charges positives qui sont responsables de 80% de la capacité d'échange cationique (*CEC*), la neutralité électrique sera assurée par des cations compensateurs ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ..... ) [58]

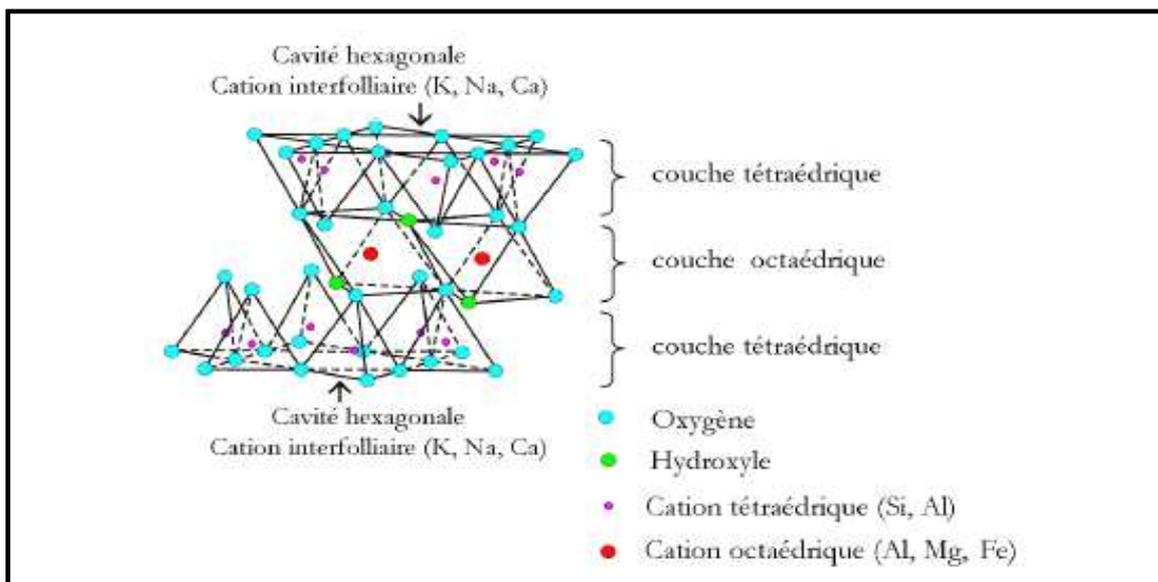


Figure (I- 5) : Feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999). [55]

### *Propriétés caractéristiques de la montmorillonite*

#### *1- surface spécifique*

La surface spécifique des montmorillonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), elle est de l'ordre de 50-150 m<sup>2</sup>/g. [46]

#### *2- capacité d'échange cationique*

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés fondamentales des argiles cationiques, elle est définie comme le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g), 1 meq vaut 96.5 Coulomb. Cette CEC dépendant du pH de la solution, elle est mesurée à pH neutre. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile, après la substitution permet de déterminer la CEC. La deuxième méthode utilisée est basée sur une mesure de colorimétrie. Au moyen d'un spectromètre UV-visible, on mesure la diminution de la concentration en cobalthexamine [THO99] d'une solution dans laquelle on a dispersé la montmorillonite. [55]

La CEC de la montmorillonite est comprise généralement entre 66 et 123 meq / 100g. [59]

#### *3- propriétés de gonflement*

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire sous une pression donnée, cette dernière peut atteindre 100 °A pour certaines montmorillonites sodiques. Les propriétés de gonflement sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires.

Ce phénomène d'écartement des feuillets dépend généralement de la nature des cations compensateurs; plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement est important (Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>), le potassium est un cas spécifique, car

cet ion a une taille proche de la dimension des cavités en surface des feuillets ; il est ainsi cloisonné et par conséquent moins hydratatable et moins facilement échangeable. [53, 60]

### *I-2-c-Applications des argiles dans le domaine pharmaceutique*

#### *i- Argiles cationiques*

Les argiles cationiques sont largement appliquées dans le domaine pharmaceutique à la fois comme principe actif et excipient pour améliorer les propriétés organoleptiques( le goût, l'odeur, la couleur) (Gamiz et al. 1992; Bolger, 1995; Lin et al. 2002; Carretero, 2002, Cornejo et al. 1983; Ferrand and Yvon, 1991; Poensin et al. 2003), et elles sont utilisées comme lubrifiants, émulsifiant, gélifiants et épaississants pour éviter la ségrégation des composantes de l'industrie pharmaceutique en raison de leurs propriétés qui rendent utiles telles que: forte capacité d'adsorption, la surface interne élevée, haute capacité d'échange cationique, inertie chimique faible ou nulle en toxicité et leurs propriétés colloïdales.

Les smectites ont été employés comme stabilisants dans les produits cosmétiques (Elmore, 2003; Ray et Okamoto, 2003). Ils sont également utilisés comme principes actifs contenus dans les produits cosmétiques en raison de leur haute capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines, protecteurs dermatologiques à protéger la peau contre les agents externes et peuvent être appliqués aussi comme un agent anti-inflammatoire. Ils permettent d'améliorer la solubilité dans l'eau et la biodisponibilité des médicaments.

#### *ii-Argiles anioniques*

Les hydrotalcites ont aussi trouvé des applications pharmaceutiques mais malheureusement, ne sont pas largement employés dans la galénique contrairement à l'argile naturelle. Les applications pharmaceutiques des (HDLs) reposent principalement sur la propriété d'échange anionique. En effet, les (HDLs) peuvent intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement telles que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés, ainsi que d'autres biomolécules pharmaceutiquement actifs tels que les anti-inflammatoires (diclofénac, acide salicyliques naproxène, fenbuféne...) qui après l'intercalation et le stockage dans les (HDLs) pourraient être libérés progressivement dans le corps humain (effet prolongé) afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers. [61,62]

*iii- Synthèse bibliographique sur l'adsorption des substances biologiques dans les Argiles cationiques et anioniques et leurs applications pharmaceutiques*

Dans cette partie bibliographique, nous allons faire le point sur les références bibliographiques les plus récentes concernant l'interaction des biomolécules et application des argiles dans la médecine, en effet:

*Choy et al. (1999); Choy et al. (2000)* ont rapporté que les nucléosides mono phosphates et l'ADN peuvent être intercaler dans les *HDLs* par un processus d'échange ionique dont l'objectif principal est de développer la possibilité des applications de *bio-HDL* hybrides entant que gène pour le stockage des informations génétiques. <sup>[63]</sup>

*Valeria et al. (2001)* ont rapporté un nouveau processus pour résoudre les effets indésirables de l'Ibuprofène, ou est un anti-inflammatoire non stéroïdien important utilisé pour traiter la polyarthrite rhumatoïde et l'arthrose. Son utilisation est souvent limitée par la fréquence des effets indésirables touchant l'appareil gastro-intestinal (*GI*) (*Wolfe, 1999*) et le système nerveux central (*Gennaro, 1990*), Ces problèmes pourrait être réduits par une formulation qui contrôle la libération du médicament, l'idée est l'intercalation de l'IBU en hydroxydes doubles couches. <sup>[64]</sup>

*Narita. (2001)* montre que les acides aminés et les protéines neutres ou zwitterions devraient être difficile à intercaler par la méthode d'échange d'ions, mais il est possible par la méthode de coprecipitation et la méthode de reconstruction. <sup>[63]</sup>

*Gorchakov et al.(2001)* ont montré que les argiles ont été largement utilisées en médecine et leurs administration peut purifier le sang, réduire ou éliminer l'infection, guérir les ulcères et débarrasser les corps de certaines allergies. <sup>[62]</sup>

*Gamiz et al. (1992); Bolger. (1995); Lin et al. (2002); Carretero. (2002)* ont rapporté que les minéraux argileux sont très utiles pour les applications pharmaceutiques, en raison de leurs propriétés telle que : la forte capacité d'adsorption, la surface interne élevée, haute capacité d'échange cationique et inertie chimique. <sup>[62]</sup>

*Ambrogi et al (2002,2003)* ont étudié l'intercalation du diclofénac dans le *Mg-Al-LDHs* pour améliorer leurs propriétés thérapeutiques par l'obtention d'un effet prolongé et contrôlé. Ils ont prouvé que l'hydrotalcite peut fournir une protection au niveau des muqueuses gastriques. <sup>[1, 65]</sup>

**Partie Arco et al. (2004)** ont montré que l'indométhacine intercalé dans un *Mg-Al* hydrotalcite donne lieu moins à des effets gastro-intestinaux que dans un état libre. [1]

**Xu et al. (2006)** ont montré que le groupement  $-\text{COO}^-$  pourrait fortement interagir avec les groupes hydroxyles de la montmorillonite. *IBU / MMT* pourrait contrôler la libération de l'IBU (La libération in vitro a été évaluée à différents pH à 37C°). [64]

**Francesco Paolo Bonina et al. (2008)** ont rapporté un nouveau processus pour maximiser les effets thérapeutique de diclofénac-Na par l'intercalation de ce médicament dans l'hydrotalcite non calciné et après le traitement thermique à 500°C, ils ont montré aussi que le diclofénac-Na est fortement adsorbé sur l'hydrotalcite calciné que l'hydrotalcite non calciné. [1]

**Zheming Ni et al. (2008)** ont étudié l'encapsulation du curcumin sur les hydrotalcites de type  $\text{Mg/Al}=3$  par la méthode de coprécipitation et la méthode d'échange ionique. Parmi les techniques d'analyse utilisé pour la caractérisation : la *DRX* et *IRTF* et puis ils ont étudié la libération de ce médicament dans le milieu à  $\text{pH}=4$  et à  $\text{pH}=6.5$ . [66]

**Gabriela Carj et al. (2009)** ont rapporté la synthèse d'un nouveau matériau hybride de type *Oxycillin-HT* par la méthode de reconstruction. Les caractères structurales et texturales de l'hybride ont été déterminés par la *DRX* et *MET*. [67]

*Références du chapitre I*

- [1]: M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives; Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes; *Applied Clay Science* 36 (2007) 133-140.
- [2]: B. G. Katzung; pharmacologie fondamentale clinique; 7<sup>ème</sup> édition (1998) 599-619.
- [3]: M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martina, V. Rives, J. Rochab; Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID); *Solid State Chemistry* 177 (2004) 3954-3962.
- [4]: Y. Cohen, C. Jacquot; abrégés pharmacologie; 5<sup>ème</sup> édition (2001) 326-327.
- [5]: J. P. Grunfeld; Dictionnaire médecine Flammarion; 7<sup>ème</sup> édition (2002) 66.
- [6]: S. Gobec, P. Brozica and T. L. Riznerb; Nonsteroidal anti-inflammatory drugs and their analogues as inhibitors of aldo-keto reductase AKR1C3: New lead compounds for the development of anticancer agents; *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters* 15 (2005) 5170-5175.
- [7]: F. Pieri, S. Kirkacharin; pharmacologie et thérapeutique; 2<sup>ème</sup> édition (1992) 239-257.
- [8]: M. Neal; pharmacologie médicale; 2<sup>ème</sup> édition française (1999) 70-71.
- [9]: M. Moulin, A. Coquerel; pharmacologie connaissances et pratique; 2<sup>ème</sup> édition (2002) 393-406.
- [10]: S. Ushiyama, T. Yamada, Y. Murakami, S. Kumakura, S. Inoue, K. Suzuki, A. Nakao, A. Kawara, T. Kimura; Preclinical pharmacology profile of CS- 706, a novel cyclooxygenase-2 selective inhibitor, with potent antinociceptive and anti-inflammatory effects, *European Pharmacology* 578 (2008) 76-86.
- [11]: M. Barbaric, M. Kralj, M. Marjanovic, I. Husnjak, K. Pavelic, J. Filipovic, D. Zorc, B. Zorc; Synthesis and in vitro antitumor effect of diclofenac and fenoprofen thiolated and nonthiolated polyaspartamide-drug conjugates, *European Medicinal Chemistry* 42 (2007) 20-29.
- [12]: M. G. Lechon, X. Ponsoda, E. Connor, T. Donato, R. Jover, J. Castell; Diclofenac induces apoptosis in hepatocytes; *Toxicology in Vitro* 17 (2003) 675-680.

- [13]: D. J. Naisbitt, L. S. Sanderson, X. Meng, A.V. Stachulski, S. E. Clarke, B. K. Park; Investigation of the immunogenicity of diclofenac and diclofenac metabolites; *Toxicology Letters* 168 (2007) 45-50.
- [14]: M. Bartolomei, P. Bertocchi, E. Antoniella; Physico-chemical characterisation and intrinsic dissolution studies of a new hydrate form of diclofenac sodium: comparison with anhydrous form; *Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 40 (2006) 1105-1113.
- [15]: M. Kincl, M. Meleh, M. Veber, and F. Vrecerd; study of physicochemical parameters affecting the release of diclofenac sodium from lipophilic matrix tablets; *Acta Chim. Slov* 51 (2004) 409-425.
- [16]: S.K. Mehta, N. Bala, S. Sharma; Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium, *Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects* 268 (2005) 90-98.
- [17]: V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, L. Perioli; Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents-I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen; *Pharmaceutics* 220 (2001) 23-32.
- [18]: B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan; Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system-intercalation and in vitro release of fenbufen; *Applied Clay Science* 27 (2004) 199-207.
- [19]: V. Ambrogi, G. Fadrella, G. Grandolini, M. Nocchetti, L. Perioli; effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs; *pharmaceutical science* 92 (2003) 1407-1418.
- [20]: J.M. Clément; *la rousse agricole*; 2<sup>ème</sup> édition (1981) 103.
- [21]: S.Caillere .S.Hénin, M.Rautureau; *minéralogie des argiles 1-structure et propriétés physico-chimiques*; 2<sup>ème</sup> édition (1982) 10-13.
- [22]: L. Arab, propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation; thèse de magister, université de Sétif (2005).
- [23]: P.O. Ferreira, L. O. Alves, D. X. Gouveia, A. G. S. Filho, J.C. Paiva, and J.M.Filho; Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds; *Solid State Chemistry* 177 (2004) 3058-3069.

- [24]: H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; *Materials Research Bulletin* 43 (2007) 1448-1455.
- [25]: C. D. Hoyo; Layered double hydroxides and human health: An overview; *Applied Clay Science* 36 (2007) 103-121.
- [26]: D. Roy, A. Forano, C. El Malki, J. P. Besse ; Anionic clays: Trends in Pillaring Chemistry, Occelli, M.L; *Synthesis of Microporous Materials*; *Applied Clay Science* 2 (1992) 108-169.
- [27]: R. Trujillano, M. J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives; Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu–Al layered double hydroxides with  $\text{CO}_3^{2-}$  and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer; *Physica B* 373 (2006) 267-273.
- [28]: Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He; Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio; *State Chemistry* 179 (2006) 708-715.
- [29]: F. Silverio, M. J. Reis, J. Tronto, J. B. Valim; Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds; *Applied Surface Science* 253 (2007) 5756-5761.
- [30]: S. Liu, N. Wan, W. Lui, C. Zhang, D. Sun; liquid-Crystalline phase of colloidal dispersions of layered double hydroxides; *Chem. Mater* 15 (2003) 3240-3242.
- [31]: L. Lva, J. He, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan; Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides, Equilibrium and kinetic studies; *water research* 40 (2006) 735-743.
- [32]: D. Tichita, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti; Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol–gel method; *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 213-220.
- [33]: Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D.G. Evans, X. Duan; Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn Al layered double hydroxide; *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [34]: U. Unal; Short-time hydrothermal synthesis and delamination of ion exchangeable Mg/Ga layered double hydroxides; *Solid State Chemistry* 180 (2007) 2525-2533.

- [35]: S. Aisawa, S. Sasaki, S. Takahashi, H. Hirahara, H. Nakayama, E. Narita; Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn-Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction; *Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 920-925.
- [36]: L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhu; Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly (propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation; *Composites Science and Technology* 66 (2006) 913-918
- [37]: F. Sels, E. D Devos, A. Jacobs; Hydrotalcite-like anionic clay in organic reactions Catalysis; *Reviews* 43 (2001) 444.
- [38]: K. Goha, T. Lima, Z. Donga; Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions a review; *Water Research* 42 (2008) 1343-1368.
- [39]: Y.W. You, G. F. Vance, H. Zhao; Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides; *Applied Clay Science* 20 (2001) 13-25.
- [40]: U. Costantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli; Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity; *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 149-160.
- [41]: M. Wei, X. Xu, J. He, Q. Yuan, G. Rao, D. G. Evans, M. Pu, L. Yang; Preparation and thermal decomposition studies of L-tyrosine intercalated MgAl, Ni-Al and Zn-Al layered double hydroxides; *Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1469-1476.
- [42]: G.W. Brindley, S. Kikkawa; Formation of mixed Mg Al hydroxides with interlayer nitrate and carbonate ions; *Thermochimica Acta*, 27(1978) 385-386.
- [43]: M.L. Occelli, J.P. Olivier, A. Auroux, H. Eckert; Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type Material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalometry methods; *Chem Mater* 15 (2003) 4231-4238.
- [44]: T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu; Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution; *Separation and Purification Technology* 47 (2005) 20-26.
- [45]: Y.W. You, H. Zhao, G.F. Vance; Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide; *Applied Clay Science* 21(2002) 217-226.

- [46]: A. Vaccari; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays; *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [47]: Y.W. You, H. Zhao, G .F. Vance; Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces; Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [48]: J. You, A. G. Kaliniche, D. Moore, Y. Kim; NMR study of ion structure and dynamics in hydrotalcit-like compounds; *American Mineralogist* 85 (2000) 173-180.
- [49]: E. L. Crepaldi, J. B. Valim; Layered double hydroxydes synthesis, structure proprieties and application; *Quimica. Nova* 21 (1998) 300-311.
- [50]: T. Kameda ,Y. Miyano , T.Yoshioka ,M. Uchida, A. Okuwaki; New treatment method for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminuim oxide; *Chem Lett* 53 (1998) 1-390.
- [51]: L. P. Cardoso, J. B. Valim; Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>-LDH; *Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 987-993.
- [52]: N. Greesh, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson; Adsorption of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and related compounds onto montmorillonite clay; *Colloid and Interface Science* 319 (2008) 2-11.
- [53]: A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. Effets de l'ajout de polymères; thèse doctorat; l'Université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [54]: F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi; Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations; *Desalination* 206 (2007) 499-506.
- [55]: O. Bouras, Propriétés Adsorbants d'Argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation, thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [56]: S. Caillere, S. Hénin, M. Rautureau; minéralogie des argiles 2-classificatuion et nomenclature; 2<sup>eme</sup> édition (1982) 45-49.
- [57]: T. Grzybek; Layered clays as SCR de NO<sub>x</sub> catalysts; *Catalysis Today* 119 (2007) 125-132.

- [58]: Y. Xi, R. L. Frost, H. He; Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides; *Colloid and Interface Science* 305 (2007) 150-158.
- [59]: S. I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou; Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration; *Colloid and Interface Science* 315 (2007) 520-527.
- [60]: Loïc Lepluart; nanocomposite époxyde/amine/montmorillonite rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et des propriétés mécaniques des réseaux; thèse de doctorat; université de Lyon (2002).
- [61]: C. del Hoyo; Layered double hydroxides and human health: An overview; *Applied Clay Science* 36 (2006) 103-121.
- [62]: J.H. Choy, S.J. Choi, J.M. Oh, T. Park; Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications; *Applied Clay Science* 36 (2007) 122-132.
- [63]: H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako; Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method, *International; Pharmaceutics* 269 (2004) 469-478.
- [64]: J.P. Zheng, L. Luan, H.Y.Wang, L. F. Xi, K. D. Yao; Study on Ibuprofen/Montmorillonite Intercalation Composites as Drug Release System; *Applied Clay Science* 36 (2007) 297-310.
- [65]: Z. Ni, F. Xing, P. Wang, G. Cao; Synthesis, characterization and release of curcumin-intercalated Mg-Al-layered double hydroxides; *Applied Clay Science* 40 (2008) 72-80 .
- [66]: F. P. Bonina, M. L. Giannossi, L. Medici, C. Puglia; V. Summma, F.T Ateo; Diclofenac-hydrocortisone: In vitro and in vivo release experiments; *Applied Clay Science* 41(2008) 165-171.
- [67]: G. Carj, Y. Kameshima, G. Ciobana, H. C. Okada; New Hybrid nanostructures Based on oxacillin-hydrocortisone-like anionic clays and their textural properties; *Micron* 40(2009)147-150.

## Chapitre II Synthèses et caractérisations physico-chimiques des hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-CO<sub>3</sub>) et la montmorillonite sodique (Mont-Na)

### II-1- Protocole de synthèse des LDHs

La synthèse des hydrotalcites dont les rapports molaires sont ( $Mg/Al=2$ ,  $Mg/Al=3$ ) a été réalisée par la méthode de co-précipitation d'une solution de sel de  $Mg^{2+}$  et d' $Al^{3+}$  et une solution basique de  $NaOH$  et  $Na_2CO_3$  selon la méthode de Youwen You, Hongting Zhao, George F.Vance, (2002)<sup>[1]</sup>. A 500ml d'une solution de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (99%, SIGMA ALDRICH) et  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (99%, ALDRICH), on ajoute une solution de  $NaOH$  (2M, 99%, RECTAPUR) et de  $Na_2CO_3$  (1M, 99.8%, BIOCHEM) dissous dans l'eau distillée, l'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à ( $T = 25^\circ C$ ,  $pH=10 \pm 0.05$ ). Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu de flacon (produit blanc amorphe) a été chauffé à  $65^\circ C$  sous agitation dans le bain durant 18 heures. Par la suite le précipité a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorures et le contenu en sodium. Après purification le produit a été séché à  $65^\circ C$  /3 jours et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène <sup>[1]</sup>. Les produits finaux (avant et après calcination à  $450^\circ C$  pendant 4 heures ont été caractérisé par différentes techniques (MEB, DRX, IRTF, ATG et BET).

### II-2- Protocole de synthèse de la montmorillonite sodique

Le deuxième type d'argile utilisée a été la montmorillonite de Maghnia (Algérie), sa composition chimique est montrée dans le tableau (II-1). <sup>[2]</sup>

Tableau (II-1): Composition chimique des argiles de Maghnia.

Composé	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$Al_2O_3$	$CaO$	$TiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$
%	69.4	1.3	1.1	14.7	0.3	0.2	0.5	0.8

La purification de l'argile brute s'effectue par l'eau oxygéné pour éliminer les substances organiques <sup>[3,4]</sup>, puis on a remplacé tous les cations échangeables de nature diverses par des cations de sodium (le contact est répété 3 à 5 fois avec une solution de  $NaCl$

(1M 99,9% ALDRICH), cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée et le test de purification se fait par le nitrate d'argent qui donne un précipité blanc en présence d'ions chlorures.

A la fin nous avons récupéré par sédimentation les particules de taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$ , le produit obtenu (*Mont-Na*) séché à  $T = 80^\circ\text{C}$  et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.<sup>[2]</sup>

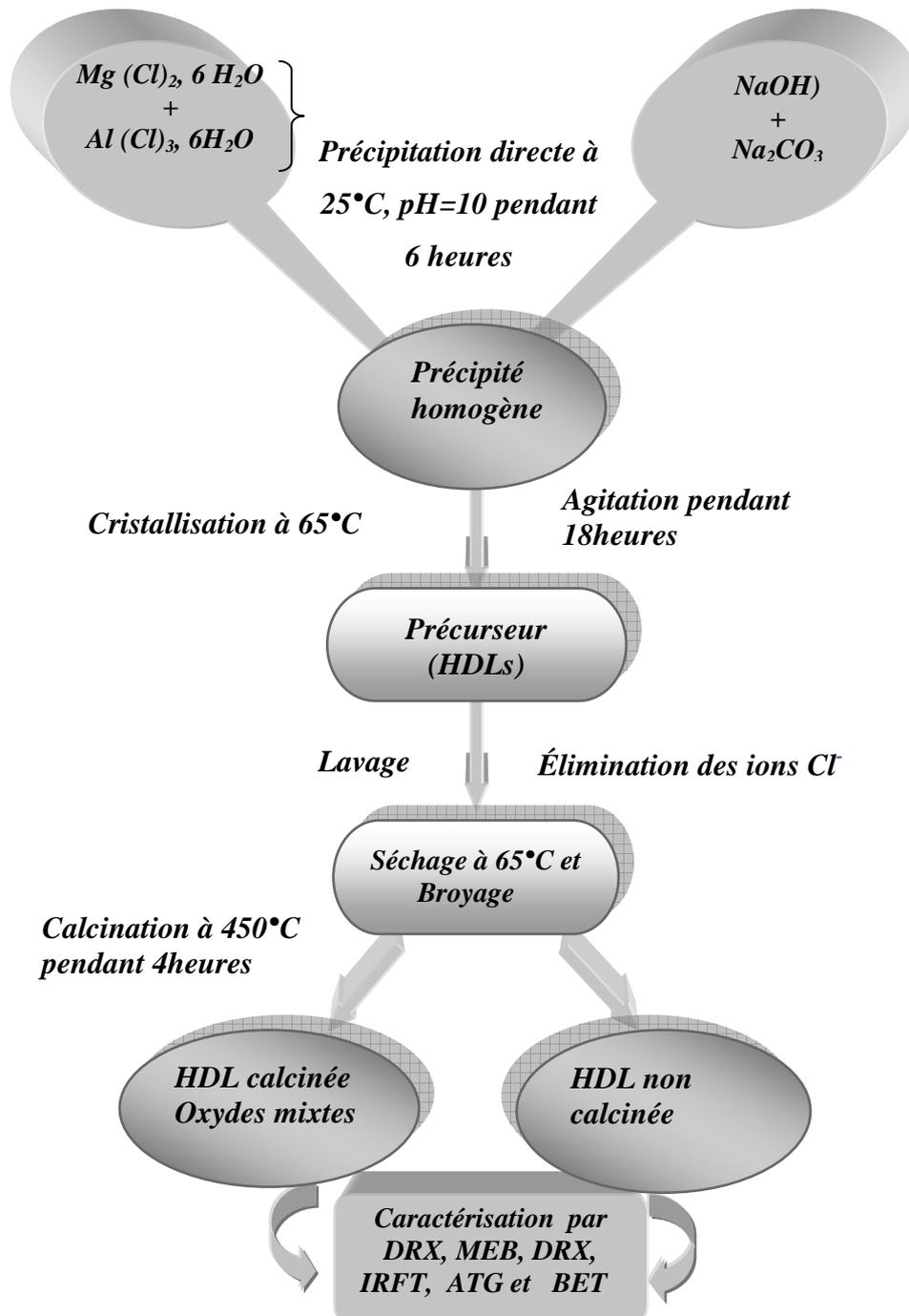


Figure (II-1) : Protocole de synthèse de l'hydrotalcite.

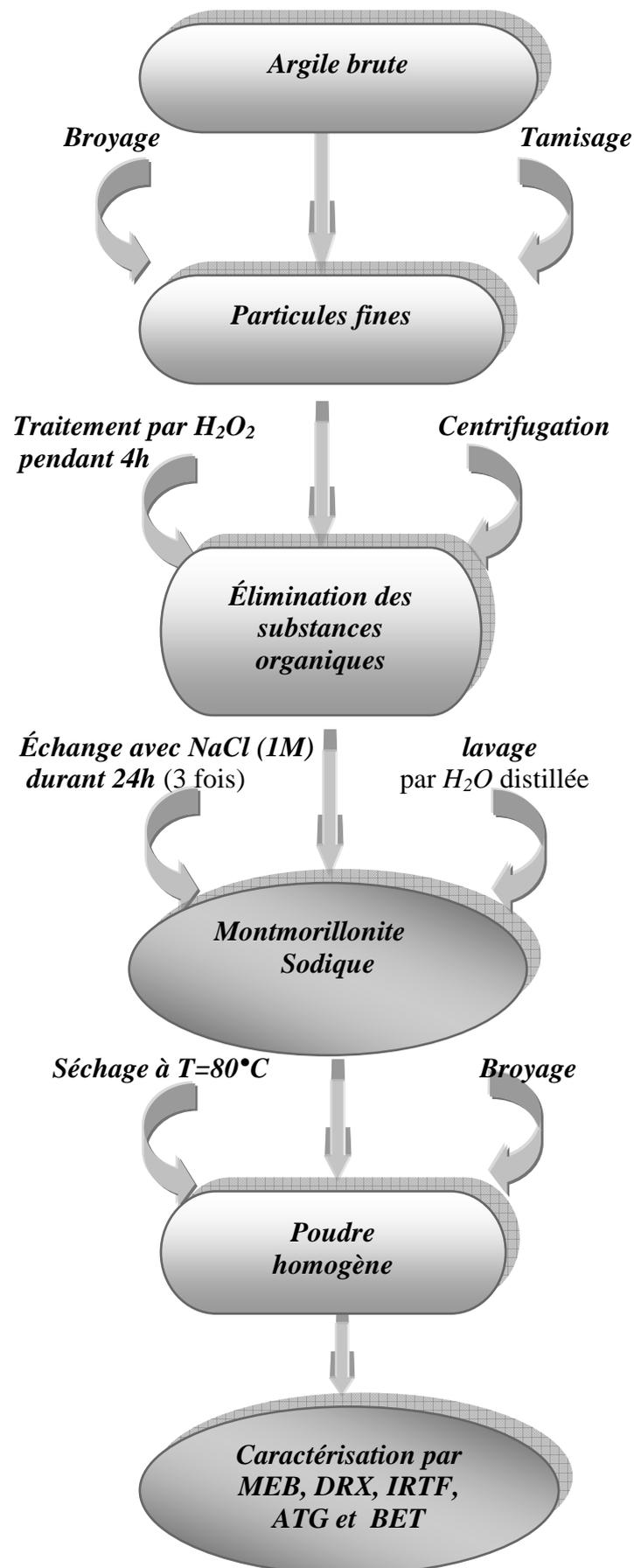


Figure (II-2) : Protocole de synthèse de la montmorillonite sodique.

*II-3 -Les techniques de caractérisation*

Dans notre travail, les propriétés texturales et structurales de nos échantillons ont été déterminées par les techniques physico-chimiques suivantes :

- ❖ L’analyse chimique (*MEB*).
- ❖ La diffraction par rayons X (*DRX*).
- ❖ La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (*IRTF*).
- ❖ L’analyse thermogravimétrie (*ATG*).
- ❖ La technique de mesure de la surface spécifique (*BET*).

*II-3-1- L’analyse chimique*

La microscopie à balayage électronique *MEB* est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l’interaction de ces matériaux avec un faisceau d’électrons focalisé, d’énergie comprise entre 0.5 et 0.35 KV. Les différents rayonnements émis sous l’impact du faisceau d’électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différents du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) <sup>[5]</sup>. Cette étude a été réalisée à l’Ecole Militaire Polytechnique d’Alger (*EMP*), l’appareil utilisé pour cela est de type *PHILIPS*.

*II-3-2- Diffraction des rayons X*

C’est une technique d’analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière <sup>[6]</sup>, cette méthode est la plus répandue pour l’identification des matériaux argileux, elle permet d’avoir la structure cristalline, la pureté et la distance interlamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de *Bragg*.

$$\lambda=2.d.\sin\theta \dots\dots\dots(II-1)$$

Où

$\lambda$  : est longueur d’onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  : est l’angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

$d$  : est l’espace entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

### II-3- 3- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ions compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [7]. Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU piloté par un micro-ordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1 /100.

### II-3-4-Analyse thermogravimétrie ATG

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids [5]. Cette étude a été réalisée à l'Ecole Militaire Polytechnique d'Alger, l'appareil utilisé de marque NETZSCH.

### II-3 -5 - Mesures texturales

#### 1- Théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides.

L'aire spécifique donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux [8]. Elle est exprimée en aire par unité de poids ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$$S_s = \frac{S}{P} \dots\dots\dots(II-2)$$

$S_s$  : Surface spécifique.

$S$  : étant la surface totale d'un échantillon de poids  $P$ .

La surface spécifique est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire ( $V_m$ ) qui est la quantité de gaz dans les conditions de *S.P.T* nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire.

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \dots\dots\dots (II-3)$$

$S_{BET}$  : La surface spécifique ( $m^2/g$ ).

$N_A$  : Constante (nombre d'Avogadro).

$a_m$  : La surface occupée par  $N_2$  ( $0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$ ).

$m$  : La masse de l'échantillon (g) et  $V_m$  : Le volume molaire de  $N_2$  à TPN ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ).

La valeur de  $V_m$  est déterminée à l'aide de l'équation de *BET* suivante :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (II-4)$$

Avec :

$V$  ( $\text{cm}^2/g$ ) : représente le volume adsorbé à la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ .

$C$  : la constante *BET* qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante.

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \dots\dots\dots (II-5)$$

Si le premier terme (équation *BET*) est porté sur un graphique en fonction de  $\frac{p}{p_0}$  on obtient une droite,  $V_m$  et  $C$  peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite. Le domaine pour lequel la variation de  $\frac{p}{p_0}$  est linéaire, dans la représentation de l'équation de *BET* est souvent inférieure à 0.35.

La surface spécifique des matériaux argileux a été déterminée selon la méthode *BET* basée essentiellement sur la détermination de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ( $-195^\circ\text{C}$ ), l'appareil utilisée pour cela est de type « *quantachrom nova* ». Les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 60 minutes à  $250^\circ\text{C}$ .<sup>[9]</sup>

2- Théorie t-plot (méthode « t » de De Boer)

La méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.

De plus, la pente de cette droite (notée  $S(t)$ ) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée ( $a_{ext}$ ) c'est-à-dire à une surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s(t) = \frac{a_{ext}}{M / \rho} \dots\dots\dots (II-6)$$

Dans le cas du N<sub>2</sub> adsorbé à 77 K,  $M=28g/mol$  et  $\rho = 0,809g/cm^3$ .

La surface externe se calcule donc à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a_{ext} = 0,0346 * s(t) / \mu mol.g^{-1}.nm^{-1} \dots\dots\dots (II-7)$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a  $S_{BET} - a_{ext} \neq 0$  la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Les valeurs de l'épaisseur  $t$  peuvent être obtenues pour chaque pression relative d'équilibre  $\frac{P}{P_0}$  à l'aide des équations suivantes :

i/ équation de Harkins et Jura

$$t(nm) = \left[ \frac{0,1399}{0,034 - \text{Log} \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right]^{0,5} \dots\dots\dots (II-8)$$

ii/ équation de Halsey (F.H.H)

$$t(nm) = 0.354 \left[ \frac{-5}{\text{Log} \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right]^{0.333} \dots\dots\dots(II-9)$$

3-Théorie Fractale (F.H.H)

Pour examiner si oui ou non existe à la surface un effet de tamis moléculaire, nous estimons et nous comparons les dimensions fractales de surface *D* des échantillons à travers les isothermes d’adsorption de N<sub>2</sub> avec l’aide des équations de Frankel-Halsey-Hill (F.H.H).

$$\frac{N}{N_m} = \left[ RT \text{Ln} \frac{P_0}{P} \right]^{-\frac{1}{m}} \dots\dots\dots(II-10)$$

$\frac{N}{N_m}$  représente la fraction de la surface recouverte.

*P* et *P*<sub>0</sub> représente respectivement les pressions d’équilibre et de saturation de l’adsorbat. La formule linéaire de cette équation sera :

$$\text{Ln} \left( \frac{N}{N_m} \right) = -\frac{1}{m} \text{Ln} RT - \frac{1}{m} \text{Ln} \left( \text{Ln} \frac{P_0}{P} \right) \dots\dots\dots(II-11)$$

Deux équations de l’isotherme de la surface fractale ont été proposées.

Si l’interaction entre le solide et le film adsorbé est de type Van Der Waals, le facteur *D* peut être estimé par :

$$D = 3 \left[ 1 - \frac{1}{m} \right] \dots\dots\dots(II-12)$$

Par contre si la tension de surface liquide /gaz est prépondérante, la valeur de *D* peut être calculée par :

$$D = 3 - \frac{1}{m} \dots\dots\dots(II-13)$$

Graphiquement en porte  $\text{Ln} \left( \frac{N}{N_m} \right)$  en fonction de  $\text{Ln} \left[ \text{Ln} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right]$

Généralement, le facteur de fractale *D* est compris entre 2 et 3. Pour une surface régulière et lisse, *D*=2. Des valeurs de *D* élevées suggèrent des surfaces rudes à *D*=3, la surface est extrêmement irrégulière. La valeur de *D* peut être considérée comme une mesure de la rugosité de la surface. [10]

**II-4-Resultats et discussions**

**II-4-1- Analyses chimiques élémentaires**

Nous avons présenté dans les *tableaux (II-2,II-3)* les différents pourcentages chimiques des éléments de nos échantillons obtenus par analyses chimiques élémentaires.

**Tableau (II-2): Analyses élémentaires des hydrotalcites avant et après calcination.**

<i>élément</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>O</i>	<i>R<sub>expé</sub></i>	<i>R<sub>théorique</sub></i>
<i>R=2 Non calciné</i>	23.36	16.94	59.70	1.4	2
<i>R=2 calciné</i>	29.07	20.14	50.79	1.44	2
<i>R=3 Non calciné</i>	27.61	10.52	60.80	2.62	3
<i>R=3 calciné</i>	29.52	11.28	59.19	2.61	3

**Tableau (II-3): Analyses élémentaires de la Montmorillonite sodique.**

<i>élément</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
<i>%</i>	44.50	1.37	4.48	4	11.67	33.62

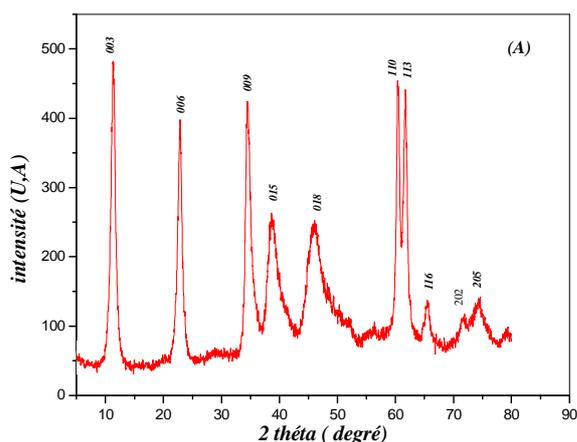
D'après ces résultats nous remarquons que les rapports molaires  $Mg/Al$  expérimentaux sont proches des rapports molaires  $Mg/Al$  théoriques, ceci montre que la synthèse chimique de ces hydrotalcites a été bien réalisée.

Pour la montmorillonite sodique, nous avons remarqué que le pourcentage de Fe est très faible avec un rapport de  $Si/Al = 3$ , ceci implique que l'argile brute est bien purifiée.

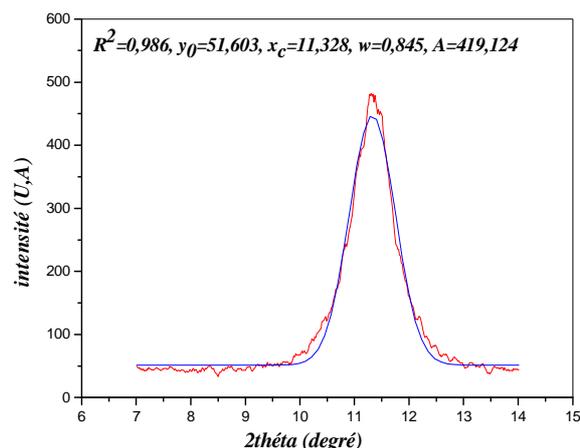
**II-4-2-La diffraction par rayons X (DRX)**

Les figures (II-3, II-5, II-6, II-7, II-9, II-10, II-11) montrent les diffractogrammes obtenus pour la montmorillonite sodique et les phases (HDL) dont les rapports molaires sont fixés à 2 et 3 avant et après le traitement thermique à 450°C pendant 4 heures.

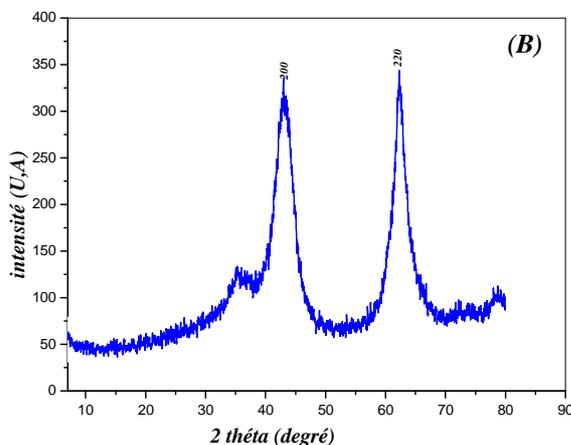
Dans les figures (II-4, II-8, II-12) nous avons représenté la forme Gaussienne des phases (HDL) non calcinés de rapport 2 et 3 respectivement et la montmorillonite sodique.



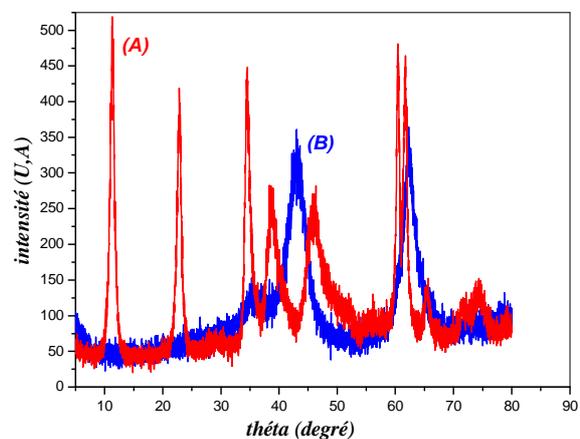
Figure(II-3) :Diagrammes de diffraction des rayons X de  $Mg/Al=3$  non calciné.



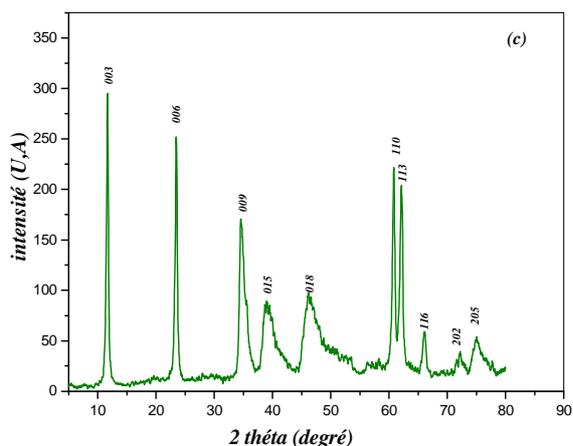
Figure(II-4): la forme Gaussienne de pic (003) pour la phase  $Mg/Al=3$ .



Figure(II-5): Diagramme de diffraction des rayons X de  $Mg/Al=3$  calciné.



Figure(II-6) :Diagrammes de diffraction des rayons X de  $Mg/Al=3$  (A) non calciné , (B) calciné .



Figure(II-7): Diagramme de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 non calciné.

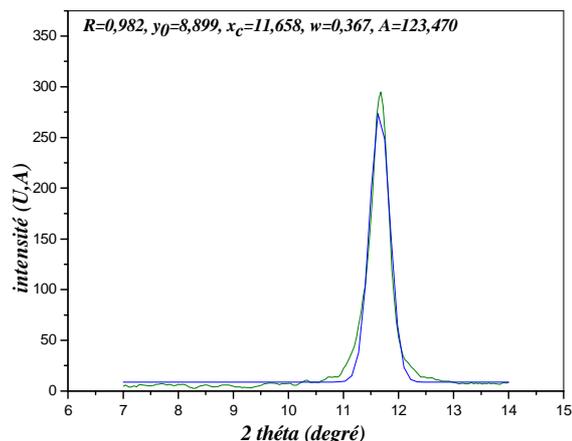
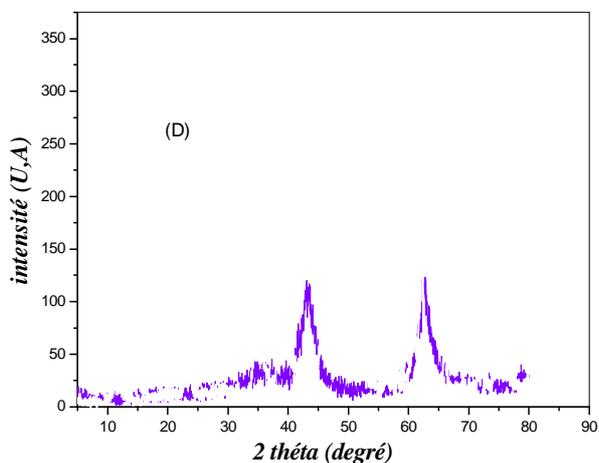
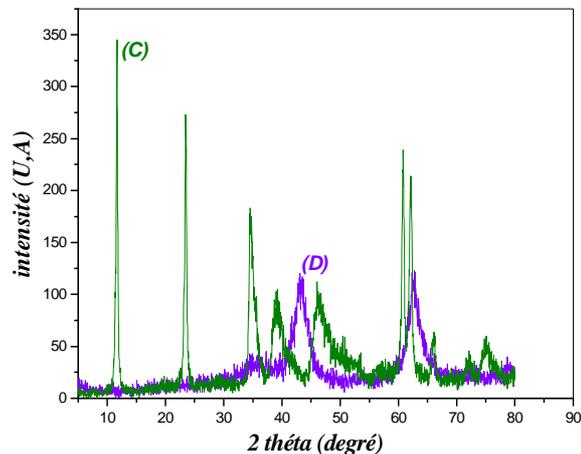


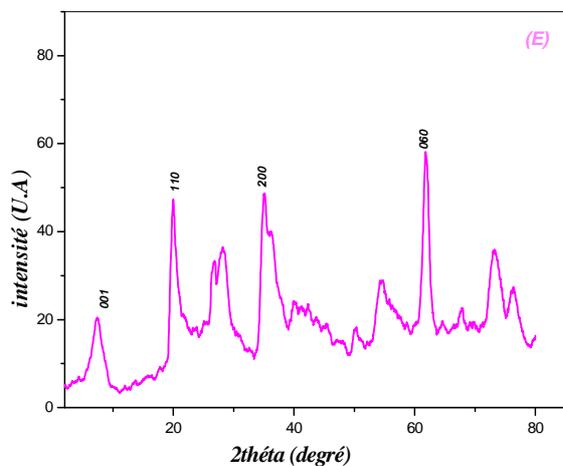
Figure (II-8): la forme Gaussienne de pic (003) pour la phase Mg/Al=2.



Figure(II-9) :diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 calciné.



Figure(II-10) :Diagrammes de diffraction des rayons X de Mg/Al=2 , (C) non calciné , (D) calciné.



Figure(II-11): Diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite sodique.

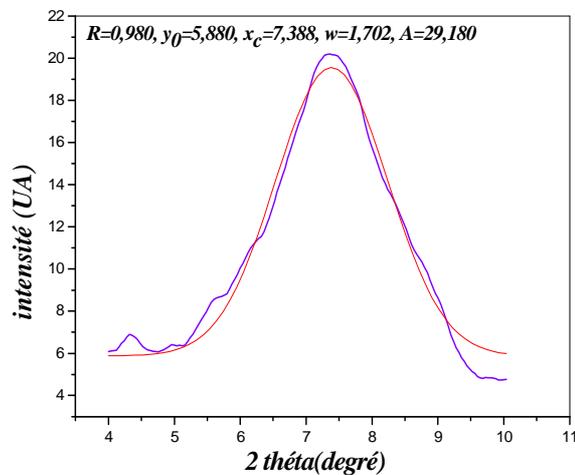
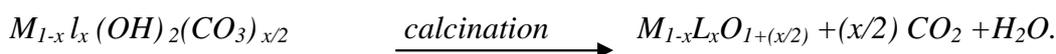


Figure (II-12):La forme Gaussin de pic (001) pour la montmorillonite -Na.

Les spectres DRX des phases non calcinées présentent des structures lamellaires bien ordonnées avec un degré de cristallinité élevé, elles montrent des raies symétriques selon les plans  $(hkl)$  suivants :  $(003, 006, 110, 113)$  et des raies non symétriques selon les plans réticulaires  $(009, 015 \text{ et } 018)$ , ces raies sont similaires à celles données en littérature [1,11,12,13]. Les distances interfollaires  $d_{003}$  obtenues pour les phases  $\frac{Mg}{Al} = 2$  et  $\frac{Mg}{Al} = 3$  sont respectivement  $7.58\text{\AA}$  et  $7.8\text{\AA}$ . Ces distances sont déterminées généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite ( $4.78\text{\AA}$ ) et de la taille de l'anion carbonate environ de ( $2.92\text{\AA}$ ). Le  $d_{003}$  augmente avec l'augmentation de rapport molaire  $\frac{Mg}{Al}$ , ceci peut s'expliquer par la diminution des forces électriques d'attraction entre les feuillets et l'anion compensateur.

Les spectres des phases calcinées à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures montrent que le traitement thermique modifié la structure cristalline des HDL (par déshydratation et décarbonisation) et forme des nouveaux produits amorphes (oxydes de  $MgO$  et  $MgAlO$ ) selon la réaction suivante:



Avec  $L = Al^{3+}$  et  $M = Mg^{2+}$

Le diffractogramme de la phase montmorillonite sodique présenté sur la figure (II-12) montre des raies intenses situés aux alentours de  $(2\theta = 7.38^\circ, 19.94^\circ, 34.95^\circ, 61.761^\circ)$  correspondant aux réflexions de type  $(001, 110, 200, 060)$  et confirme réellement une purification de l'argile brute avec disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés particulièrement celle du quartz situé à  $2\theta = 27.8^\circ$ , le  $d_{001} = 11.97\text{\AA}$ . Ces résultats sont en accord avec celle de la littérature. [14,15,16]

L'analyse des diffractogrammes nous permet même en utilisant la formule de Sherrer et à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, d'évaluer la taille de l'objet diffractant et de remonter au nombre de feuillet par particule en utilisant la distance interfollaire.

Loi de Sherrer est donnée par la relation suivante :

$$L = \frac{0.92 * \lambda}{\cos \theta_{\max} h} \dots\dots\dots(\text{II-16})$$

Avec

$L$  : Dimension de l'objet en  $\text{Å}$ .

$\lambda$  : Longueur d'onde utilisée en  $\text{Å}$ .

$\theta_{\text{max}}$  : Angle du pic principal de diffraction.

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

Dans les *tableaux* (II-4, II-5, II-6, II-7) nous avons regroupé, les différentes valeurs des distances basales ( $d$ ), les dimensions des particules ( $L$ ), le nombre des feuillets ( $L/d$ ), les intensités des pics  $I$  et les réflexions ( $hkl$ ) de *Miller* des différents échantillons préparés.

Tableau (II-4): Distances interlamellaires de la phase Mg/Al=3 non calcinée et calcinée.

		loi de Bragg			$d_{hkl} = \frac{a}{\left[ \frac{4}{3} * (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{a}{c}\right)^2} \right]^{1/2}}$			Bibliographie
		$\lambda = 2.d. \sin \theta$						
Hydrotalcite non calciné R=3	$2\theta$	$hkl$	$I\%$	$d_{hkl} (A^{\circ})$	$a=3.064 A^{\circ}$	$c=23.4 A^{\circ}$	$d_{hkl} (A^{\circ})$	
	7.13	003	100	7.82	7.8	7.5-7.94		
	22.90	006	76.3	3.88	3.9	3.9-3.97		
	34.57	009	86.32	2.60	2.6	2.56-2.6		
	38.31	015	54.527	2.35	2.31	2.29-2.3		
	46.33	018	54.335	1.96	1.96	1.9-1.95		
	60.40	110	93.256	1.53	1.53	1.53-1.54		
	61.76	113	86.512	1.50	1.5	1.50-1.51		
	65.51	116	27.552	1.42	1.5	-		
	71.93	202	23.9	1.31	1.32	-		
	74.26	205	28.709	1.27	1.27	-		
	Hydrotalcite Calciné R=3	43.2	200	98.58	2.09	-	-	
62.26	220	100	1.49	-	-			

Tableau (II-5): Distances interlamellaires de la phase Mg/Al=2 non calcinée et calcinée.

		loi de Bragg				Bibliographie		
		$\lambda = 2.d.\sin \theta$		$d_{hkl} = \frac{a}{\left[ \frac{4}{3}*(h^2+k^2+l^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{d}{c}\right)^2} \right]^{1/2}}$				
		$2\theta$	$hkl$	$I\%$	$d_{hkl} (A^{\circ})$	$a=3.04A^{\circ}$	$C=22.74A^{\circ}$	$d_{hkl} (A^{\circ})$
<b>Hydrotalcite</b> <b>non calciné R=2</b>	11.66	003	100	7.58	7.6		7.5-7.94	
	23.47	006	85.40	3.78	3.79		3.9-3.97	
	34.56	009	58.22	2.59	2.53		2.56-2.6	
	38.99	015	23.35	2.30	2.27		2.29-2.3	
	46.14	018	32.75	1.96	1.93		1.9-1.95	
	60.80	110	7.77	1.52	1.52		1.5-31.54	
	62.11	113	68.24	1.5	1.49		1.50-1.51	
	66.06	116	20.03	1.41	1.41		-	
	72.17	202	13.27	1.30	1.31		-	
	75.04	205	18.36	1.26	1.27		-	
	<b>Hydrotalcite</b> <b>Calciné R=2</b>	43	200	95.82	2.10	-		-
62.3		220	100	1.48	-		-	

$$a = 2d_{(110)} \quad , \quad c = 3d_{(003)} \quad [12]$$

Tableau (II-6): Distances interlamellaires de la montmorillonite sodique.

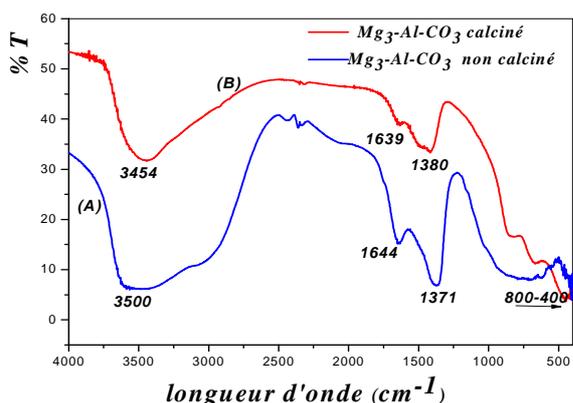
Montmorillonite sodique	$2\theta$	$hkl$	$I \%$	$d_{hkl} (A^{\circ})$
	7.388	001	34.35	11.95
	19.94	110	81.68	4.45
	34.95	200	83.85	2.56
	61.76	060	100	1.49

Tableau (II-7): Distances interlamellaires et le nombre des feuillets des phases  $Mg_3-Al-CO_3$ ,  $Mg_2-Al-CO_3$  non calcinées et la montmorillonite sodique.

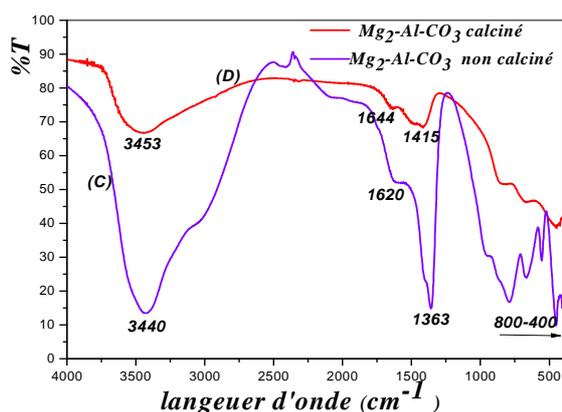
	Loi de Shreer							
	$R^2$	$y_0$	$X_c$	$W$	$A$	$d(A^{\circ})$	$L(A^{\circ})$	$n$
HT R=2	0.982	8.899	11.658	0.366	123.47	7.58	97	13
HT R=3	0.986	51.603	11.328	0.845	419.124	7.82	96.57	12
Mont-Na	0.980	5.880	7.388	1.702	29.180	11.9	47.72	4

II-4-3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

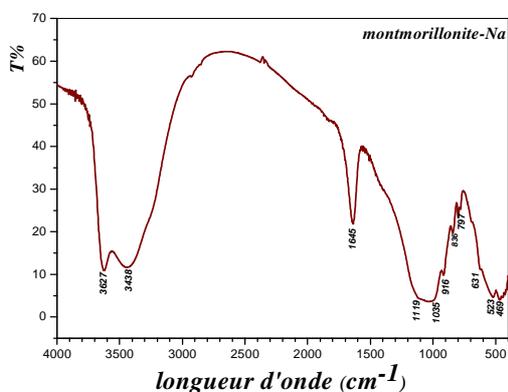
La spectroscopie infrarouge est une technique analytique permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, les résultats obtenus sont montrés dans les figures (II-13, II-14, II-15).



Figure(II-13): spectres infrarouges de la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  (A)non calcinée, (B) calcinée.



Figure(II-14): Spectres infrarouges de la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  (C)non calcinée, (D)calcinée.



Figure(II-15): Spectres infrarouges de la montmorillonite sodique.

Les spectres IRTF de la phase  $Mg - Al - CO_3$  dont les rapports molaires  $Mg/Al$  sont 2 et 3, avant et après la calcination à  $450^\circ C$  pendant 4 heures sont représentés sur les figures (II-13, II-14). L'allure générale du spectre infrarouge de la phase  $Mg - Al - CO_3$  avant le traitement thermique montre des bandes caractéristiques de HDLs avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire, similaire à celles décrites dans la littérature [11, 12, 17,18]. L'interprétation des spectres se fait comme suit :

-la bande d'absorption autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de valence (stretching) des groupements *OH* existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet liée aux carbonate par des liaisons hydrogènes.

-un pic environ de  $1620\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuillet.

-la bande d'absorption caractérisant l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  se situe aux  $1360\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$

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

Après le traitement thermique de la phase  $\text{Mg} - \text{Al} - \text{CO}_3$  à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 heures, on remarque toujours l'existence de la bande de vibration des groupements *OH* à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , mais elle est un peu réduite (devient faible), et une réduction bien nette pour les pics caractérisant l'existence des anions carbonate, montrant la perte des ces anions durant la calcination.

Sur la *figure (II-15)* nous avons donné le spectre *IRTF* de la montmorillonite sodique, l'examen de ce spectre montre les bandes d'absorptions suivantes :

-la bande située à  $3627\text{ cm}^{-1}$  avec un pic intense caractérise la montmorillonite, correspondant aux vibrations de valence des groupements *OH* de la couche octaédrique coordonnés à deux atomes d' *Al* .

-la bande d'absorption autour de  $3439\text{ cm}^{-1}$  liée aux molécules d'eau interfoliaires.

-la bande centrée vers  $1645\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Il apparaît également des bandes centrées vers  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $1119\text{ cm}^{-1}$  celles-ci correspondent aux vibrations d'élongations des liaisons *SiO* .

Les autres bandes ( $916\text{ cm}^{-1}$ ,  $836\text{ cm}^{-1}$ ,  $523\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons *Al-Al-OH*, *Al-Mg-OH* et *Si-O* respectivement. <sup>[19, 20, 21]</sup>

#### *II-4-4-Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'analyse thermogravimétrique (*ATG*) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Le but de cette caractérisation est la détermination de la teneur en eau dans les différents échantillons synthésés.

La courbe thermogravimétrique représente l'évolution de perte de la masse des échantillons en fonction de la température.

Les courbes d'ATG des différents échantillons représentées sur les figures (II-16, II-17, II-18, II-19, II-20).

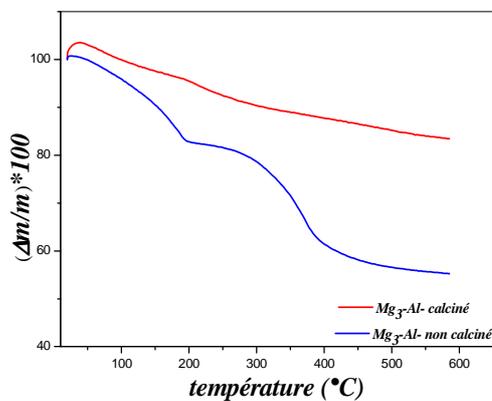


Figure (II-16): Thermogrammes des phases  $Mg_3-Al-CO_3$  avant et après la calcination.

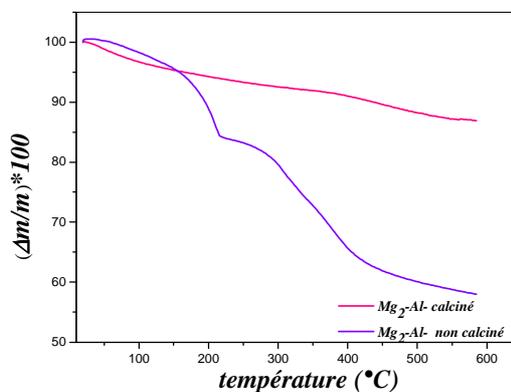


Figure (II-17): Thermogrammes des phases  $Mg_2-Al-CO_3$  avant et après la calcination.

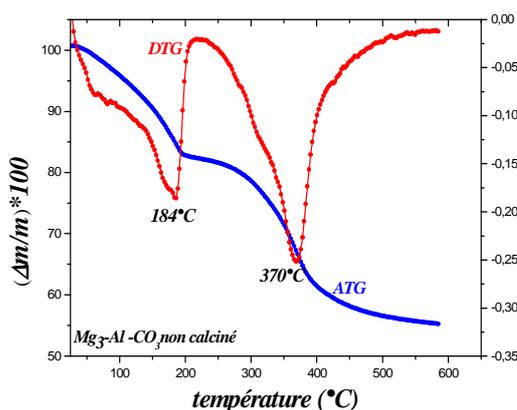


Figure (II-18): ATG et DTG de la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  non calcinée.

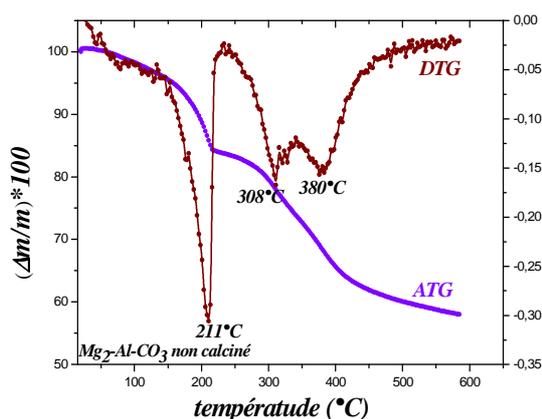


Figure (II-19): ATG et DTG de la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  non calcinée.

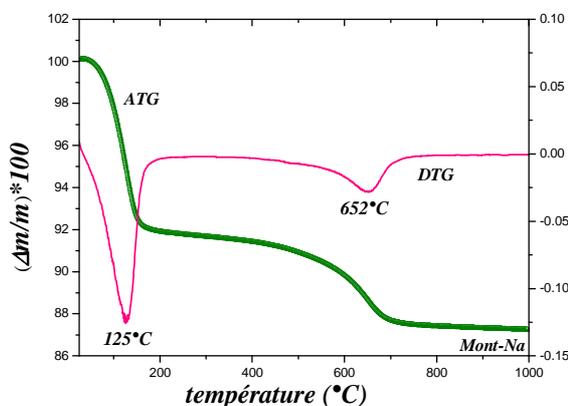
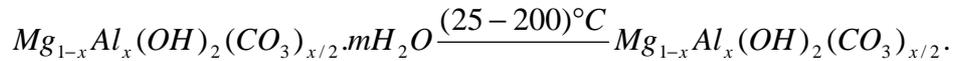


Figure (II-20): ATG et DTG de la monmorillonite-Na.

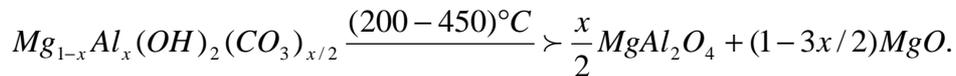
D'après les thermogrammes (II-16, II-17) des phases HDLs nous pouvons remarquer qu'il y'a deux étapes de perte, la première commence de la température ambiante jusqu'à 200°C, correspond au déshydratation de l'eau de surface et de l'eau intercalée (l'eau interlamellaire) et peut être exprimé par l'équation suivante :



En dessus de cette température la perte de masse peut être expliqué par deux phénomènes simultanés :

- ◆ une déshydroxylation des feuillets et libération des anions interfoliaire (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)
- ◆ une décomposition des structures lamellaires et formation des oxydes mixtes ceci est confirmé précédemment par DRX.

Ces phénomènes peuvent être exprimés par l'équation suivante :



La perte totale est 42%, 45% pour les deux rapports 3 et 2 respectivement.

Pour les phases HDLs calcinées dont les rapports molaires sont 2 et 3, nous observons une légère perte de 13 %, 19 % respectivement, cette perte correspond aux molécules de vapeur d'eau adsorbées après la calcination. [22,18]

D'après le thermogramme de la montmorillonite qui a été montré dans la figure (II-20), nous avons observé deux étapes de perte, la première commence de la température ambiante jusqu'à 200°C, correspond au déshydratation de toute l'eau de surface et l'eau intercalée.

La deuxième étape comprise entre (200-1000) °C, correspond à la déshydroxylation des feuillets, la perte totale est de l'ordre de 13% [23, 24]

Ces différentes pertes de la masse sont mentionnées dans les tableaux (II-8) (II-9).

Tableau (II-8): Résultats expérimentaux des pertes de masse des HDLs.

$T^{\circ}C$	25-200	200-600	% de perte totale
$Mg_2-Al-CO_3$ non calciné	16%	26%	42%
$Mg_2-Al-CO_3$ calciné	-		13%
$Mg_3-Al-CO_3$ non calciné	17%	28%	45%
$Mg_2-Al-CO_3$ calciné	-		19%

Tableau (II-9): Résultats expérimentaux des pertes de masse de la montmorillonite de sodium.

$T^{\circ}C$	25-200	200-1000	% de perte totale
Mont-Na	8%	5%	13%

#### II-4-5-Analyses texturales

##### i- Méthode BET

Les isothermes d'adsorption et désorption de  $N_2$  à 77 K sur nos échantillons sont présentés sur les figures (II-21, II-22, II-23).

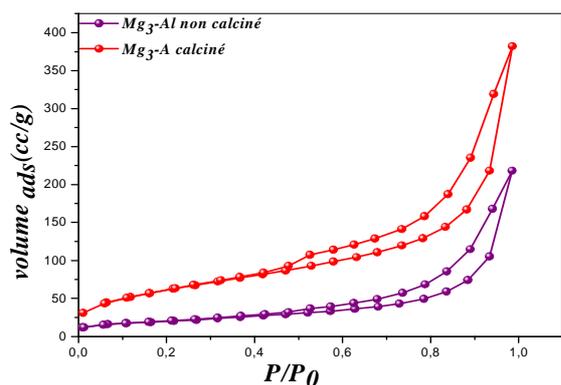


Figure (II-21): Isotherme d'adsorption et désorption de  $N_2$  sur la phase  $Mg/Al=3$  calcinée et non calcinée.

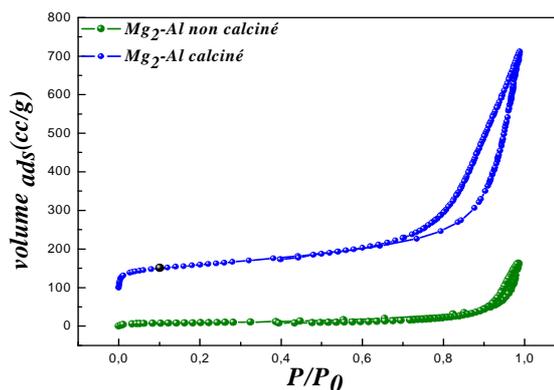


Figure (II-22): Isotherme d'adsorption et désorption de  $N_2$  sur la phase  $Mg/Al=2$  calcinée et non calcinée.

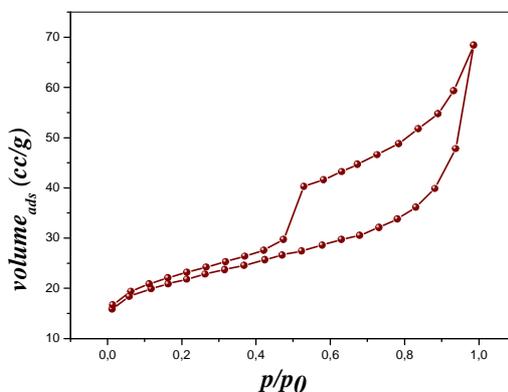
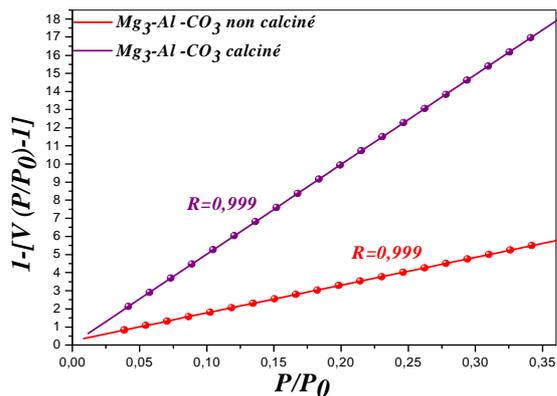
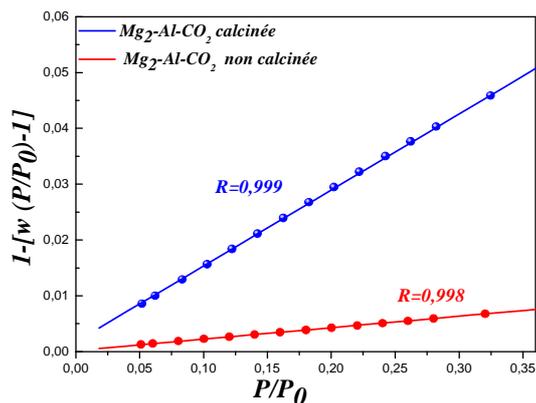


Figure (II-23): Isotherme d'adsorption et désorption de  $N_2$  sur la montmorillonite sodique.

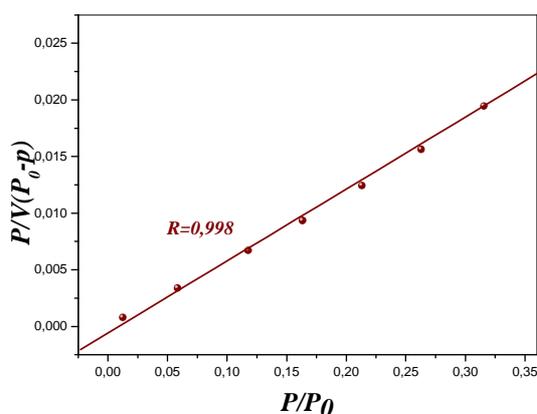
Les surfaces *BET* de nos échantillons ont été calculées à partir de l'équation qui donne l'évolution de la fonction  $\frac{P}{v(p_0 - p)}$  en fonction de la pression relative  $\frac{P}{p_0}$ , les résultats obtenus sont présentés sur les figures (II-24, II-25, II-26).



Figure(II-24): Méthode BET pour la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  calcinée et non calcinée.



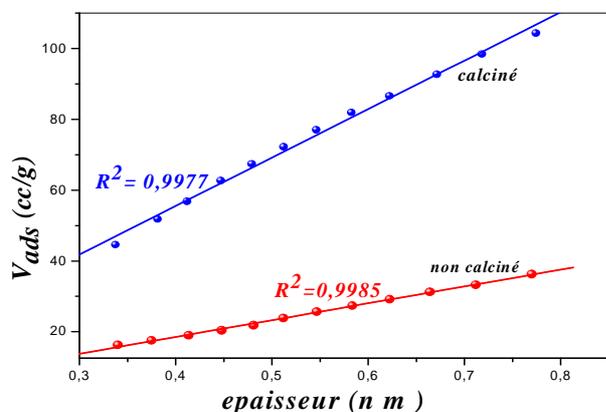
Figure(II-25): Méthode BET pour la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  calcinée et non calcinée.



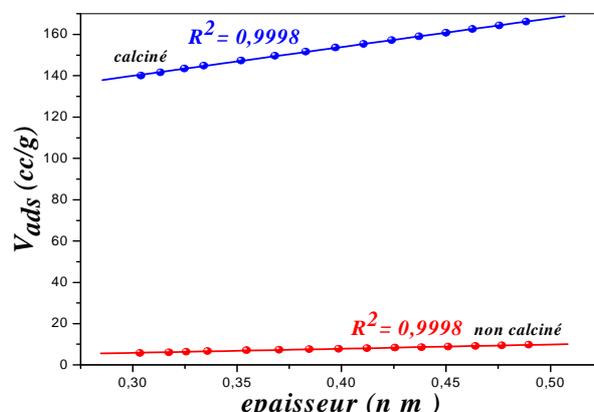
Figure(II-26): Méthode BET pour la phase montmorillonite -Na.

ii- Méthode t-plot

Dans les figures (II-27, II-28, II-29), nous avons montré la méthode t-plot de nos échantillons, qui est présente les quantités adsorbées en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée (t).



Figure(II-27): Méthode t-plot pour la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  calcinée et non calcinée.



Figure(II-28): Méthode t-plot pour la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  calcinée et non calcinée.

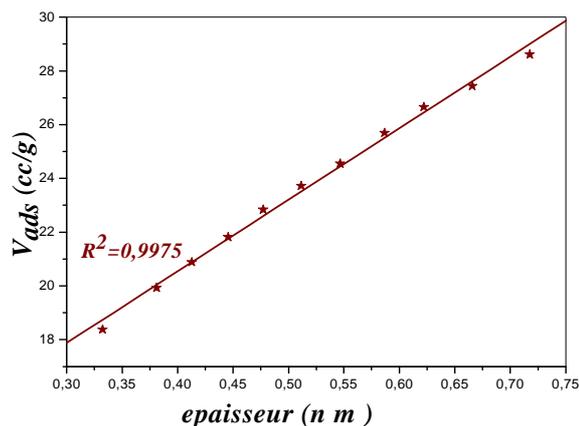


Figure (II-29): Méthode t-plot pour la montmorillonite sodique.

Les principaux résultats obtenus par l'analyse texturales (BET, t-plot) sont regroupés dans le tableau (II-10).

Tableau (II-10): Données expérimentales des études texturales des échantillons.

Phases	$V_m$ (cc/g)	$C$	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET} - S_{ext}$ ( $m^2/g$ )
R=2 non calcinée	7.2	97	31	30.6	0.4
R=2 calcinée	49.1	94.9	214	212	2
R=3 non calcinée	16.32	155.32	71	70	1
R=3 calcinée	47.29	65.62	223	207.74	15.26
Montmorillonite sodique	15.74	- 107.81	70	41.36	28.64

iii- Méthode fractale

Les courbes représentatives de la méthode de Fractale sont mentionnées sur les figures (II-30 à II-34), ces courbes ont été obtenues en portant graphiquement  $\ln(V/V_m)$  en fonction de  $\ln(\ln(P_0/P))$ , les principaux résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau (II-11).

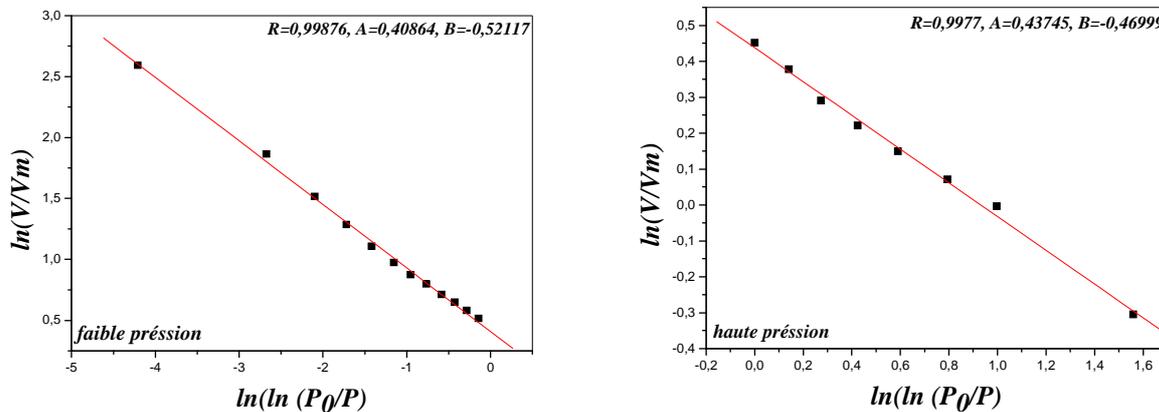


Figure (II-30): Méthode Fractale pour la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  non calcinée.

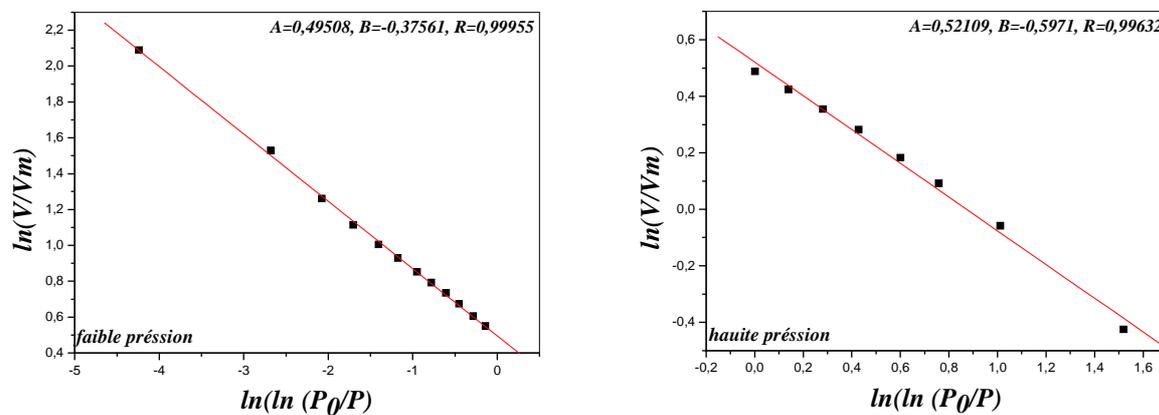


Figure (II-31): Méthode Fractale pour la phase  $Mg_3-Al-CO_3$  calcinée.

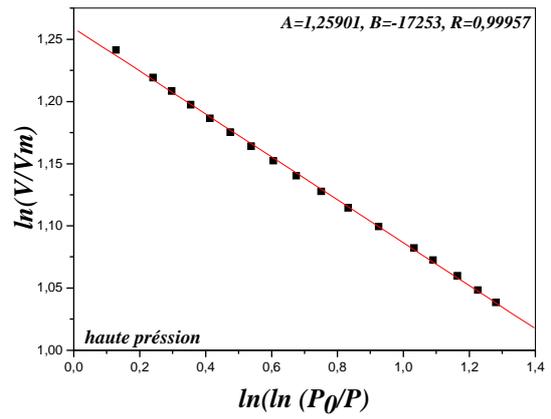
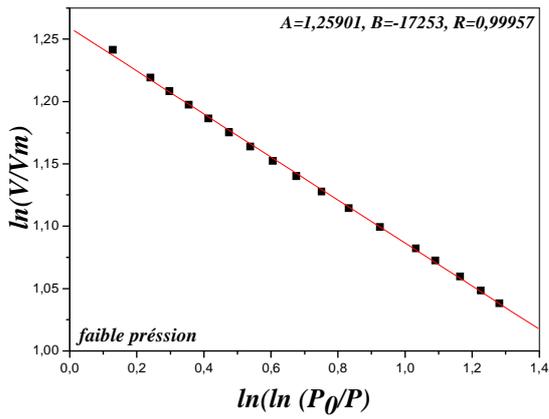


Figure (II-32): Méthode Fractale pour la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  non calcinée.

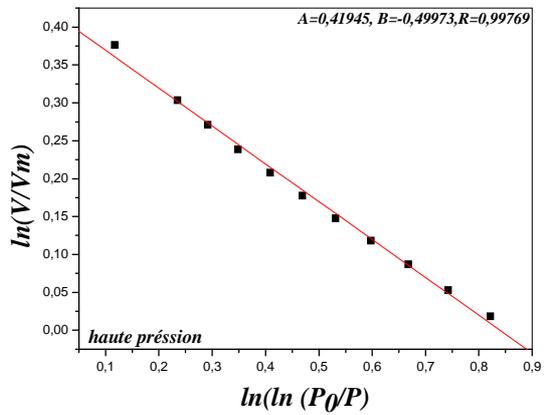
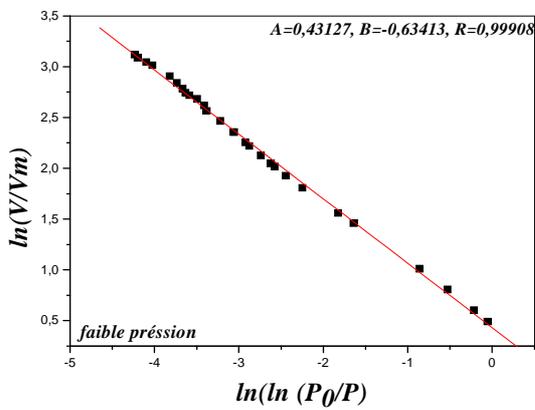


Figure (II-33): Méthode Fractale pour la phase  $Mg_2-Al-CO_3$  calcinée.

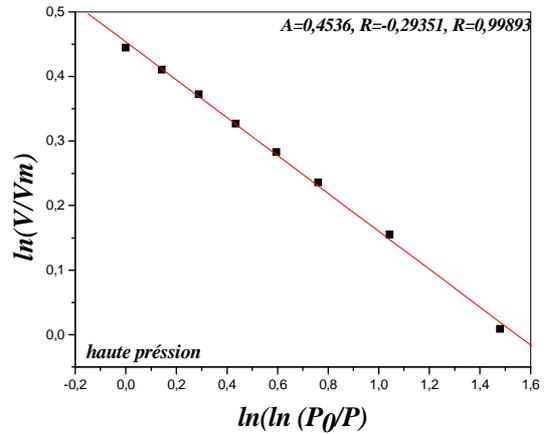
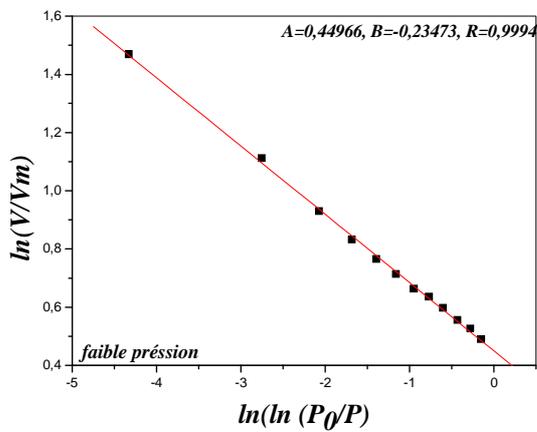


Figure (II-34): Méthode Fractale pour la montmorillonite-Na.

Tableau (II-11): Données expérimentales de la méthode Fractale.

phases	Faible P $D = 3 \left[ 1 - \frac{1}{m} \right]$	Haute P $D = 3 - \frac{1}{m}$
R=3 non calcinée	1.436	2.403
R=3 calcinée	1.933	2.530
R=2 non calcinée	1.097	2.500
R=2 calcinée	1.437	2.827
Montmorillonite-Na	2.295	2.704

D'après l'étude de l'analyse texturale, nous observons que les surfaces *BET* des échantillons *Mg-Al-CO<sub>3</sub>* calcinés (214 et 223 m<sup>2</sup>/g) pour les rapports molaires 2 et 3 respectivement sont plus grandes que les surfaces spécifiques des échantillons non calcinés (31 et 71 m<sup>2</sup>/g).

La surface spécifique de la montmorillonite sodique est de l'ordre de 70 m<sup>2</sup>/g, ces surfaces *BET* sont en accord avec les études bibliographiques. [25, 26,27 ,28]

Les surfaces externes obtenues par la méthode de *t-plot* sont inférieures à celles trouvées par la méthode *BET*, ceci indique que ces supports argileux sont des matériaux microporeux.

Par la méthode de *Fractale*, les résultats obtenus montrent l'effet du rapport molaire et du traitement thermique sur nos échantillons, ces variations de la dimension fractale sont probablement dues aux modifications du rapport molaire pendant la phase de synthèse, les valeurs de *D* des phases calcinées sont élevées que les phases non calcinées. Généralement ils comprennent entre 2 et 3 à haute pression .

*Références du chapitre II*

- [1]: Y.W. you, H. Zhao, G. F. Vance; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 (2002) 217- 226.
- [2]: N. Bouchenafa-Saïb, K. Khouli, O. Mohammedi; Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium; Desalination 217 (2007) 282-290.
- [3]: M. Boutahala; étude physico-chimique d'une montmorillonite échange application à la conduction ionique, thèse de Magister, université de Sétif (1992).
- [4]: S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau; minéralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimiques; 2<sup>ème</sup> édition (1982)114-115.
- [5]: J. Lynch; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2<sup>ème</sup> édition (2001) 124-300.
- [6]: B. Swoboda; Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (2007).
- [7]: G. Solomons, C. Fryhle, chimie organique; 7<sup>ème</sup> édition (2000) 66.
- [8]: C. Chiteure ; physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, 2<sup>ème</sup> édition (1992) 277.
- [9]: S. Caillere .S. Hénin, M. Rautureau ; minéralogie des argiles 1-structure et propriétés Physico-chimiques; 2<sup>ème</sup> édition (1982)137-147.
- [10]: F. Rouquerol, L. Luciana, P. L. lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol; Texture des matériaux pulvérulents ou poreux; Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation ,1050.
- [11]: H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur; Stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites: Effect of metal ion concentrations on morphology; Materials Research Bulletin 43 (2008) 1448-1455.
- [12]: M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocana, J. M. Gomez; Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization; Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 243-253.

- [13]: Y.W. You, H. Zhao, G. F.Vance; Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides ; *Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [14]: H. Belarbi, A. Haouzi , J. M. Douillard , J.C. Giuntini, F. Hennc; Hydration of a Na<sup>+</sup>-montmorillonite studied by thermally stimulated depolarization current; *Colloid and Interface Science* 308 (2007) 216-221.
- [15]: F.H. Lin, Y.H. Lee, C.H. Jian, Jau-Min Won, M. J. Shieha, C. Y. Wang; A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier; *Biomaterials* 23 (2002) 1981-1987.
- [16]: N. Lahoues, propriétés catalytiques d'argiles pontées: synthèse et caractérisation de catalyseurs a base de montmorillonite traitée et modifiée, thèse de Magister, université de Sétif (2005).
- [17]:H. Acharya, S. K.Srivastava, A. K. Bhowmick; Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties; *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2807-2816.
- [18]: Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P.Yuan, H. He; Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio; *Solid State Chemistry* 179 (2006) 708-715.
- [19]: B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra; Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy; *Spectrochimica Acta Part* 64 (2006) 273-278.
- [20]: E. Gunister, D. Pestreli, C. H. Unlu, O. Atıcı, N. Gungo; Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems; *Carbohydrate Polymers* 67 (2007) 358-365.
- [21]: N. Greesh, P. C. Hartmann, V. Cloete; Sanderson Adsorption of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and related compounds onto montmorillonite clay; *Colloid and Interface Science* 319 (2008) 2-11.
- [22]: L.Y. Wang, G.Q. Wu, D. G. Evans; Synthesis and characterization of a layered double hydroxide containing an intercalated nickel (II) citrate complex; *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 133-140.

- [23]: Z. Radojevi, A. Mitrovi; Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism; the European Ceramic Society 27 (2007) 1691-1695.
- [24]: Q.Y. Yue , Q. Li, B.Y. Gao, A.J. Yuan, Y. Wang; Formation and characteristics of cationic-polymer/ bentonite complexes as adsorbents for dyes; Applied Clay Science 35 (2006) 268-275.
- [25]: T. Kollar, I. Palinko, Z. Konya , I. Kiricsi; Intercalating amino acid guests into montmorillonite host; Molecular Structure 651 (2003) 335-340.
- [26]: N.N. Das, J. Konar, M.K. Mohanta, S.C. Srivastava; Adsorption of Cr (VI) and Se (IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer; Colloid and Interface Science 270 (2004) 1-8.
- [27]: F.C. Huang, J.F. Lee, C.K. Lee, W.N. Tseng, L.C. Juang; Effects of Exchange Titanium Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite; Colloid and Interface Science 256 (2002) 360-366.
- [28]: L. Zhu, S. Tian ,Y.Shi; adsorption of volatile organic compounds onto porous clay heterostructures based on spent organobentonites; clays and clay minerals 53 (2005) 123-136.

### Chapitre III- Etude de l'adsorption et de libération du diclofénac de sodium

Dans cette partie avant de discuter les résultats d'adsorption du diclofénac de sodium sur la montmorillonite sodique et l'hydrotalcite ( $Mg/Al=2$  et  $Mg/Al=3$ ) par la méthode d'échange d'ion et la méthode de reconstruction, qui ont été réalisées en fonction de l'influence des facteurs suivants: le temps de contact, l'influence de pH, l'effet de la masse, l'effet de la concentration initiale et l'effet de la température, nous donnerons brièvement une mise au point bibliographique de la théorie spectrophotométrique UV. Nous avons également déterminé le point isoélectrique des argiles, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnages des densités optiques en fonction de la concentration à différents pH allant de 4 à 12.5 et nous donnerons aussi les protocoles d'adsorption de l'anti-inflammatoire sur les argiles.

#### III-1- Spectrophotométrie UV visible

##### Généralité

La spectrophotométrie UV-visible permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. L'absorption de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante  $\sigma$  ou  $\pi$  ou non liante  $n$ ) à un niveau d'énergie plus élevée au état excité (celui d'une orbitale anti-liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ): on peut provoquer les passages :  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\tau \rightarrow \tau^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \tau^*$ .

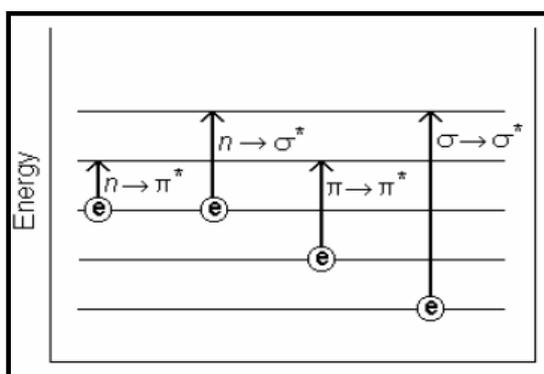


Figure (III-1): Transitions électroniques.

Cette technique sert à élucider la structure des molécules organiques en indiquant la présence ou l'absence de conjugaisons dans un échantillon donné, elle sert d'avantage à déterminer les concentrations inconnues. <sup>[1]</sup>

**L'absorption d'un rayonnement**

En langage spectroscopique, l'absorption est un phénomène au cours duquel, une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétique. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental à la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevés de la particule.

Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité.

L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M\* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$ s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation :



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation du faisceaux : la transmittance et l'absorbance. <sup>[2]</sup>

*La transmittance T*: la transmittance d'une solution et la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon.

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (loi de Lambert) } \dots\dots\dots(III-1)$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur de  $I_0$  ).

$T$  : Transmittance, souvent exprimée en %.

*L'absorption A* : l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

*Loi de Beer Lambert* : L'absorbance d'un rayonnement monochromatique est directement proportionnelle à la longueur **b** du trajet d'absorption dans le milieu à la concentration **C** de l'espèce, l'absorption est décrite par la relation suivante :

$$A = a.b.c \dots\dots\dots(III-2)$$

Où *a* est un facteur constat appelé coefficient d'absorption. La valeur et les unités de *a* dépendent évidemment des unités utilisées pour *b* et *C*, lorsque la concentration est exprimée en mol/l et la longueur du trajet d'absorption en centimètre, le facteur constant est appelé le coefficient d'absorption molaire et il est représenté par le symbole  $\epsilon$  et leur unité est ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).

$$A = \epsilon.b.c \dots\dots\dots(III-3)$$

La loi de *Beer Lambert* s'applique également aux solutions qui contiennent plus d'une substance absorbante, à condition qu'il n'y ait aucune interaction entre les diverses espèces, l'absorbance totale d'un système à composantes vaut :

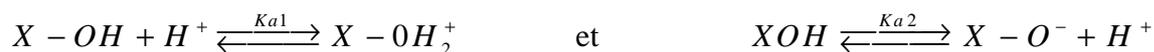
$$A_{total} = A_1 + A_2 + \dots\dots A_n = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2 + \dots\dots \epsilon_n l c_n \dots\dots\dots(III-4)$$

Où les indices se rapportent aux composantes absorbantes 1, 2, ..., n. [2,3]

**III-2- Détermination du point isoélectrique des argiles**

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux naturels; ce sont les groupements *Si-OH* et *Al-OH*, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit, donc ici d'une charge dépendante du pH.

Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées par les équations suivantes :



Où  $Ka_1$  et  $Ka_2$  sont les constantes respectives de ces équilibres, et X représente soit Al soit Si.

En milieu acide, l'espèce chargée positivement est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce chargée négativement qui est majoritaire. En fonction du pH, les feuillets du minéral acquièrent donc une charge positive, nulle ou négative.

Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions de  $X-OH_2^+$  et  $X-O^-$  sont équivalentes: c'est le point de charge nulle qui a pour valeur  $pH_{PCN} = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$  ..... (III-5)

Donc le point isoélectrique *PIE* ou bien le point de charge nulle *PCN* est défini comme étant le *pH* où les charges positives sont égales aux charges négatives.

Le protocole de détermination du  $pH_{PIE}$  consiste à préparer une série des solutions de *NaCl* (0.01 M, V=50 ml, 99.9%, ALDRICH) à différents *pH* (2 à 12) qui ont été ajustés par l'addition de *HCl* (1M, 36%, d=1.18, organiques) et /ou *NaOH* (1M, 99%, RECTAPUR), par la suite mise en contact avec des masses des argiles (hydrotalcite non calciné, hydrotalcite calciné et la montmorillonite sodique) de 100 mg sous agitation pendant 24 heures, ce protocole est décrit par N. Wibowo et al. [4]

Sur la figure (III-2) nous avons tracés les courbes de  $pH_{final}$  en fonction de  $pH_{initial}$  et les courbes de  $(pH_{fin} - pH_{init})$  en fonction de  $pH_{init}$ , les données expérimentales sont présentées dans le tableau (B-1) de l'annexe B.

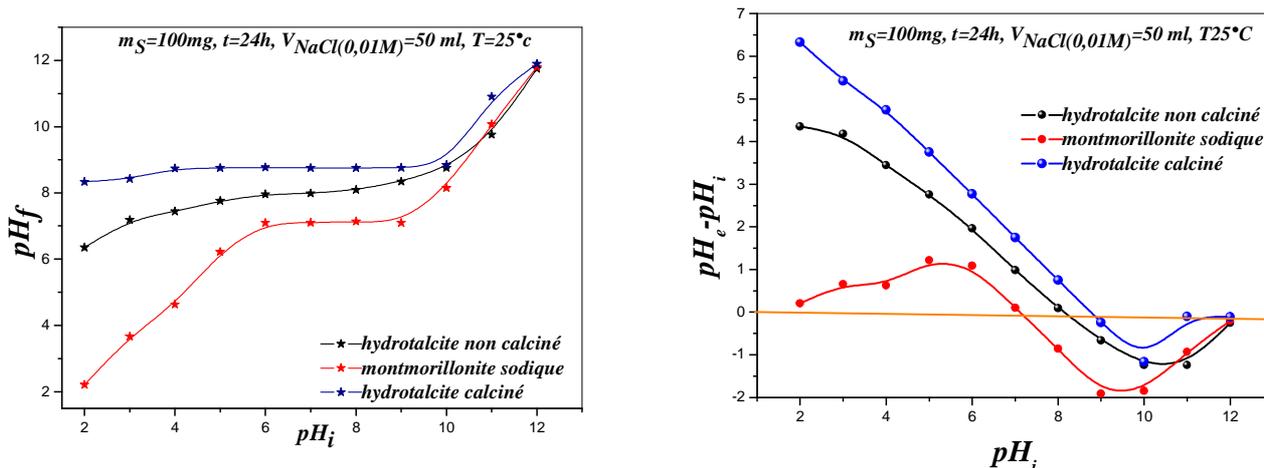


Figure (III-2): Détermination des points isoélectriques.

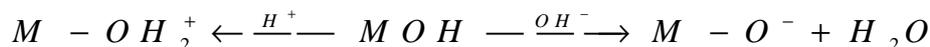
D'après cette figure nous remarquons trois domaines:

Domaine où le  $pH < pH_{PIE}$  :  $pH_{final}$  augmente avec l'augmentation de  $pH_{initial}$ , les argiles donc sont chargées positivement, par conséquent notre échantillon devient un échangeur anionique.

Domaine où le  $pH > pH_{PIE}$  :  $pH_{final}$  diminue avec l'augmentation de  $pH_{initial}$  et les argiles sont chargées négativement, donc la argile devient un échangeur cationique.

Domaine intermédiaire : nous observons que le  $pH_{final}$  demeure constant avec l'augmentation de  $pH_{initial}$  traduisant l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives, donc le point isoélectrique se situe dans ce domaine, et les valeurs obtenues sont ( $pH_{PIE-Mont-Na} = 7.06$ ,  $pH_{PIE-HT-noncal} = 8.11$ ,  $pH_{PIE-HT-cal} = 8.75$ ), ces résultats sont en accord avec celles trouvées en bibliographie qui sont de l'ordre de (6.6-7.5 pour la Mont-Na et 8.5-12 pour les argiles anioniques). [5, 6, 7]

L'équation générale qui explique ce phénomène est la suivante :



### III-3-Préparation des solutions étalons

Les courbes d'étalonnages sont présentées dans les figures (A-1 - A-18) en annexe (A), la méthode de réalisation consiste à préparer une solution mère de concentration donnée  $10^{-4}$  M à partir de la quelle nous avons préparés par dilutions successives une série des solutions de concentration bien déterminées variant de  $10^{-4}$  M à  $10^{-5}$  M à différents pH (4 à 12.5), par la suite analysées par spectroscopie UV-visible (*pharmaspec UV-1700 SHIMADZU*,  $\lambda_{max} = 276nm$ ) qui donne la variation de *densité optique DO* en fonction des concentrations  $C_i$  des solutions aqueuses du diclofénac de sodium (*SIGMA, D6899-25G*). Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999, ces courbes servant à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par application de la loi de *Beer Lambert*.

### III-4-Protocole d'adsorption du diclofénac de sodium dans les argiles

Les études expérimentales d'adsorption du diclofénac de sodium (*SIGMA, D6899-25G*) sur les supports argileux (hydrotalcite non calciné, hydrotalcite calciné et la

montmorillonite sodique) ont été réalisées en fonction des différents paramètres (masse initiale, le pH, la cinétique d’adsorption, la température et la concentration initiale).

**III-4-1- L’effet de  $pH_{initial}$  sur l’adsorption**

Le  $pH$  joue un rôle important dans les phénomènes d’adsorption pour cela on a étudié son influence dans les conditions suivantes ( $m=100\text{ mg}$ ,  $V= 50\text{ ml}$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ). Dans cette étude nous faisons varier le  $pH_{initial}$  de 4 à 12, qui a été ajusté avec  $NaOH$  (1M, 99%, RECTAPUR) et  $HCl$  (1M, 36%,  $d=1.18$ , organics).

Le but principal est la détermination du  $pH$  favorable pour l’adsorption, les résultats sont représentés sous forme de  $Q_{ads}$  en fonction de  $pH_{initial}$ .

**III-4-2- L’effet de la masse sur l’adsorption**

L’effet de la masse de l’adsorbant a été étudié en variant la masse de 25 mg à 400 mg. Le solide a été mélangé avec la solution de diclofénac de sodium de volume de 50 ml et de concentration constante ( $C_0 = 10^{-4}\text{ M}$ ). Les erlenmeyers sont ensuite fermés et agités à une température ambiante pendant 24 heures. Après la centrifugation, la concentration d’équilibre a été déterminée par l’UV Visible. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de  $Q_{ads}=f$  (masse initiale).

**III-4-3- Cinétique d’adsorption**

L’objectif de cette étude est de déterminer le temps nécessaire afin d’obtenir l’équilibre entre d’adsorbant et l’adsorbant (la phase liquide et la phase solide). Le protocole de réalisation est le suivant :

Dans des erlenmeyers de 50 ml, on met en contact la phase solide et le diclofénac de sodium sous agitation pendant des temps variés de 1 heure à 24 heures.

Les solutions ont été en suite centrifugées, puis la concentration a été déterminée par UV visible. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbe  $Q_{ads} = f(t)$  et/ou sous

forme  $\frac{(c_i - c_e)}{c_i} = f(t)$ .

$$Q_{ads} = \frac{(c_i - c_e)V}{m} \dots\dots\dots (III-6)$$

Avec

$Q_{ads}$  : La quantité adsorbée.

$c_i$  : La concentration initiale.

$c_e$  : La concentration après adsorption.

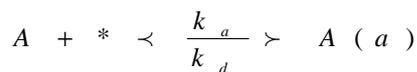
$V$  : Volume de la solution.

$m$  : La masse de l'adsorbant. [8]

**Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Il existe différents modèles de cinétique d'adsorption en littérature, parmi ces modèles nous avons utilisé : Le modèle pseudo-premier ordre (linéaire et non linéaire), le modèle pseudo-second ordre (linéaire et non linéaire), le modèle d'Elovich et le modèle de la diffusion interparticule.

Considérons que l'adsorption du soluté A dans la solution est la suivante :



Où  $k_a$  et  $k_d$  sont les constantes des vitesses d'adsorption et de désorption respectivement, et  $\theta$  représente le taux de recouvrement.

Les vitesses d'adsorption et de désorption sont :

$$v_a = k_a C (1-\theta) \dots \dots \dots (III-7)$$

$$v_d = k_d \theta \dots \dots \dots (III-8)$$

$\theta$  : taux de recouvrement ( $0 \leq \theta \leq 1$ ).

$C$  : la concentration molaire du soluté pendant la réaction.

L'équation de la vitesse totale de la réaction s'écrit donc sous la forme :

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \dots \dots \dots (III-9)$$

Ou bien :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1-\theta) - k_d \theta \dots \dots \dots (III-10)$$

La concentration du soluté dans la solution diminue sous l'effet de l'adsorption de ce dernier sur la surface du solide, c'est-à-dire :

$$C = C_0 - \beta \cdot \theta \dots\dots\dots(III-11)$$

$C_0$  : la concentration molaire initiale du soluté.

$C$  : la concentration molaire du soluté pendant la réaction.

$$Et : \beta = \frac{m_c \cdot q_m}{M_w \cdot V} \dots\dots\dots(III-12)$$

$m_c$  : la masse du soluté (g).

$q_m$  : la capacité maximale de l'adsorbant.

$M_w$  : la masse molaire du soluté (g/mole).

$V$  : volume de la solution (litre).

$\beta$  peut s'écrire aussi selon l'équation suivante à l'équilibre :

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \dots\dots\dots(III-13)$$

$C_e$  : la concentration molaire du soluté à l'équilibre.

$\theta_e$  : le taux de recouvrement à l'équilibre.

En insérant l'équation (III-11) dans l'équation (III-10), on obtient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(III-14)$$

C'est l'équation générale qui est utilisée à différentes conditions pour la dérivation de divers modèles de la cinétique d'adsorption. <sup>[9,10]</sup>

**1-Modèle du pseudo-premier ordre**

Si  $C_0 \gg \beta\theta$ , l'équation (III-14) devient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(III-15)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \dots\dots\dots(III-16)$$

Par définition on pose:

$$f = k_a C_0 = f + k_d \dots\dots\dots(III-17)$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \dots\dots\dots(III-18)$$

En substituant les deux équations (III-17) et (III-18) dans l'équation (III-16), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta \dots\dots\dots(III-19)$$

L'intégration de l'équation (III-19) nous donne:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - k_1 \theta} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(III-20)$$

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{k_1}{f} \theta\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(III-21)$$

À partir des équations (III-17) et (III-18), nous avons:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{k_a C_0 + k_d}{k_a C_0} \dots\dots\dots(III-22)$$

Par définition de la constante d'équilibre :  $K = \frac{k_a}{k_d}$  , l'équation (III-22) se transforme en :

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \dots\dots\dots(III-23)$$

En insérant les équations (III-22) et (III-23) dans l'équation (II-21), on obtient :

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(III-24)$$

Sachant que:

$$\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e} \dots\dots\dots(III-25)$$

Donc l'équation (III-23) se transforme à :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(III-26)$$

D'où :  $k_1$  : la constante de vitesse du modèle *pseudo-premier ordre*.

La linéarisation de l'équation de Lagergren obtenue à partir du modèle pseudo-premier ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 * t \dots\dots\dots(III-27)$$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mole / g).

$q_t$  : quantité adsorbée au temps t (mole / g).

$k_1$  : constante de vitesse (temps<sup>-1</sup>).

**2-Modèle du pseudo-second ordre**

Si la concentration initiale du soluté n'est pas vraiment élevée par rapport au  $\beta\theta$  de l'équation (III-14), l'intégration de l'équation (III-14) se fait directement dans ce cas.

Par réarrangement de l'équation (III-14), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a\beta\theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right)k_a\theta + k_aC_0 \dots\dots\dots(III-28)$$

Ou bien :

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \dots\dots\dots(III-29)$$

On posant :  $a = k_a\beta$

$$b = -(\beta + C_0 + 1/K)$$

$$f = k_aC_0$$

Par intégration de l'équation (III-29), on obtient :

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(III-30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[ \text{Ln} \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} - \text{Ln} \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right] = t \dots\dots\dots(III-31)$$

En mettant :

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \dots\dots\dots(III-32)$$

$$\gamma = b - \lambda \dots\dots\dots(III-33)$$

$$\xi = b + \lambda \dots\dots\dots(III-34)$$

$$\text{Ln} \frac{\gamma}{\xi} = \tau \dots\dots\dots(III-35)$$

L'équation (III-31) se transforme en :

$$\text{Ln} \left( \frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) = \lambda t \dots\dots\dots(III-36)$$

Donc:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \dots\dots\dots(III-37)$$

Cette équation représente la variation du taux de recouvrement  $\theta$  en fonction du temps.

Nous appliquons les conditions limites à  $t=0$  et à  $t= \infty$  dans l'équation (III-37) à  $t=0$ , pour vérifier la validité de cette dernière :

$$\theta_0 = \frac{\xi e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\tau})} \dots\dots\dots(III-38)$$

à  $t=0, \theta_0 = 0$

à  $t \longrightarrow \infty$  ce qui correspond physiquement à l'équilibre ou bien à l'équilibre), l'équation (III-37) devient:

$$\theta_e = \frac{\xi}{2a} \dots\dots\dots(III-39)$$

ou bien :

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \dots\dots\dots(III-40)$$

Ce qui représente l'isotherme de Langmuir.

L'équation (III-36) se transforme par réarrangement à l'équation:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^{\tau})} \dots\dots\dots(III-41)$$

En utilisant l'équation (III-35) :

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \dots\dots\dots(III-42)$$

En faisant des approximations mathématiques pour des petites valeurs de  $x$  :

$$e^x \approx 1 + x \dots\dots\dots(III-43)$$

En utilisant l'approximation précédente et en remplaçant la valeur de  $x = \lambda t$  dans l'équation (III-42) nous obtenons:

$$\theta \approx \frac{\xi\gamma(1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma\lambda t)} \dots\dots\dots(III-44)$$

ou bien :

$$\theta \approx \frac{\xi\gamma\lambda t}{2a(\xi - \gamma - \gamma\lambda t)} \dots\dots\dots(III-45)$$

Sachant que à  $t=0$ ,  $\theta_0 = 0$  et par la substitution de l'équation (III-39) dans l'équation (III-45) on obtient :

$$\theta \approx -\frac{\theta_e \gamma \lambda t}{(2\gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(III-46)$$

Le réarrangement de cette dernière donne :

$$\frac{1}{\theta} = -\frac{2}{\gamma\theta_e} * \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \dots\dots\dots(III-47)$$

ou bien :

$$\frac{1}{\theta} = -\frac{2}{\gamma\theta_e} * \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \dots\dots\dots(III-48)$$

En remplaçant  $\theta = \frac{q}{q_m}$ ,  $\theta_e = \frac{q_e}{q_m}$

$$\frac{t}{q} = -\frac{2}{\gamma q_e} + \frac{1}{q_e} * t \dots\dots\dots(III-49)$$

Par définition de  $K_2$

$$K_2 = -\frac{\gamma}{2q_e} \dots\dots\dots(III-50)$$

En substituant l'équation (III-50) dans l'équation (III-49) on obtient le modèle de cinétique de pseudo – second ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(III-51)$$

Avec :

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mole/g).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mole / g).

$k_2$  : constante de vitesse de pseudo – second ordre (g / mg. min).

$t$  : temps (m) .

$V = K_2 * q_e^2$  vitesse initiale d'adsorption (mole/g.min).

**3-Modèle d'Élovich**

L'équation est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \dots\dots\dots(III-52)$$

D'où la linéarisation de la forme est donné sous forme

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \dots\dots\dots(III-53)$$

$\alpha$ : la quantité initiale adsorbée (mole/g.min)

$\beta$ : la constante de désorption (mole /g)

**4-Modèle de la diffusion intraparticule**

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i * t^{0.5} \dots\dots\dots(III-54)$$

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$\ln q_t = \ln k_i + 0.5 \ln t \dots\dots\dots(III-55)$$

Avec :

$k_i$ : constante de diffusion intraparticule (mol / g min<sup>0.5</sup> ).

**5-Modèle pseudo-premier ordre non linéaire**

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :  $q_t = q_e (1 + \exp(-k_1 * t)) \dots\dots\dots(III-56)$

**6-Modèle pseudo- second ordre non linéaire**

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :  $q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t}$  ..... (III-57)

**III-4-2-Effet de la température**

L'objectif de cette étude est de déterminer l'effet de la température sur l'adsorption et éventuellement l'énergie d'activation de l'adsorption du diclofénac de sodium sur les argiles à T =25°C, T=30°C, T=40°C, T=60°C. Dans des erlenmeyers de 50 ml, on met en contact la phase solide et le diclofénac de sodium sous agitation pendant des temps variés de 1 heure à 24 heures. Les solutions ont été ensuite centrifugées, puis la concentration a été déterminée par UV visible. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbe  $Q_{ads} = f(t)_T$ .

**III-4-3-Isotherme d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbant et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant. L'étude a été menée avec une masse m=100 mg de chaque échantillon et de volume V= 50 ml de solution du diclofénac de sodium. Les essais ont été effectués à la température T=25°C, la concentration initiale varie de  $10^{-3}$  M à  $2 \cdot 10^{-5}$  M, le temps de contact pris est égal à 24 heures, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été centrifugés et les surnageants ont été prélevés, analysés par UV-visible à une longueur d'onde ( $\lambda = 276 \text{ nm}$ ).

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe  $Q_{ads} = f(Ce)$  et modélisés par :

**1- Modèle de Langmuir**

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \left[ \left( \frac{1}{b \times K_l} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \left( \frac{1}{b} \right) \right] \dots \dots \dots (III-58)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{b \times K_l}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{b}$ , ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre :  $K_l$  et  $b$

**2-Modèle de Freundlich**

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisé pour représenter les donnés expérimentales Les concentrations adsorbées sont liées par la relation :

$$Q_{ads} = K_f C_e^n \dots \dots \dots (III-59)$$

Les paramètres  $K_f$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(Q_{ads}) = \text{Log}(K_f) + n \text{Log}(C_e) \dots \dots \dots (III-60)$$

La faiblesse des modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* tient au fait qu'il ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site. [11, 12,13]

**3-Modèle de Sips**

Le modèle de *Freundlich* est caractérisé par l'augmentation de la quantité adsorbée avec la concentration initiale, le *Sips* a proposé une équation similaire à l'équation de *Freundlich*, et qu'elle a une limite lorsque la concentration est suffisante.

La quantité adsorbée est présentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{ms} * K_s * C_e^{ms}}{1 + K_s * C_e^{ms}} \dots \dots \dots (61)$$

Où

$q_{ms}$  : présente la capacité maximale d'adsorption, et  $K_s$  est la constante d'équilibre.

**4- Modèle de Langmuir- Freundlich généralisé**

La quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{mLF} * (K_{LF} * C_e)^{mLF}}{1 + (K_{LF} * C_e)^{mLF}} \dots\dots\dots(62)$$

Où

$q_{mLF}$  : Présente la capacité maximale d'adsorption,  $K_{mLF}$  est la constante d'équilibre.

III-5-Résultats et discussion

a : Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du diclofénac de sodium

Les résultats de l'adsorption du diclofénac de sodium sur l'hydrotalcite calciné ( $R=2$ ,  $R=3$ ) en fonction du pH sont montrés sur les tableaux (B-4) et les différentes courbes trouvées sont présentées dans la figure (III-3). Dans cette figure nous avons présenté l'évaluation du  $pH_e$  (à l'équilibre) en fonction du  $pH_i$  (pH initiale de la solution) et la capacité d'adsorption en fonction du  $pH_i$ .

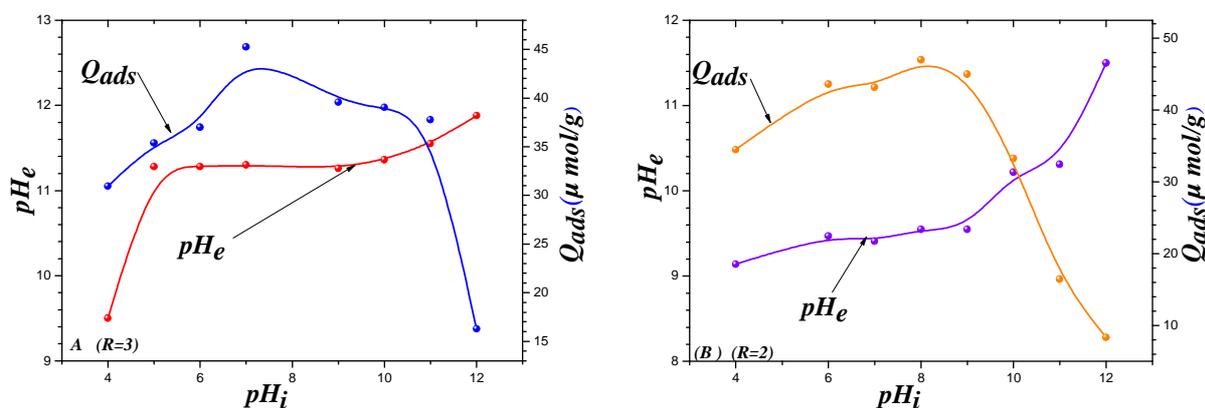
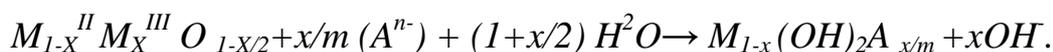


Figure (III-3): Effet du pH sur l'adsorption du diclofénac-Na sur les phases calcinées : (A)  $Mg_3-Al-CO_3$ , (B)  $-Mg_2-Al-CO_3$  à ( $m=100\text{ mg}$ ,  $t=24\text{ h}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ,  $V=50\text{ ml}$ ).

D'après la figure (III-3) qui montre la variation de  $pH_e$  en fonction du  $pH_i$ , nous constatons de façon générale que les domaines de  $pH_i$  sont divisés en trois:

**Domaine des faibles valeurs de  $pH_i$  [2-4]:** Selon la courbe le  $pH_e$  à l'équilibre augmente au fur et à mesure que le  $pH_i$  augmente. Cette augmentation est due de la reconstruction de la structure en feuillet de l'hydrotalcite et la libération des  $OH^-$ .



**Domaine intermédiaire de  $pH_i$  [4-9]:** Dans ce domaine nous observons que le  $pH_e$  reste constant avec l'augmentation de  $pH_i$ . La relation entre  $pH_i$  et  $pH_e$  à l'équilibre lors de l'adsorption du diclofénac de sodium dans ce stade est traduit par l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives et suggère que l'hydroxyde double lamellaire calciné présente un pouvoir tampon important.



Milieu acide  $pH_e = pH_i$  Milieu basique

Domaine aux fortes valeurs de  $pH_i$  [10-12]: Pour les valeurs de  $pH_i > 10$  le  $pH_e$  diminue, cette diminution peut être expliquée par l'adsorption compétitive des ions  $OH^-$  de la solution par l'hydrotalcites.

La capacité d'adsorption est faible dans les  $pH_i$  très acides car la molécule est faiblement dissociée à ce  $pH$  et il y'a une compétition avec les  $Cl^-$  de la solution. Elle est faible ainsi à des  $pH_i$  très basiques qui est due à la compétition avec les ions  $OH^-$  de la solution. Mais la quantité adsorbée à  $pH_i$  neutre ou faiblement basique est maximale ( $Q_{ads (Mg/Al=3)} = 45.24 \mu mol/g$ ,  $Q_{ads (Mg/Al=2)} = 47.11 \mu mol/g$ ).

**b – Etude de l'effet de masse de l'adsorbant**

Les différents résultats obtenus sont montrés dans les tableaux (B-5-B-6), ils sont tracés sous forme de courbe  $Q_{ads}=f(m)$  et  $x=f(m)$  avec  $Q_{ads} = \frac{x}{m}$ .

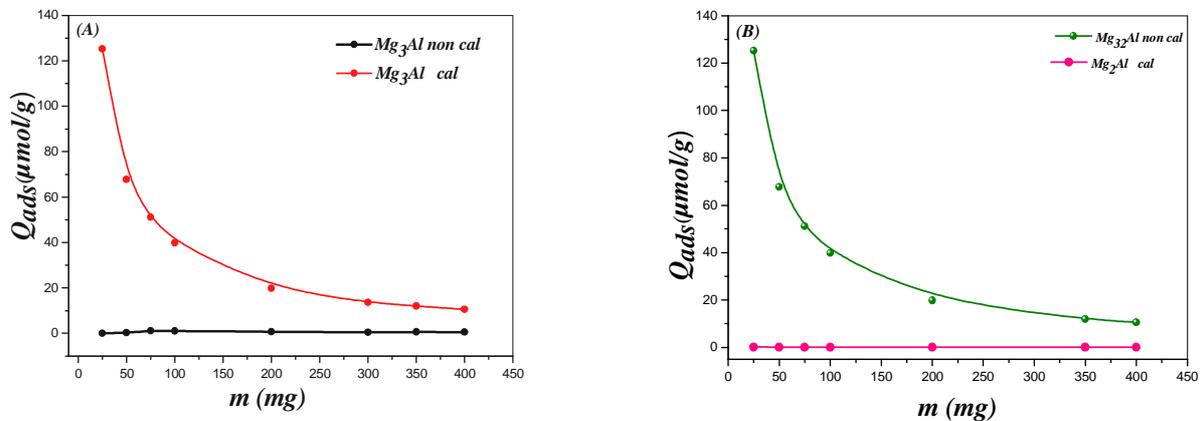
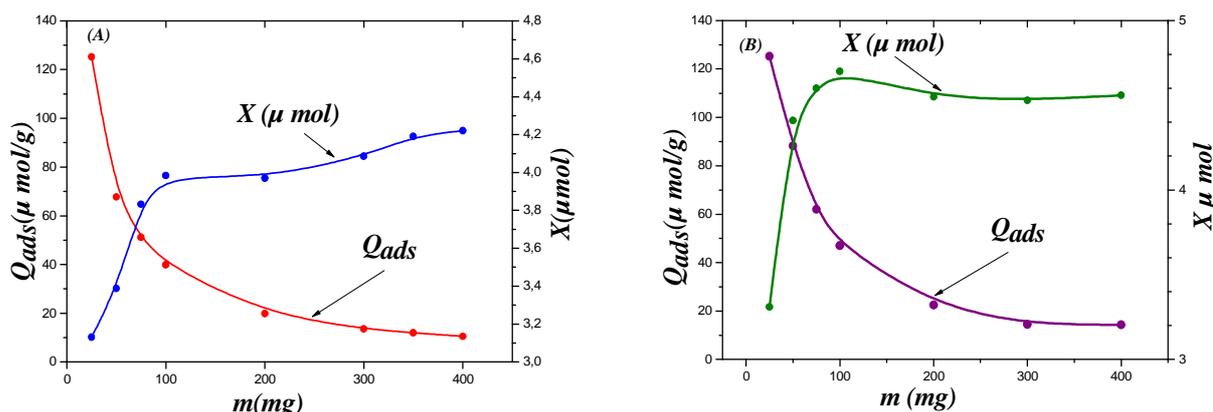


Figure (III-4): Effet de la masse de  $Mg-Al-CO_3$  calciné et non calciné sur l'adsorption du diclofénac-Na : A ( $Mg/Al=3$ ), B ( $Mg/Al=2$ ) à ( $pH_i= 7$ ,  $T=25^\circ C$ ,  $t=24h$ ,  $V=50 ml$ ,  $C_i=10^{-4}M$ ).



**Figure (III-5): Capacité d'adsorption du diclofénac-Na sur Mg-Al calciné : A (Mg/Al=3), B (Mg/Al=2) à ( $p\text{Hi}=7$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $t=24\text{ h}$ ,  $V=50\text{ ml}$ ,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ).**

Les figures (III-4, III-5) montrent que la quantité adsorbée exprimée en ( $\mu\text{mol/g}$ ) diminue avec l'augmentation de la masse de  $\text{Mg-Al-CO}_3$  non calcinée et  $\text{Mg-Al}$  calcinée à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures dont le rapport molaire varie entre deux et trois, cette diminution est expliquée par l'augmentation des sites d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant par contre la quantité d'adsorbé reste limitée (même concentration initiale).

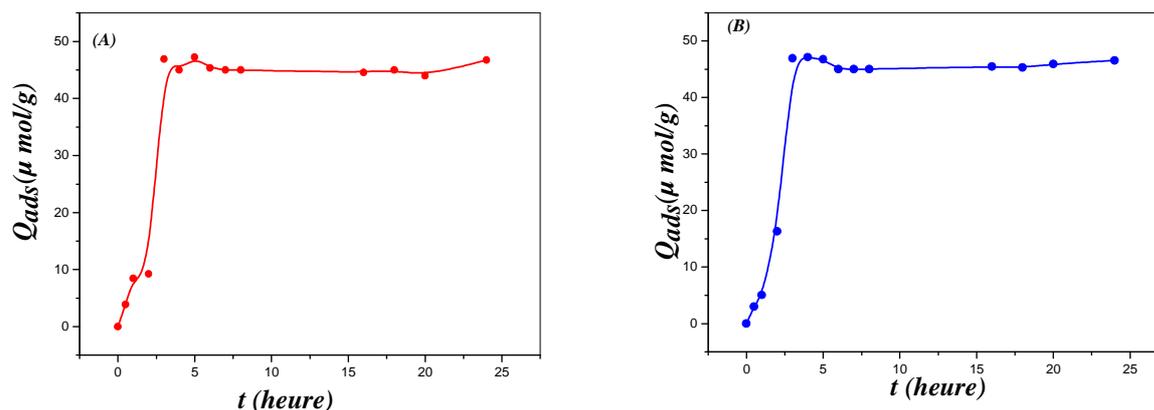
Les échantillons non calcinés présentent des adsorptions très faibles par rapport à l'hydrocalcite calcinée. La diminution de la quantité adsorbée sur le  $\text{Mg-Al-CO}_3$  non calcinée est expliquée par la faible surface spécifique, cette dernière qui augmente avec le traitement thermique.

Pour l'hydrocalcite calcinée la quantité adsorbée  $X$  exprimée au ( $\mu\text{mol}$ ) atteint un plateau de saturation dans le domaine de masse varié entre ( $100 - 400\text{ mg}$ ).

D'après ces résultats on peut conclure que la méthode d'intercalation par reconstruction est meilleure que la méthode d'échange ionique.

### c- Cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium

Les résultats de la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium sur les hydrocalcites dont le rapport molaire varie entre 2 et 3 sont tracés sous forme de courbe  $Q_{ads}=f(t)$  et présentés dans la figure (III-6), les données expérimentales de cette étude sont regroupées dans le tableau (B-7).



**Figure (III-6):** Cinétique d'adsorption du diclofénac -Na sur Mg-Al calciné : (A)  $\text{Mg/Al}=3$ , (B)  $\text{Mg/Al}=2$  à ( $m=100$  mg,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $C_i=10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pHi}=7$ ,  $V=50$  ml).

D'après la *figure (III-6)* nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures environ, nous observons aussi que l'allure des deux courbes est similaires et bien présentés, généralement elles sont divisées en deux périodes qui peuvent être expliquées par:

La première période [0 - 4h] est très lente car les supports argileux subissent une réaction de reconstruction en absence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La deuxième période [4h - 24 h] dans cette période l'intercalation devient lente car après reconstruction les ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  présents dans la solution entrent en compétition avec le diclofénac de sodium.

#### *d- Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na.*

La température est un facteur à un effet significatif sur le phénomène d'adsorption. Les résultats de cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium sur les hydrotalcites dont le rapport molaire varie entre 2 et 3 en fonction de la température sont tracés sous forme de courbe  $Q_{ads} = f(t)_T$  et présentés dans la *figure (III-7)*, les données expérimentales de cette étude sont regroupés dans les *tableaux (B-8, B-9, B-10)*.

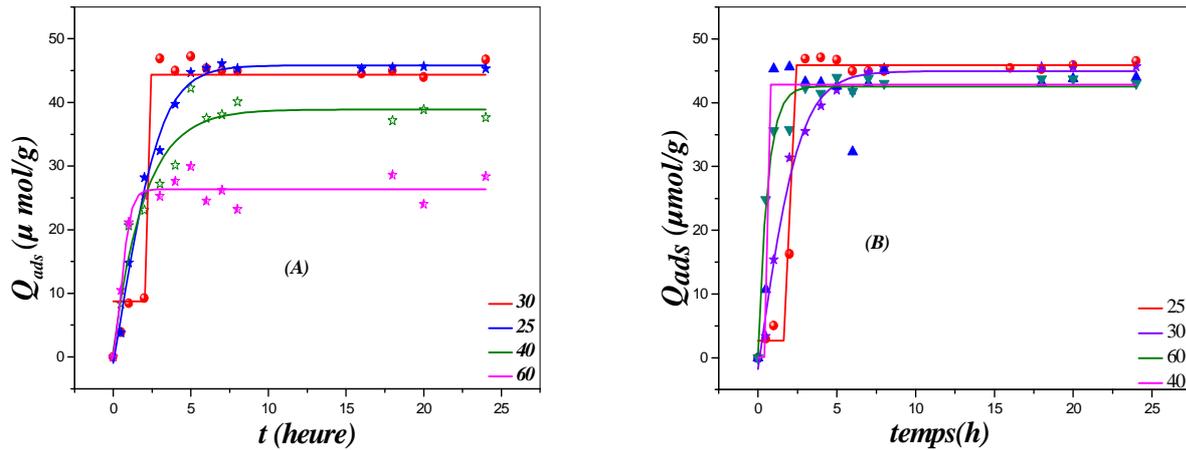


Figure (III-7) : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du diclofénac -Na :  
 (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à (m=100 mg, C<sub>i</sub>=10<sup>-4</sup>M, pHi=7, V=50 ml).

D'après cette figure nous avons remarqué que les courbes sont presque superposées c'est-à-dire il n'y a pas une grande différence entre les quantités maximale à différente température malgré qu'elle augmente pour le  $Mg/Al=2$ , mais elle influe légèrement sur le processus de l'adsorption pour le  $Mg/Al=3$ .

**Modélisation de cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les HDLs**

Les différents modèles appliqués sont :

Le modèle de pseudo-premier ordre linéaire  $Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 * t$  et non linéaire  $q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$  .

Le modèle de pseudo-second ordre linéaire  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$  et non linéaire

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

Le modèle d'Elovich  $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$  .

Le modèle de la diffusion intra-particulaire  $\ln q_t = \ln k_i + 0.5 \ln t$  .

Les résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les  $Mg/Al$  en fonction de T sont montrés dans les figures (III-8, III-9, III-10, III-11, III-12, III-13).

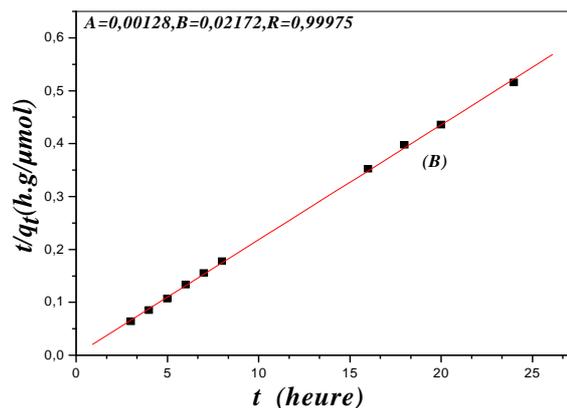
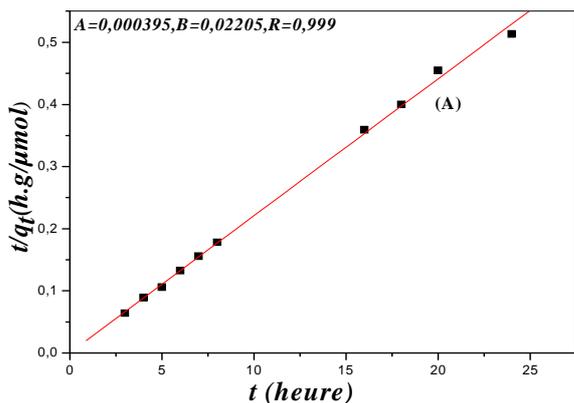


Figure (III-8): Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=25°C.

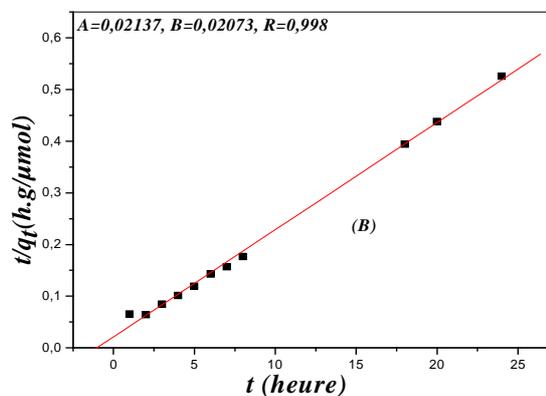
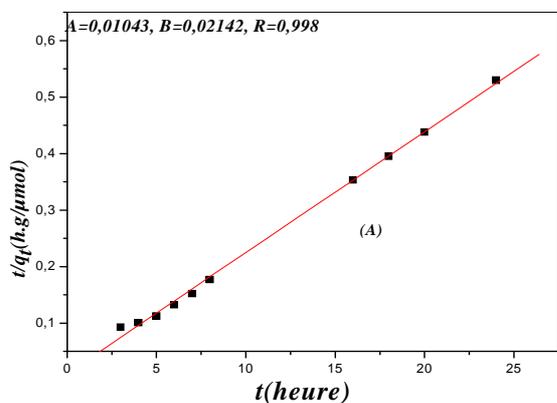


Figure (III-9): Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=30°C.

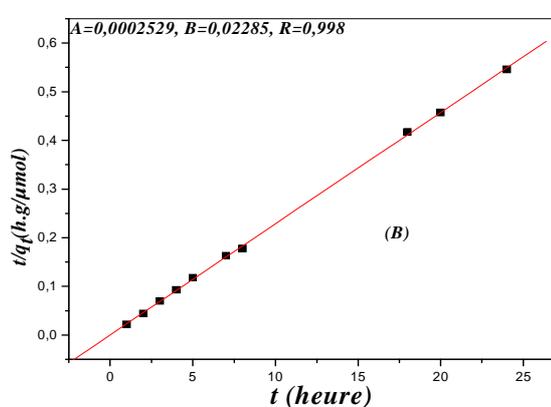
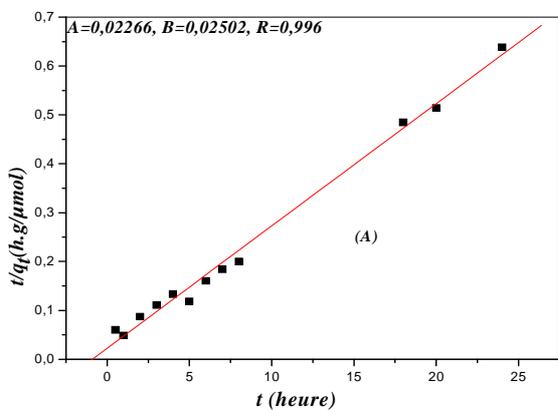


Figure (III-10): Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=40°C.

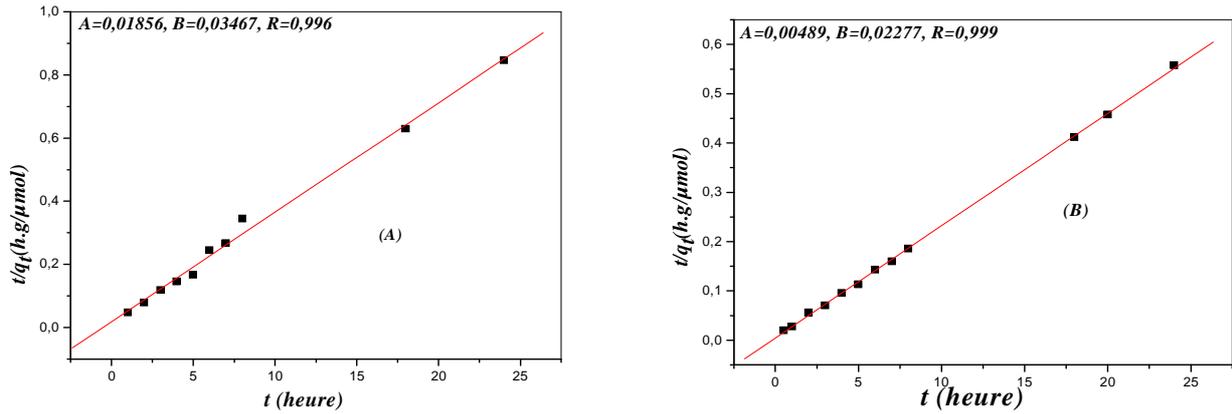


Figure (III-11): Modèle de pseudo-second ordre linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 à T=60°C.

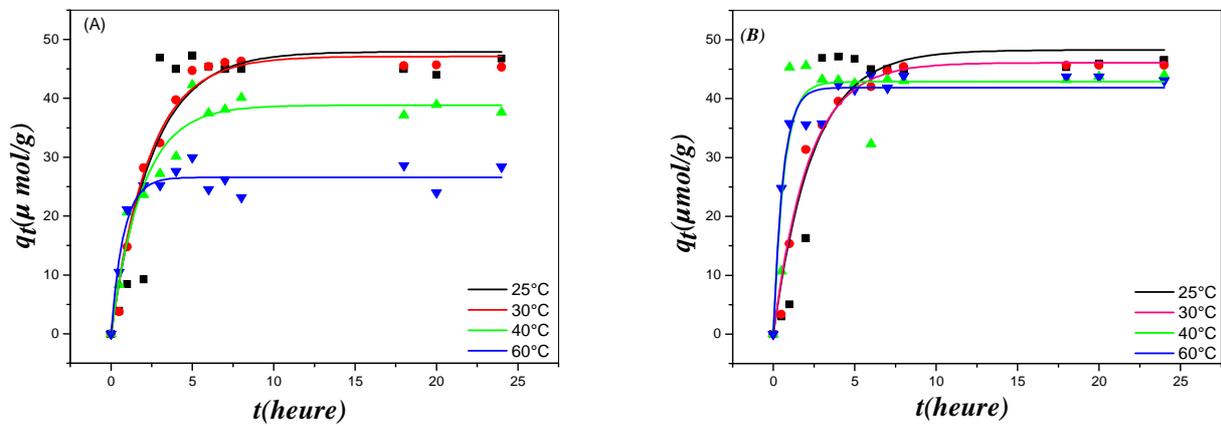


Figure (III-12): Modèle de pseudo-premier ordre non linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

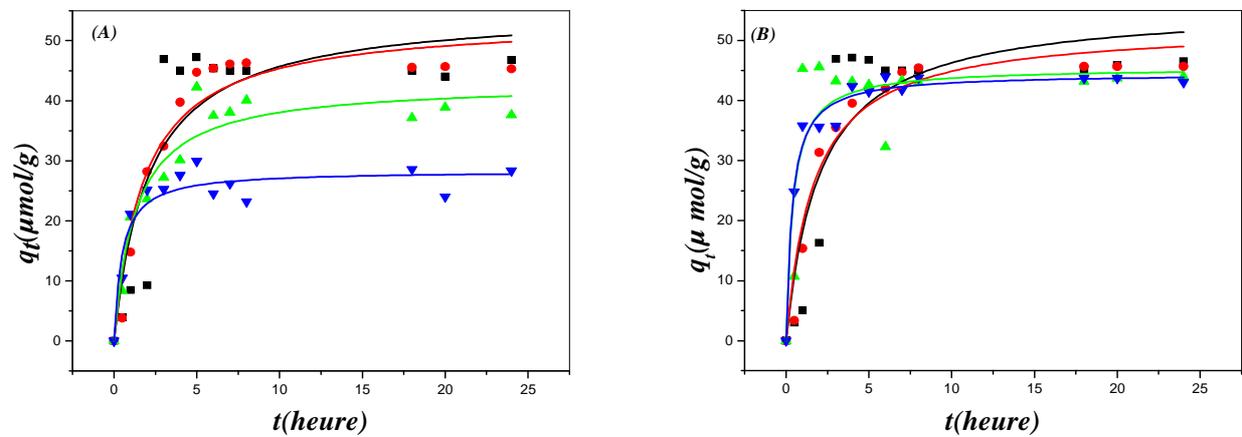


Figure (III-13): Modèle de pseudo-second ordre non linéaire pour les phases :(A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation  $R^2$  (plus  $R^2$  est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption), donc le modèle appliqué dans cette étude est le modèle de pseudo-second ordre linéaire ( $R^2=0.999$ ). Dans le tableau (III-1, III-2) nous avons regroupé les différents paramètres de la modélisation.

**Tableau (III-1):** Les constantes de modèle de pseudo-second ordre linéaire de la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium.

<i>modèle de pseudo-second ordre linéaire à T=25°C</i>				
<i>Phase</i>	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_2$ ( $\text{g}/\mu\text{mol.h}$ )	$V_i$ ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	$R^2$
R=2	46.04	0.368	781.25	0.999
R=3	45.35	1.215	253.16	0.999
<i>modèle de pseudo-second ordre linéaire à T=30°C</i>				
<i>Phase</i>	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_2$ ( $\text{g}/\mu\text{mol.h}$ )	$V_i$ ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	$R^2$
R=2	48.24	0.020	46.772	0.998
R=3	46.68	0.044	95.680	0.998
<i>modèle de pseudo-second ordre linéaire à T=40°C</i>				
<i>Phase</i>	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_2$ ( $\text{g}/\mu\text{mol.h}$ )	$V_i$ ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	$R^2$
R=2	44.82	0.043	85.837	0.996
R=3	39.97	0.028	44.136	0.996
<i>modèle de pseudo-second ordre linéaire à T=60°C</i>				
<i>Phase</i>	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_2$ ( $\text{g}/\mu\text{mol.h}$ )	$V_i$ ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	$R^2$
R=2	43.76	0.103	208.000	0.999
R=3	28.86	0.068	56.637	0.996

**Tableau (III-2):** Les constantes de modèle de pseudo -second ordre et pseudo-premier ordre non linéaire de la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium.

<i>Modèle pseudo- second ordre non linéaire</i>					
<b>T °C</b>		<b>25</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
<b>R=2</b>	$K_2(g/\mu\text{mol}.h)$	0.008	0.011	0.054	0.001
	$Q_e(\mu\text{ mol/g})$	55.796	52.426	45.493	44.494
	$R^2$	0.809	0.948	0.760	0.976
<b>R=3</b>	$K_2(g/\mu\text{mol}.h)$	0.008	0.010	0.018	0.074
	$Q_e(\mu\text{ mol/g})$	55.379	53.554	42.988	28.352
	$R^2$	0.783	0.937	0.925	0.898
<i>Modèle pseudo- premier ordre non linéaire</i>					
<b>T °C</b>		<b>25</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
<b>R=2</b>	$K_1( h^{-1})$	0.415	0.466	1.553	1.711
	$Q_e(\mu\text{ mol/g})$	48.243	46.077	42.866	41.875
	$R^2$	0.869	0.981	0.818	0.953
<b>R=3</b>	$K_1( h^{-1})$	0.399	0.431	0.524	1.294
	$Q_e(\mu\text{ mol/g})$	47.910	47.106	38.812	26.576
	$R^2$	0.841	0.981	0.946	0.933

La constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre peut être exprimée en fonction de la température par l'équation d'Arrhenius.

$$K_2 = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(III-63).$$

La forme linéaire est :

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(III-64).$$

Pour le calcul de cette énergie  $E_a$  nous avons représenté  $\ln K_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Les résultats sont montrés sur la figure (III-14), le tableau (III-3) regroupe les valeurs expérimentales de  $K_2$  et  $E_a$ .

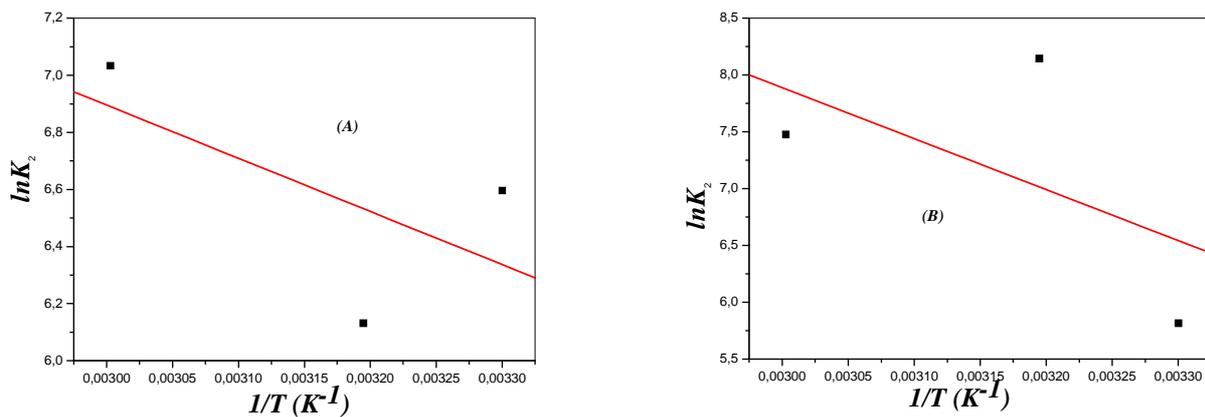


Figure (II-14): Détermination graphique de l'énergie d'activation : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2.

Tableau (III-3): Valeurs expérimentales de  $K_2$  et de  $E_a$ .

	$K_2$ (g/ $\mu$ mol.h)				$E_a$ KJ/mol	
	$T$ °C	25	30	40		60
<b>R=2</b>		0.368	0.020	0.206	0.105	<b>37.30</b>
<b>R=3</b>		1.215	0.044	0.027	0.068	<b>15.51</b>

Les valeurs de l'énergie d'activation calculées sont de l'ordre de 37.3, 15.51 KJ/mol respectivement pour les phases *Mg-Al-calcinée* ayant les rapport molaires 2 et 3. En littérature, l'énergie d'activation inférieure ou égale 40 KJ /mol traduisant une adsorption de type physique.

#### e- Isotherme d'adsorption

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment en faisant varier la concentration de 1 mmole/l jusqu'à 0.02 mmole/l. Le temps de contact moyen a été fixé à 24 heures, au bout duquel l'équilibre d'adsorption a été atteint.

Sachant que les phases  $Mg/Al$  utilisés pour l'adsorption ont une surface spécifique très importante et une capacité d'adsorption élevée due au traitement thermique à 450°C durant 4 heures pour éliminer les anions  $CO_3^{-2}$  qui sont adsorbés préférentiellement et peut empêcher l'adsorption du diclofénac-Na.

La figure (III-15) représente les isothermes d'adsorption du diclofénac-Na sur le *Mg-Al-calciné* dont les rapports molaires 2 et 3 à pH= 7.

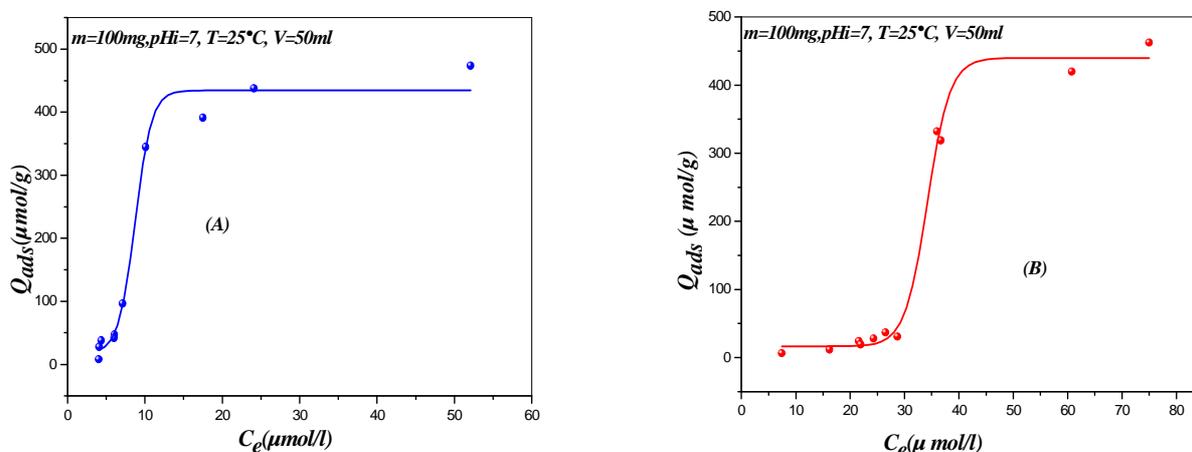


Figure (III-15): Isotherme d'adsorption du diclofénac-Na sur: (A)  $Mg/Al=3$  calciné, (B)  $Mg/Al=2$  calciné.

D'après la figure (III-15), l'allure des courbes montre des isothermes de type S selon la classification de Gilles. Ces isothermes sont caractérisés par la formation des monocouches (paliers de saturation) dont les concentrations de l'équilibre sont 40  $\mu\text{mol/l}$ , 20  $\mu\text{mol/l}$  avec des capacités d'adsorption maximales de 450  $\mu\text{mol/g}$  pour les phases  $Mg/Al$  calcinées ayant les  $R=3$ ,  $R=2$  respectivement.

**Modélisation de l'isotherme d'adsorption**

Parmi les modèles utilisés, modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Sips et le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé.

*1-Modèle de Langmuir*

Ce modèle est appliqué à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La linéarisation de l'équation est donnée sous la forme :

$$\frac{C_e}{Q_{ads}} = \left[ \left( \frac{1}{Q_{max} * K_L} \right) + \left( \frac{1}{Q_{max}} \right) * C_e \right]$$

Avec :

$Q_{ads}$  : Concentration de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'absorbant (mmol.g<sup>-1</sup>).

$K_L$ : constant de Langmuir (l/mmol).

*2-Modèle de Freundlich*

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$q_{ads} = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique:

$$\log q_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e.$$

Avec

$C_e$  : Concentration de l'espèce adsorbée en solution à l'équilibre (mmol/l).

$k_F$  : coefficient de Freundlich, représentant la capacité d'adsorption (mmol/g).

$n$  : affinité du soluté pour l'adsorbant.

*3-Modèle de Sips*

La quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{ms} * K_s * C_e^{ms}}{1 + K_s * C_e^{ms}}$$

Avec

$q_{ms}$  : présente la capacité maximale d'adsorption, et  $K_s$  est le constant d'équilibre.

4-Modèle de Langmuir- Freundlich généralisé

La quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{mLF} * (K_{LF} * C_e)^{mLF}}{1 + (K_{LF} * C_e)^{mLF}}$$

Où

$q_{mLF}$  : Présente la capacité maximale d'adsorption,  $K_{mLF}$  est le constant d'équilibre.

Les principaux résultats sont montrés dans les figures (III-16, III-17, III-18, III-19).

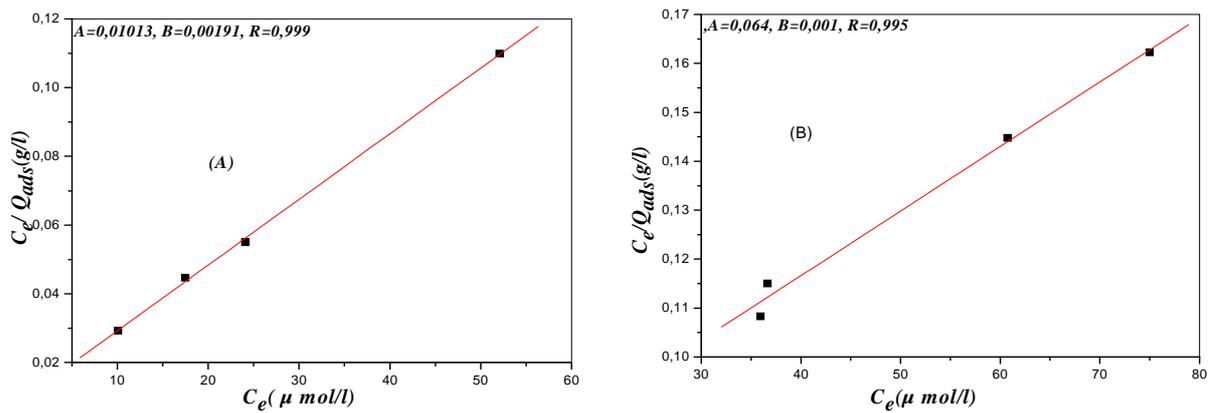


Figure (III-16): Transformation linéaire de l'isotherme de Langmuir pour les phases : (A)  $Mg/Al=3$ , (B)  $Mg/Al=2$ .

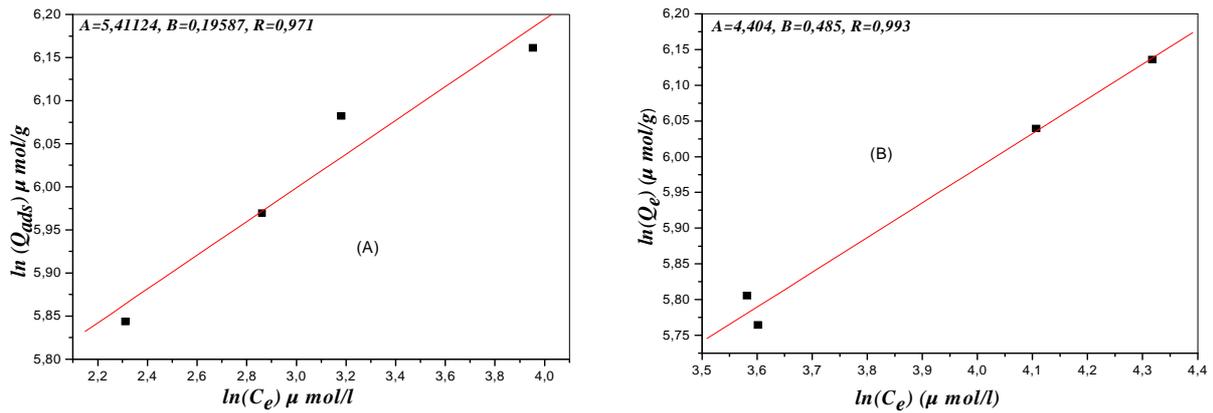


Figure (III-17): Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich pour les phases : (A)  $Mg/Al=3$ , (B)  $Mg/Al=2$ .

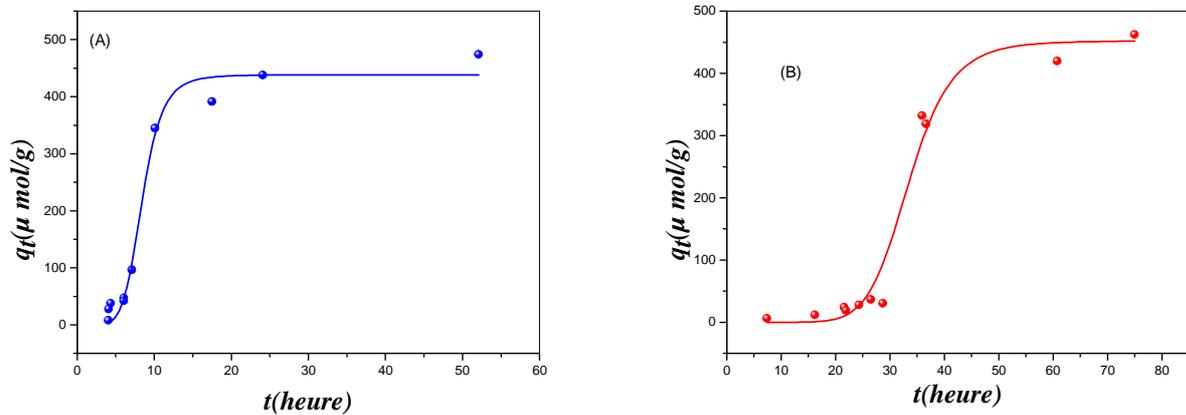


Figure (III-18): Forme non linéaire de l'isotherme de Sips pour les phases : (A)  $Mg/Al=3$ , (B)  $Mg/Al=2$ .

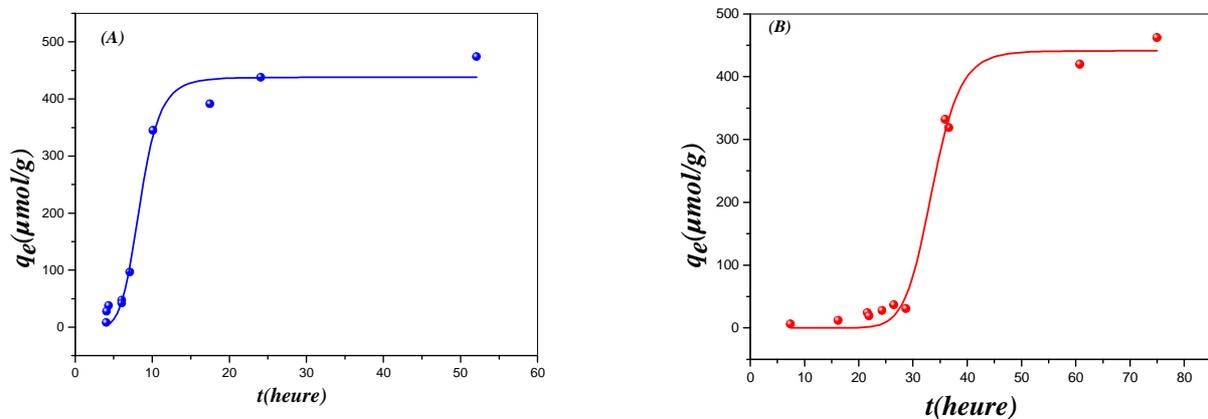


Figure (III-19): Forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir-Freundlich général pour les phases : (A)  $Mg/Al=3$ , (B)  $Mg/Al=2$ .

D'après les résultats obtenus par la transformation linéaire des équations de Langmuir et Freundlich et les forme non linéaires de Sips et de Langmuir-Freundlich généralisé nous avons constaté que les isothermes d'adsorption sont bien présentées par l'équation de Langmuir (coefficient de corrélation est 0.999 pour les deux rapports). À partir de la transformation linéaire de Freundlich, les valeurs de  $K_f$  représentant les quantités maximales adsorbées inférieures à celles calculées par l'équation de Langmuir, par addition les valeurs des quantités maximales calculées par les modèles non linéaires (Sips et Langmuir-Freundlich généralisé) sont proches à celles des quantités expérimentales.

Dans le *tableau (III-4)* nous résumons les constants de modélisation des isothermes l'adsorption du diclofénac-Na sur les phases *Mg/Al* de différents rapports molaires.

*Références du chapitre III*

- [1]: G. Solomons, C. Fryhle; chimie organique; 7<sup>ème</sup> édition (2000) 525-529.
- [2]: M. Gruia, M. Polisset; chimie organique structure et réactivité spectroscopie (2001) 59.
- [3]: S.W. Holler; chimie analytique; 7<sup>ème</sup> édition (2002) 501-525.
- [4]: N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji; Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption; Hazardous Materials 146 (2007) 237-242.
- [5]: R. B. Leggat, S. A. Taylor, S. R. Taylor; Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: Correlation with wettability and electrokinetic measurements, Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects 210 (2002) 69-81.
- [6]: E. Tombacz, M. Szekeres; Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite; Applied Clay Science 34 (2006) 105-124.
- [7]: R. B. Leggat, S. A. Taylor, S. R. Taylor; Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings, Surface modification with ionic surfactants; Physicochemical and Engineering Aspects 210 (2002) 83-94.
- [8]: B.H. Hameed, M. I. El-Khaiary; Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by  $K_2CO_3$  activation and subsequent gasification with  $CO_2$ ; Hazardous Materials 157 (2008) 344-351.
- [9]: B. H. Hameed; Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste; Hazardous Materials 154 (2008) 204-212.
- [10]: B. H. Hameed, A. A. Ahmad, N. Aziz; Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash; Chemical Engineering 133 (2007) 195-203.
- [11]: S. Azizian; Kinetic models of sorption: a theoretical analysis; Colloid and Interface Science 276 (2004)47-52.
- [12]: B. H. Hameed, A.L. Ahmad; Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon; Chemical Engineering 144 (2008) 235-244.

- [13]: I. A.W. Tan, A.L. Ahmad, B. H. Hameed; Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies; *Hazardous Materials* 155 (2008) 337-346.
- [14]: J.C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete; Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization; *Applied Clay Science* 27 (2004) 95-106.
- [15]: V. Ambrogio<sup>1</sup>, G. Fardella<sup>1</sup>, G. Grandolini<sup>1</sup>, L. Perioli<sup>1</sup> and M. C. Tiralti<sup>1</sup>; Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays with Anti-inflammatory Agents, II: Uptake of Diclofenac for a Controlled Release Formulation; *AAPS PharmSciTech* 26 (2002) 23-32.
- [16]: B. L. He, D. G. Evans, X. Duan; Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system-intercalation and in vitro release of fenbufen; *Applied Clay Science* 27(2004)199-207.
- [17]: Z. Ni, F. Xing, P. Wang, G.Cao; Synthesis and release of curcumin-intercalated Mg-Al-layered double hydroxides; *Applied Clay Science* 40(2008) 72-80.
- [18]: U. Costantino, V. Ambrogio, M. Nocchetti, L. Perioli; Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity; *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 149-160.

### Libération du diclofénac de sodium

Dans cette partie nous avons étudié la libération du diclofénac de sodium en fonction du pH gastro-intestinal artificiel à partir d'un mélange mécanique et à partir de l'*HDLs* intercalés par le diclofénac de sodium.

Le protocole d'intercalation a été réalisé par la reconstruction selon la méthode de *Jean-C et al (2004)*.

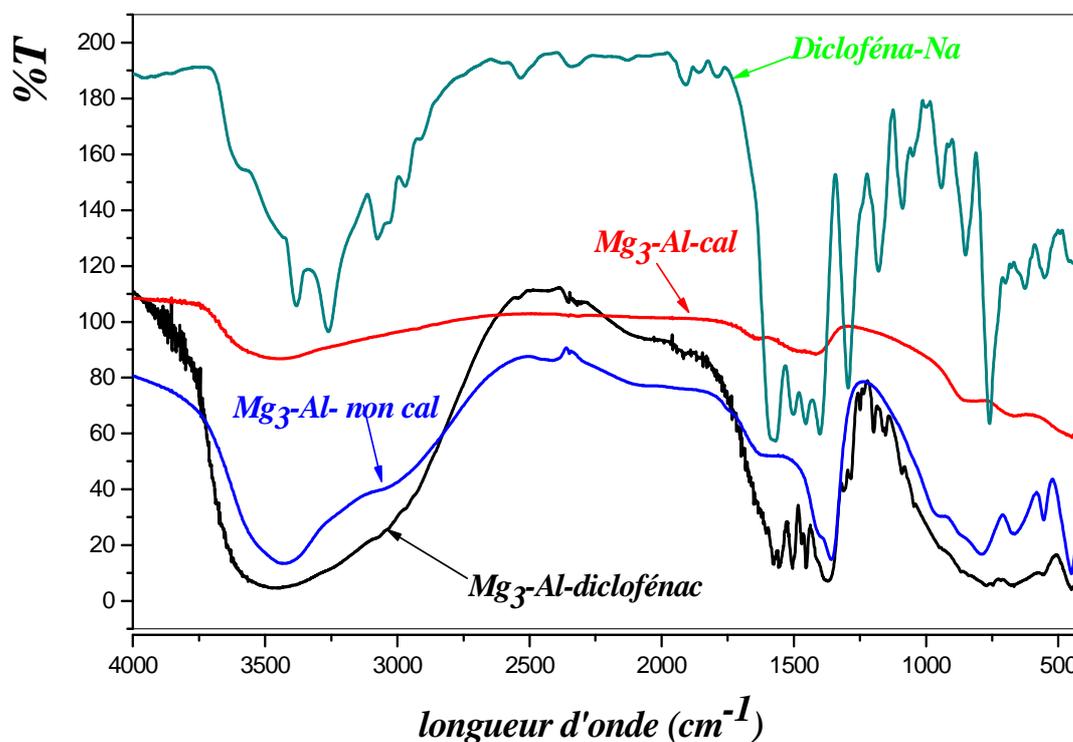
Dans un erlen de 1000 ml, on met le contact entre la phase solide (hydrotalcite calcinée dont le rapport molaire varié entre 2 et 3) et le diclofénac de sodium sous agitation pendant 18 heures.

La solution a été en suite centrifugée, et le contenu lavé par l'eau distillée, séché à 25°C et à la fin broyé. [14]

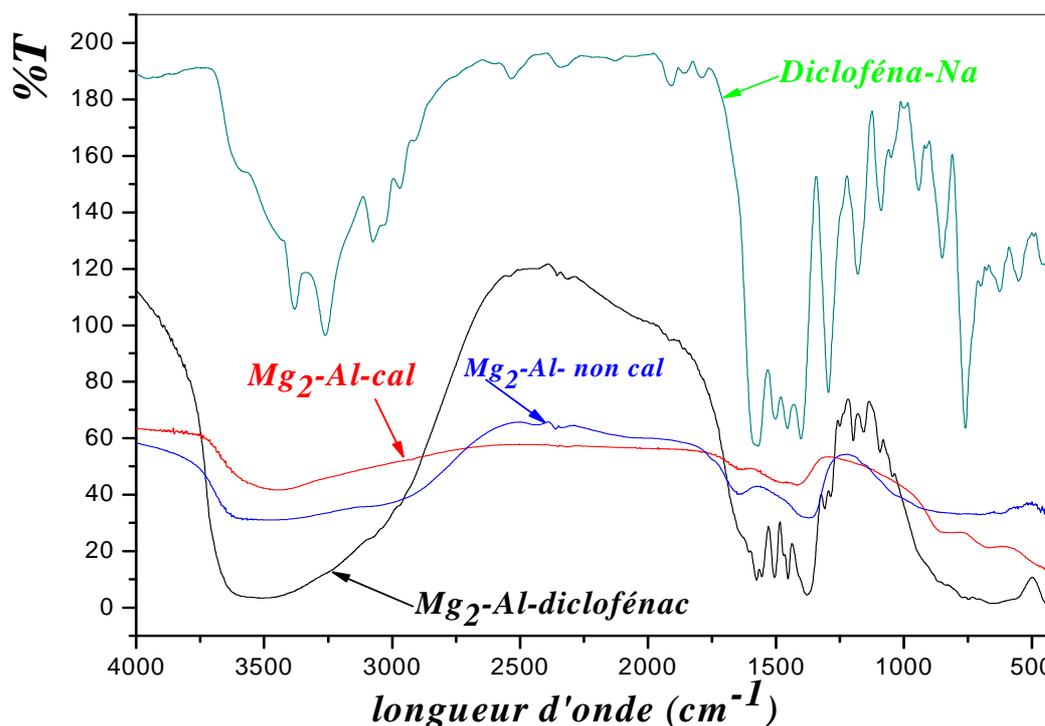
#### Caractérisation des nouveaux produits

Parmi les techniques de caractérisation utilisées: la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (*IRTF*) et la diffraction par rayons X (*DRX*).

##### 1- Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (*IRTF*)



Figure(III-20): Spectres infrarouges des phases : diclofénac, Mg/Al=3 calcinés et non calciné, DIK-Mg-Al.

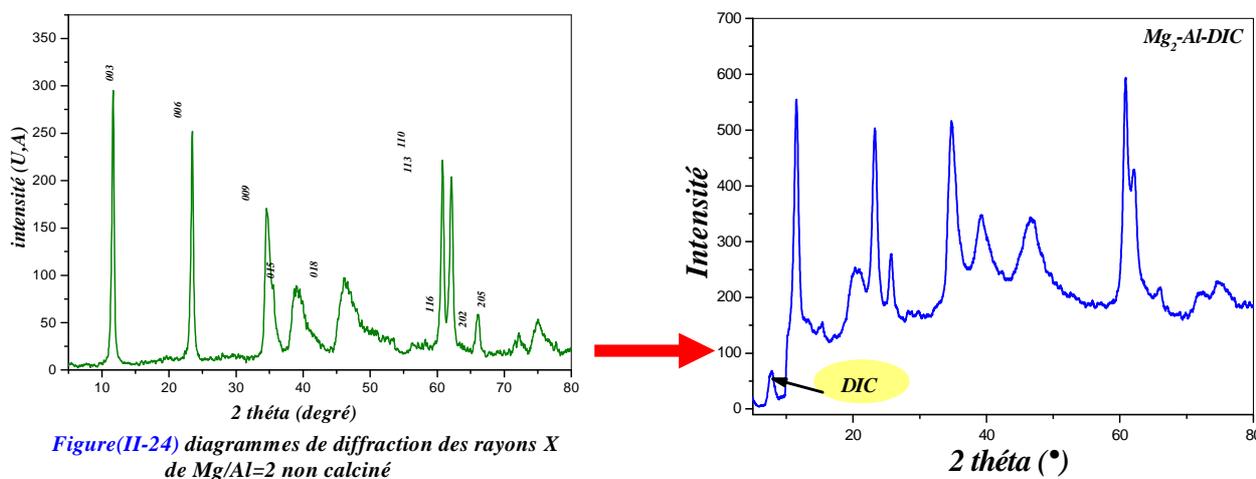
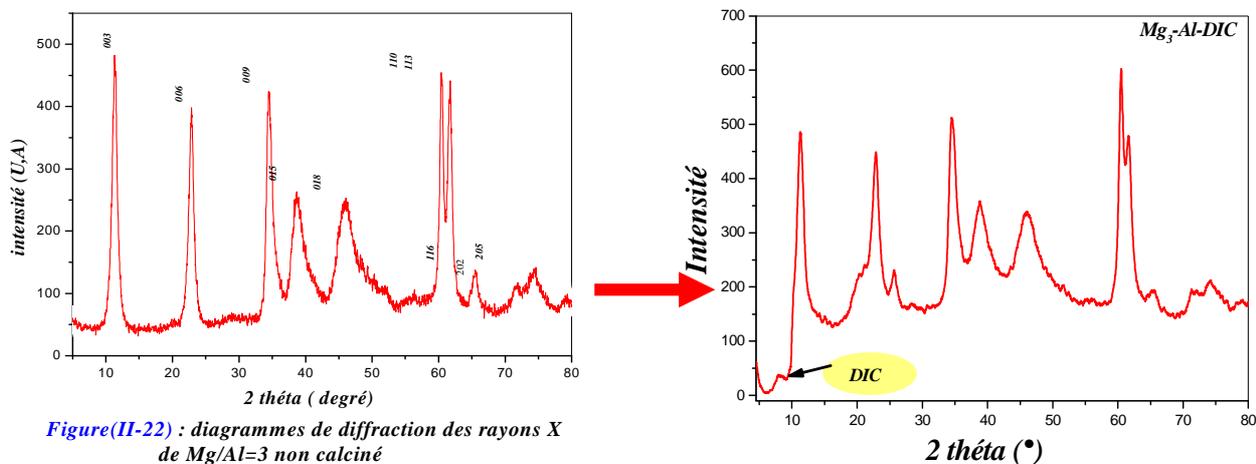


**Figure(III-21): Spectres infrarouges des phases : diclofénac, Mg/Al=2 calcinés et non calciné, DIC-Mg-Al**

D'après les figures (III-20, III-21) qui montrent les spectres *IRTF* des phases hydrotaalcites calcinés, non calcinés, intercalés par le diclofénac de sodium et le spectre du diclofénac de sodium pure, nous avons remarqué l'apparition des nouveaux pics au niveau des spectres qui montrent les hydrotaalcites intercalés par le diclofénac de sodium par rapport aux spectres des hydrotaalcites non intercalés, ces pics sont :

- la bande d'absorption très large autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de valence (stretching) des groupements *OH* existant dans la couche brucite, les molécules d'eau de l'espace interfeuillet et les *OH* de *diclofénac-Na*.
- un pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence des groupements (C=C) des cycles aromatiques.
- les bandes d'absorption se situent aux  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des groupements -COO libres, ceci montre que le diclofénac de sodium adsorbé dans les hydrotaalcites. <sup>[15]</sup>

2- Diffraction par rayons X (DRX)



D'après des diagrammes de diffraction des rayons X des phases *Mg-Al- intercalées* par le diclofénac de sodium nous avons remarqué que l'appariation des pics à  $2\theta$  égale ( $7.87^\circ, 7.90^\circ$ ) pour les phases R=2 et R=3 respectivement, des distances calculées par la loi de Bragg sont  $11.25\text{\AA}$ ,  $11.20\text{\AA}$ . Ceci montre que le médicament est intercalé dans ces hydroxalcalites.

Après l'intercalation de médicament nous avons étudié leur libération à pH=7 et à pH=4 [16]. On place la même quantité de produit intercalé  $m=100$  mg dans des erlen meyers, aux quels nous ajoutons 50 ml d'eau distillée avec un pH initial constant.

Les erlen meyers en suite fermés, placés dans un bain thermostat réglé à la température de 37°C (température de corps humain) et agité de façon régulière pendant un temps de contact.

Les mélanges ont été en fin filtrés et les surnageants ont été analysés dans les mêmes conditions par UV visible à longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 276\text{nm}$ .

Les résultats sont envisagés dans les figures (III-24, III-25) qui montrant la  $Q_{\text{désorbée}} = f(\text{temps})$  avec  $Q_{\text{désorbée}} = \frac{C_e * V}{m}$ , et les données expérimentales sont regroupées dans les tableaux (B-13, B-14).

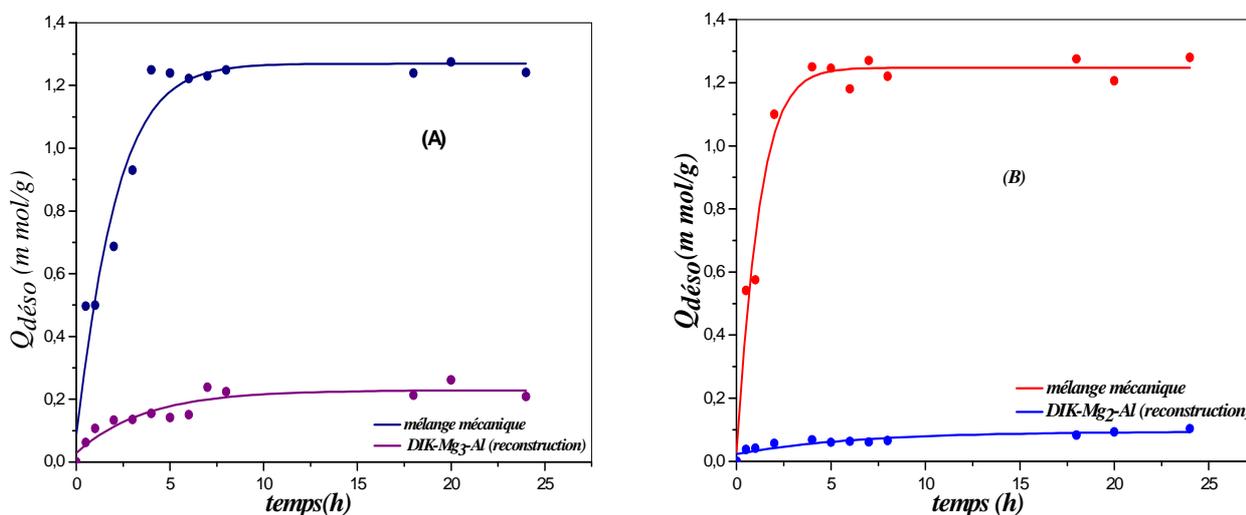
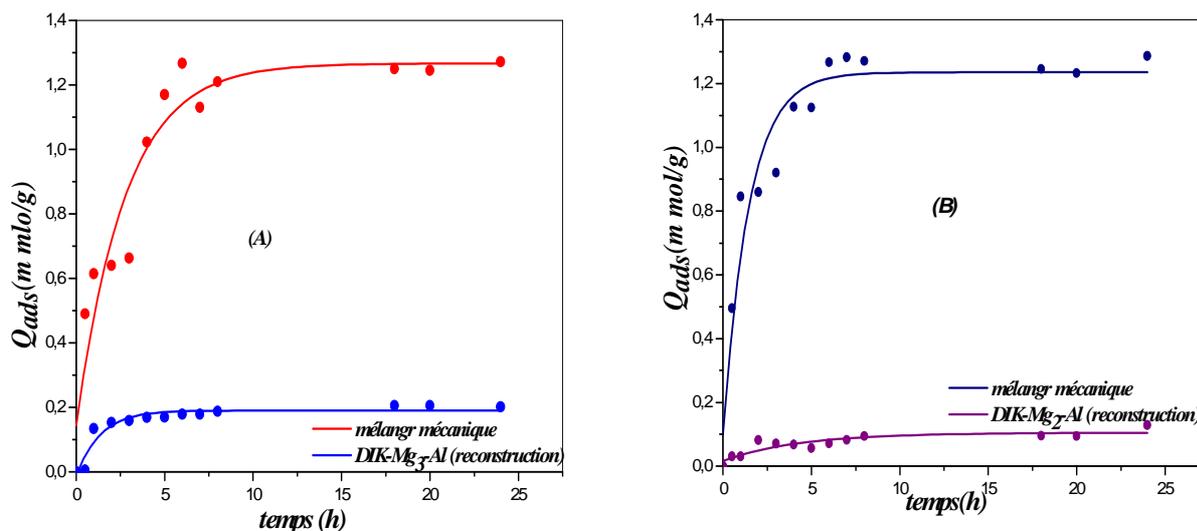


Figure (III-24) : Cinétique de libération du diclofénac : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2

(pH=7,  $m=100$  mg,  $T=37^\circ\text{C}$ ,  $V=50$  ml).



**Figure (III-25) : Cinétique de libération du diclofénac : (A) Mg/Al=3, (B) Mg/Al=2 (pH=4, m=100 mg, T=37°C, V=50 ml).**

Les figures (III-26, III-27) montrent que la libération du diclofénac de sodium à partir de l'hybride médicament-hydroxalcite est très faible par rapport au mélange mécanique (le principe actif existe à l'état libre « 100% après 5 heures ») à différentes valeurs de pH (7, 4). D'après ces résultats nous avons constaté ainsi que la libération de ce médicament anti-inflammatoire à partir des nouveaux hybrides médicament- hydroxydes doubles lamellaires (DIC-LDHs) est très faible dans les premiers heures, et atteint un équilibre au bout de 5 heures environ, avec des quantités légèrement grandes pour le pH=7 que le pH=4 pour les deux rapports, car l'affinité des ions  $Cl^-$  pour la matrice est moindre que celle des ions  $OH^-$ . Le mécanisme de la libération est expliqué par l'échange ionique avec les ions qui existent dans le milieu. [17, 18]

#### Modélisation de la libération du médicament

Quatre modèles mathématiques de modélisation ont été utilisés pour expliquer le phénomène de libération des médicaments :

Le modèle de premier ordre décrit la diffusion à travers l'argile par la réaction d'adsorption et de désorption. Le modèle d'Elovich est exprimé par une expression de la diffusion lente, le modèle de diffusion parabolique explique la diffusion intraparticule et la fonction puissance décrit la libération de potassium des sols.

Les quatre modèles ont été décrits ci-dessous :

$$\text{Modèle de premier ordre } \log_{10}\left(1 - \frac{q_t}{q_{eq}}\right) = K' t \dots\dots\dots(63)$$

$$\text{Modèle d'Elovich } K_t = a + b * Lnt \dots\dots\dots(64)$$

$$\text{Modèle de diffusion parabolique } \frac{q_t}{q_{eq}} = R * t^{0.5} + \text{const} \tan t \dots\dots\dots(65)$$

$$\text{Modèle de la fonction puissance } Lnq_t = Lna + b * Lnt \dots\dots\dots(66)$$

Où

$q_t$  : est la quantité totale du médicament libéré.

$q_e$  : est la quantité totale du médicament libéré à l'équilibre.

$K$  : est le taux apparent d'adsorption.

Les constantes **a** et **b** représentent le taux initial et le taux constant de la réaction respectivement.

D'après les résultats de la modélisation de la cinétique de libération du diclofénac de sodium qui sont mentionnés dans le *tableau (III-5)*, nous avons constaté que la modélisation s'effectuée par la fonction puissance (coefficient de corrélation est élevée pour les deux rapports) sauf dans le rapport deux à pH=4 (la libération établie par le modèle d'Elovich, généralement la libération du principe actif a été réalisée par la diffusion).



Tableau (III-4) : Constantes de modèle de Langmuir, de Freundlich, de Sips et de Langmuir-Freundlich généralisé.

	modèle de Langmuir				modèle de Freundlich				Modèle de Sips				Modèle de Langmuir Freundlich généralisé			
	$Q_{exp}(\mu\text{ mol/g})$	$K_1$ (l/ $\mu$ mol)	$Q_{max}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$R^2$	$k_F$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$1/n_F$	$n_F$	$R^2$	$Q_{max}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_s l^m/\text{g}^m$	$C_{ms}$	$R^2$	$Q_{mLF}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_{LF}$ l/g	$m_{LF}$	$R^2$
<b>R=2</b>	474.00	0.015	769.32	0.995	81.78	0.485	2.06	0.993	452.027	$8.140 \cdot 10^{-14}$	8.580	0.973	441.099	0.029	12.985	0.986
<b>R=3</b>	462.25	0.020	500.00	0.999	223.85	0.196	5.10	0.971	438.145	$9.890 \cdot 10^{-7}$	6.478	0.981	437.776	0.118	6.566	0.981

Tableau (III-5): Constantes de modélisation de la cinétique de libération.

	<i>R=2</i> <i>pH=7</i>				<i>R=2</i> <i>pH=4</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>equation</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>equation</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
Eq 63	-0.193	-0.036	$Y = -0.036 x - 0.193$	0.925	-0.199	-0.023	$Y = -0.023 x - 0.199$	0.782
Eq 64	0.042	0.020	$Y = 0.02 x + 0.042$	0.879	0.041	0.015	$Y = 0.015 x + 0.041$	0.921
Eq 65	0.329	0.126	$Y = 0.126 x + 0.329$	0.952	0.167	0.157	$Y = 0.157 x + 0.167$	0.893
Eq 66	-3.128	0.242	$Y = 0.242 x - 3.128$	0.961	-3.133	0.305	$Y = 0.305 x - 3.133$	0.823
	<i>R=3</i> <i>pH=7</i>				<i>R=3</i> <i>pH=4</i>			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>equation</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>equation</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
Eq 63	-0.188	-0.025	$Y = -0.025 x - 0.188$	0.908	-0.342	-0.067	$Y = -0.067 x - 0.342$	0.915
Eq 64	0.098	0.039	$Y = 0.039 x + 0.098$	0.872	0.981	0.045	$Y = 0.045 x + 0.981$	0.892
Eq 65	0.425	0.152	$Y = 0.152 x + 0.425$	0.830	0.301	0.181	$Y = 0.181 x + 0.301$	0.803
Eq 66	-2.347	0.306	$Y = 0.306 x - 2.347$	0.922	-1.984	0.134	$Y = 0.134 x - 1.984$	0.986



## *Conclusion générale*

Cette étude a été réalisée au laboratoire de génie des procédés chimiques (*LGPC*), et s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux hybrides organiques inorganiques, parmi les matériaux hôtes utilisés les hydroxydes doubles lamellaires (*HDLs*) de type *Mg/Al* et la montmorillonite sodique (*Mont-Na*).

Les *HDLs* ont été préparés par la méthode de coprécipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. Le deuxième matériau (montmorillonite sodique) a été obtenu par la purification de l'argile brute de Maghnia (Algérie).

L'objectif principal de ce travail est la valorisation de ces supports argileux dans l'encapsulation des anti-inflammatoires pour modifier leurs propriétés physico-chimiques, pour l'obtention d'un effet prolongé et contrôlé. La molécule choisie est le diclofénac de sodium.

Les argiles cationiques et anioniques ont été caractérisées par différentes techniques (*MEB*, *DRX*, *IRTF*, *ATG* et *BET*). Les principaux résultats trouvés au cours de ce travail se résument comme suit:

La composition chimique des échantillons montre une composition molaire des *HDLs* proche de celle prévue par les calculs et la purification de l'argile brute est bien réalisée

D'après les diffractogrammes, nous avons montré que les hydrotalcites non calcinés montrent une bonne cristallinité avec des distances interlamellaires  $d_{003}=7.58\text{\AA}$  et  $d_{003}=7.8\text{\AA}$  pour  $R=2$ ,  $R=3$  respectivement, cette structure cristalline devient amorphe après le traitement thermique à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures.

L'analyse par *DRX* de la montmorillonite sodique montre que la distance interfollaie  $d_{001}=11.97\text{\AA}$  proche de celle que donne la bibliographie. De plus nous remarquons que toutes les impuretés sont éliminées avec les lavages. Les pics caractéristiques (signature) de la montmorillonite apparaissent à  $2\theta = 7.388^{\circ}, 19.94^{\circ}, 34.95^{\circ}, 61.761^{\circ}$ .

D'après les spectres *IRTF* nous observons que l'allure générale montre des bandes caractéristiques similaires à celles décrites dans la littérature.

L'analyse texturale montre des surfaces spécifiques très élevées pour les hydroxydes doubles lamellaires calcinés, ces surfaces varient de (71; 31 à 223; 214  $\text{m}^2/\text{g}$ ) pour les phases non

calcinées et calcinées respectivement. La surface spécifique de la montmorillonite est 70,7 m<sup>2</sup>/g.

Dans la partie de l'adsorption du diclofénac de sodium sur les échantillons nous avons déterminé le point isoélectrique des différents supports argileux, ce point correspond au pH de 7.06 pour la montmorillonite sodique et de 8.11 et 8.75 pour les *Mg/Al* non calciné et calciné respectivement.

L'étude de l'adsorption a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le pH de la solution, la masse de l'adsorbat, le temps de contact, la température et la concentration initiale.

Les différents modèles appliqués : le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre linéaire et non linéaire, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion interparticule, le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Sips, le modèle de Langmuir Freundlich généralisé, le modèle de la fonction puissance, le modèle de premier ordre et le modèle de diffusion parabolique.

Les principaux résultats de cette étude sont présentés comme suit:

Le pH favorable pour les mesures d'adsorption est de 7 à 8.

D'après l'effet de masse nous constatons que la méthode de reconstruction est meilleure que la méthode d'échange ionique pour les phases *Mg/Al* dont le rapport molaire varie entre 2 et 3

Le temps de contact a été estimé à 4 heures dont  $Q_{ads\ max} = 46.53\ \mu\ mol/g$ ,  $Q_{ads\ max} = 46.75\ \mu\ mol/g$ , le modèle pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium sur les *HDLs* à différentes température ( $25^{\circ}C$ ,  $30^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$   $60^{\circ}C$ ) avec les énergies d'activation sont inférieures à 40 KJ/mol (15.51KJ/mol et 37.3 KJ/mol) traduisant une adsorption physique.

La libération de principe actif à partir de l'hybride diclofénac-hydrotalcite est très faible par rapport au mélange mécanique pour les deux pH (7 et 4). Ceci implique que les hydroxydes doubles lamellaires de type *Mg/Al* jouent un rôle très important pour les formulations contrôlées des anti-inflammatoires.

## Courbes d'étalonnages

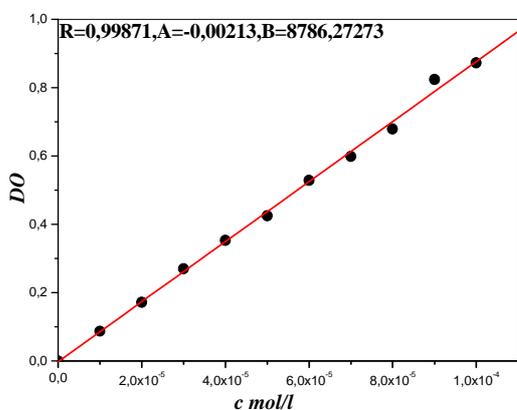
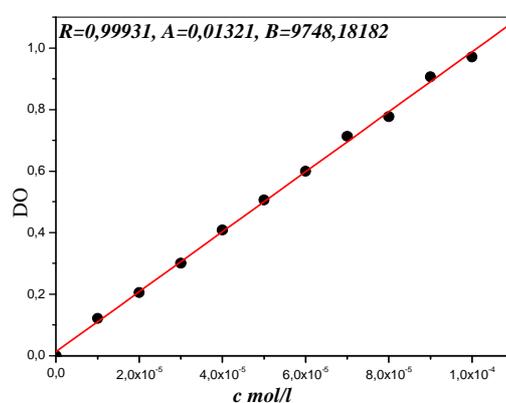


figure (III-1): courbe d'étalonnage à pH=4.



figure(III-2): courbe d'étalonnage à pH=4,5.

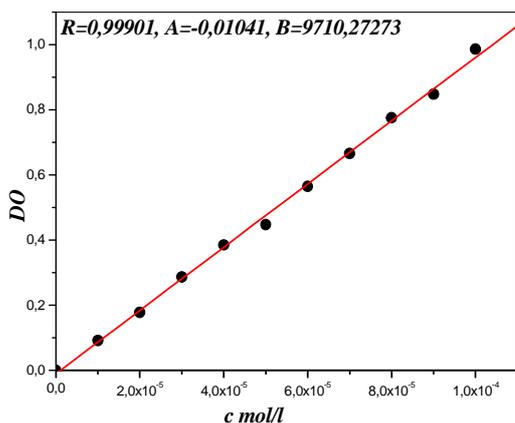


figure (A-3): courbe d'étalonnage à pH=5.

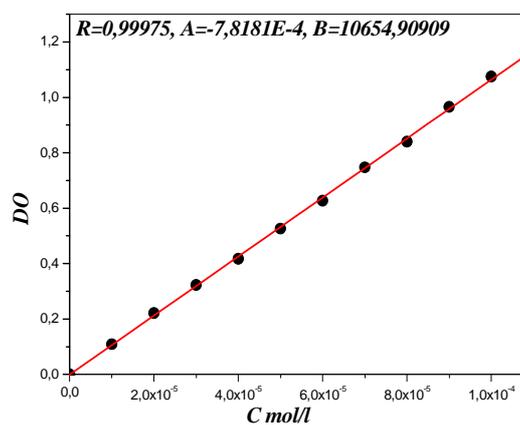


figure (A-4): courbe d'étalonnage à pH=5,5.

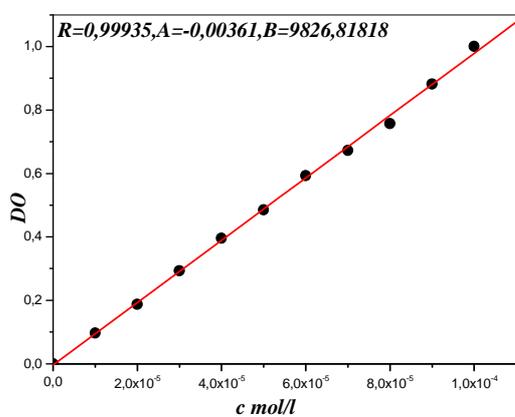


figure (A-5) : courbe d'étalonnage à pH=6.

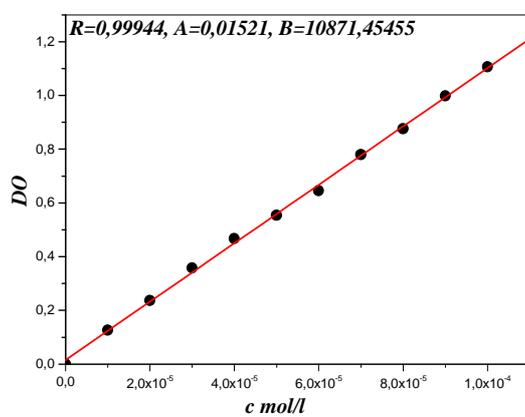


figure (A-6): courbe d'étalonnage à pH=6,5.

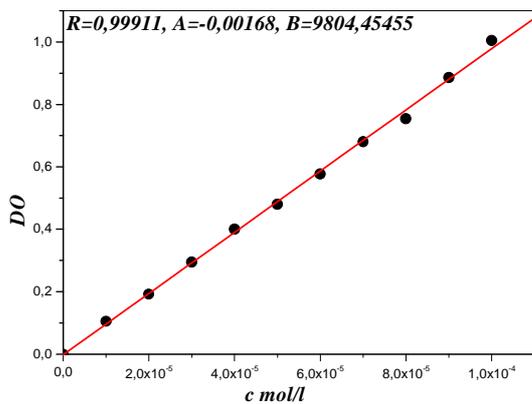
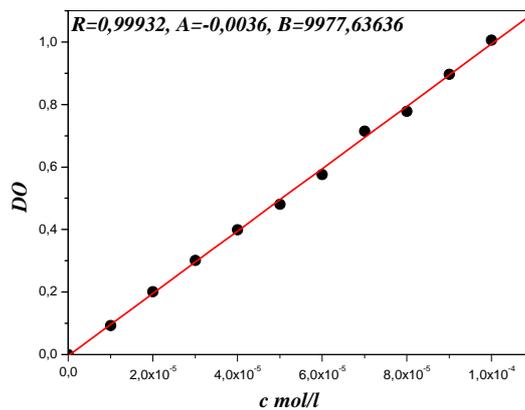


figure (A-7) courbe d'étalonnage à pH=7



figure(A-8) : courbe d'étalonnage à pH=7,5.

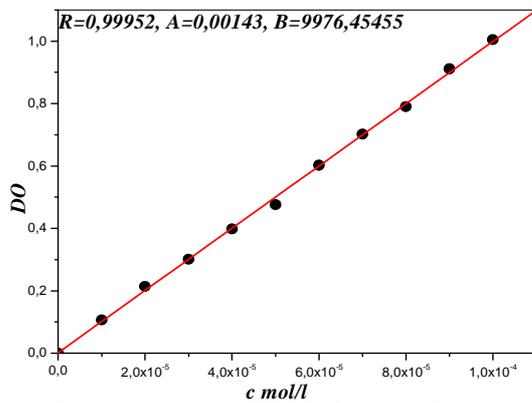
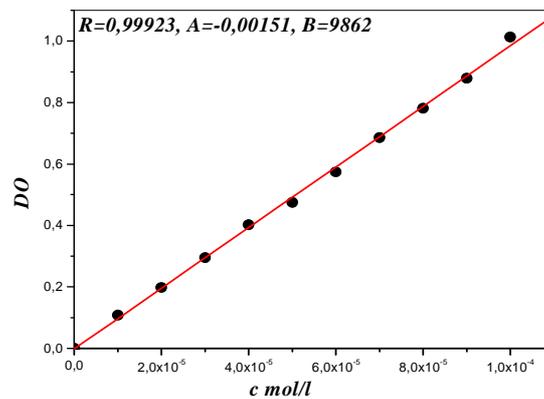


figure (A-9) courbe d'étalonnage à pH=8



figure(A-10): courbe d'étalonnage à pH=8,5.

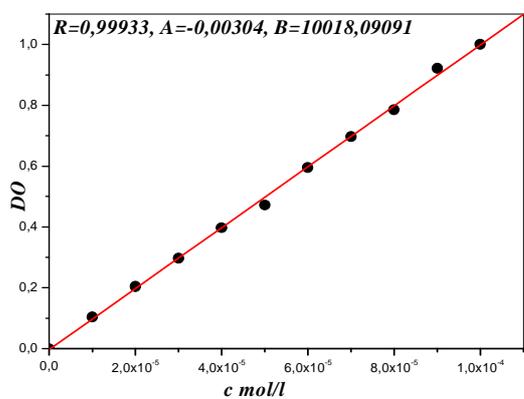


figure (A-11): courbe d'étalonnage à pH =9.

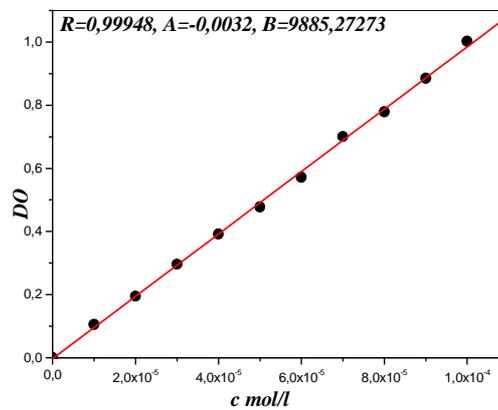
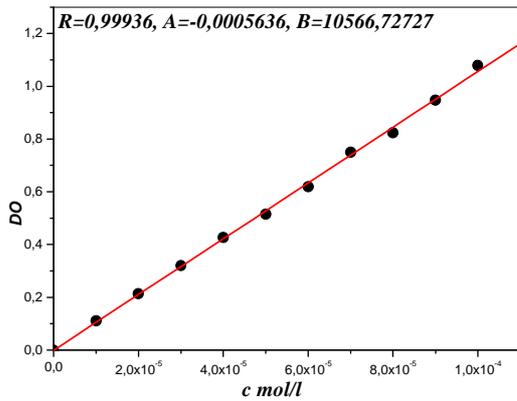
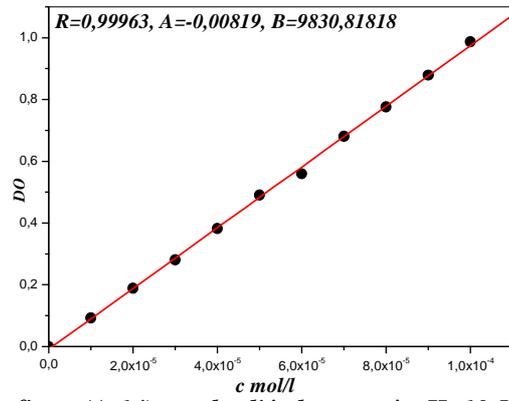


figure (A-12): courbe d'étalonnage à pH=9,5.



figure(A-13) courbe d'étalonnage à pH=10



figure(A-14) courbe d'étalonnage à pH=10,5

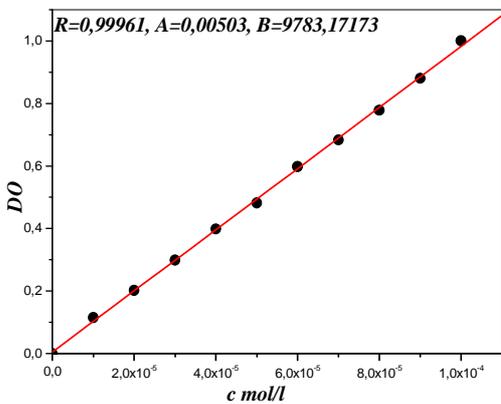


figure (A-15) :courbe d'étalonnage à pH=11.

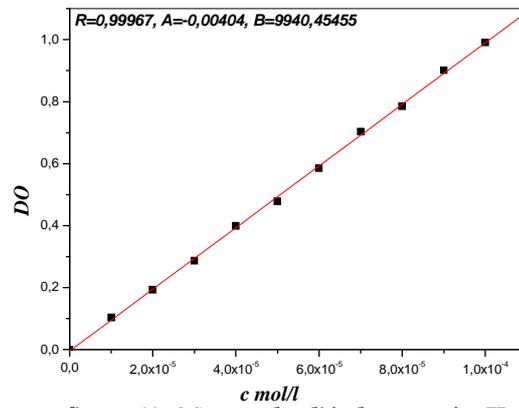


figure (A-16) :courbe d'étalonnage à pH=11,5.

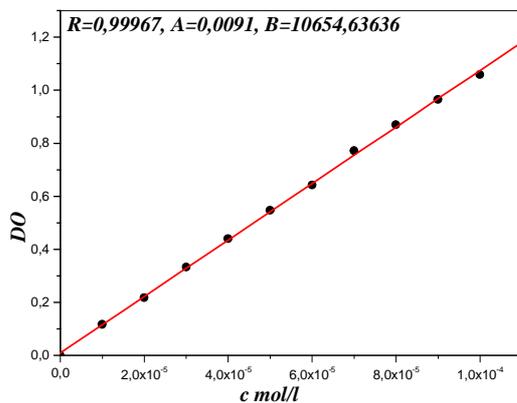


figure (A-17): courbe d'étalonnage à pH=12.

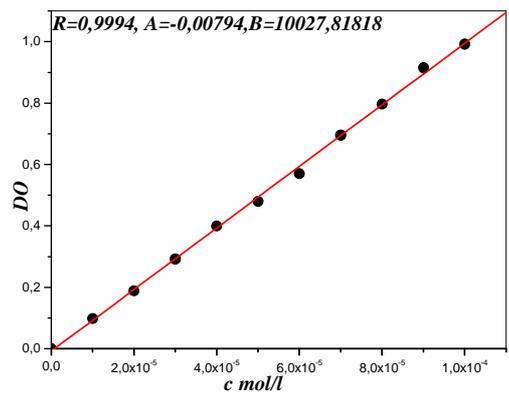
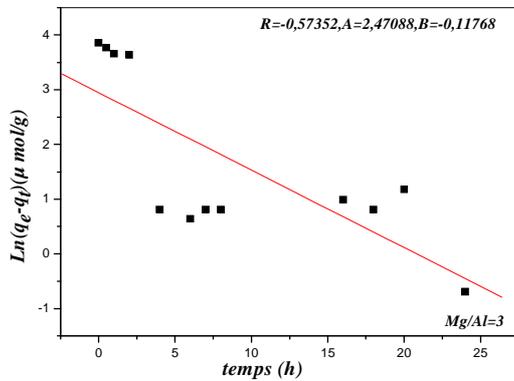
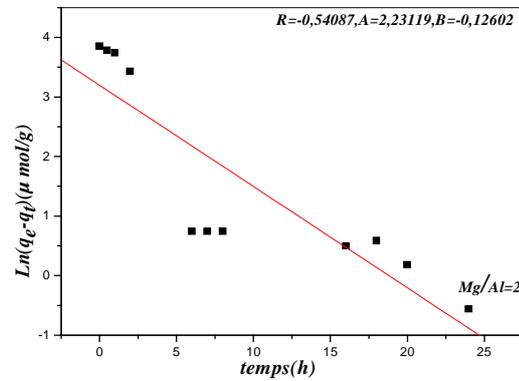


figure (A-18) :courbe d'étalonnage à pH =12,5.

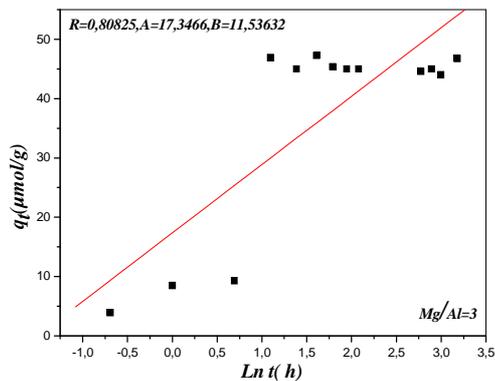
## Modélisation de cinétique d'adsorption du diclofénac de sodium sur les hydrotalcites calcinés



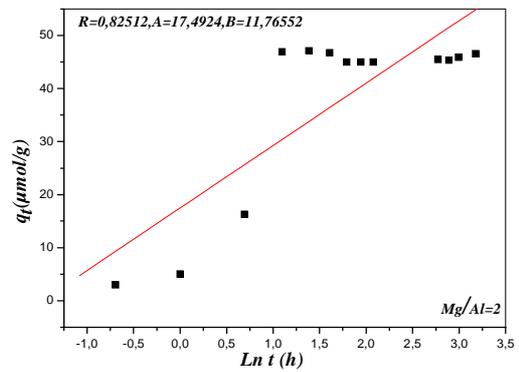
Figure(A-19): modèle de pseudo-premier order pour le Mg/Al=3 à T=25°C.



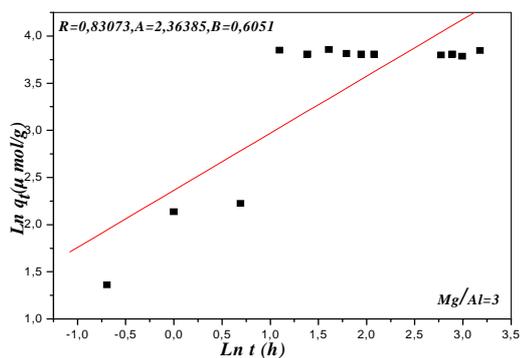
Figure(A-20): modèle de pseudo-premier order pour le Mg/Al=2 à T=25°C.



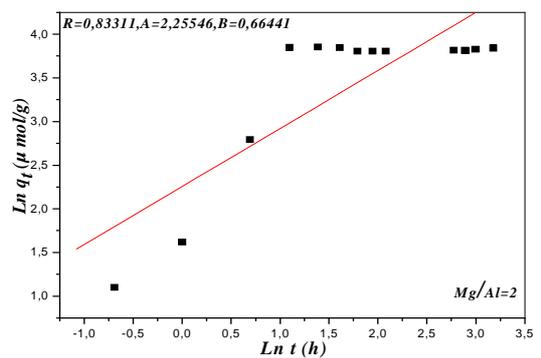
Figure(A-21): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=3 à T=25°C.



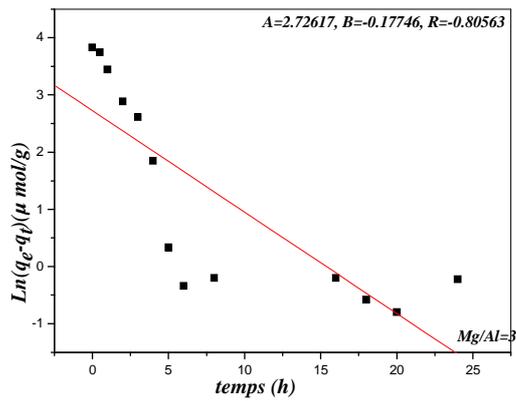
Figure(A-22): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=2 à T=25°C.



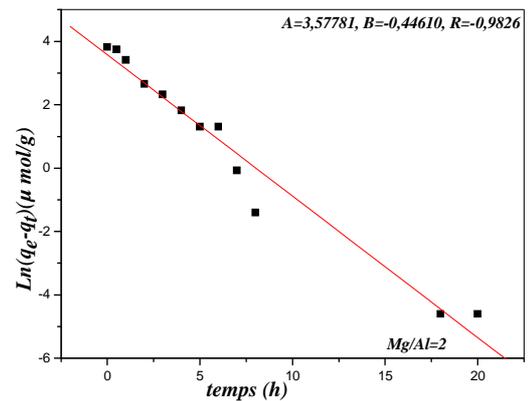
Figure(A-23): modèle de la diffusion intraparticulaire pour le Mg/Al=3 à T=25°C.



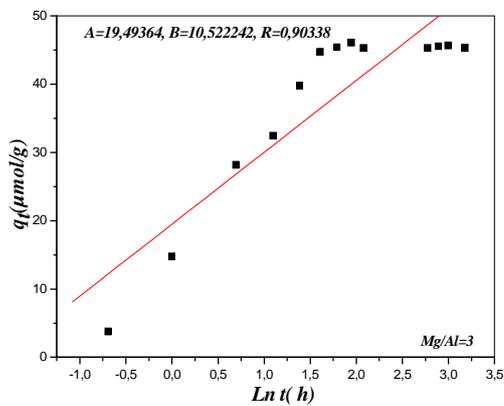
Figure(A-24): modèle de la diffusion intraparticulaire pour le Mg/Al=2 à T=25°C.



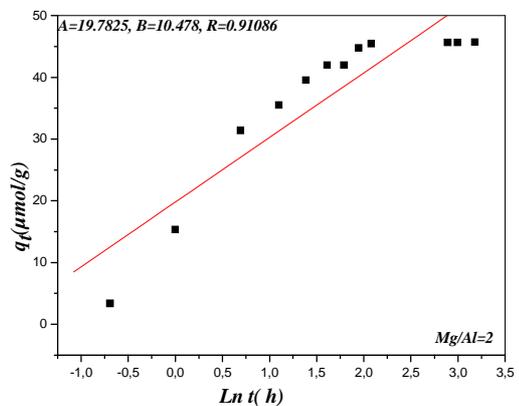
Figure(A-25): modèle de pseudo-premier ordre pour le Mg/Al=3 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



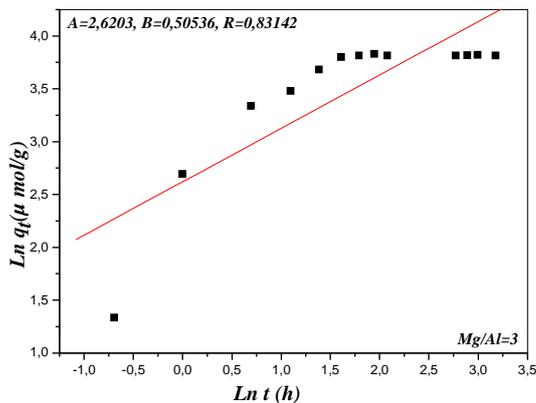
Figure(A-26): modèle de pseudo-premier ordre pour le Mg/Al=2 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



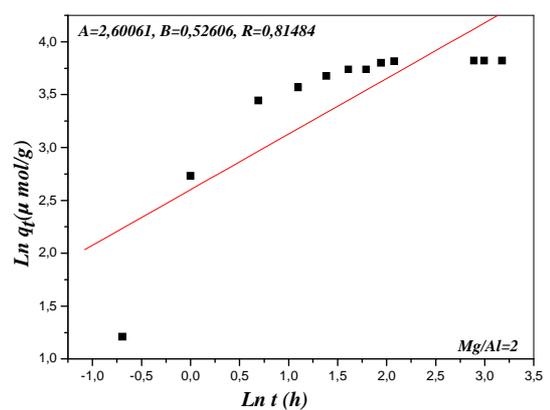
Figure(A-27): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=3 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



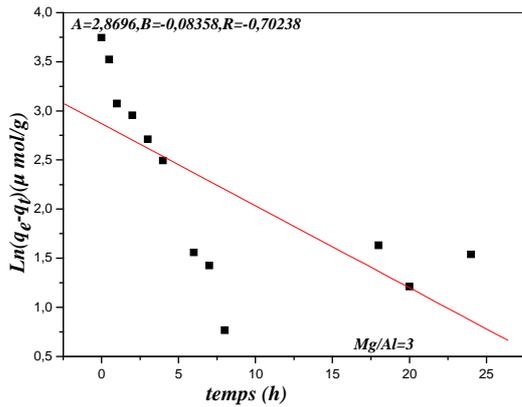
Figure(A-28): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=2 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



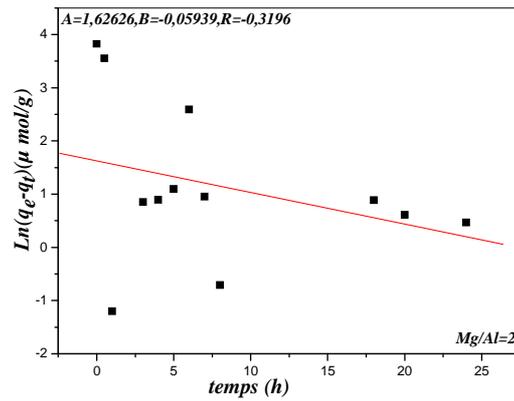
Figure(A-29): modèle de la diffusion intraparticule pour le Mg/Al=3 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



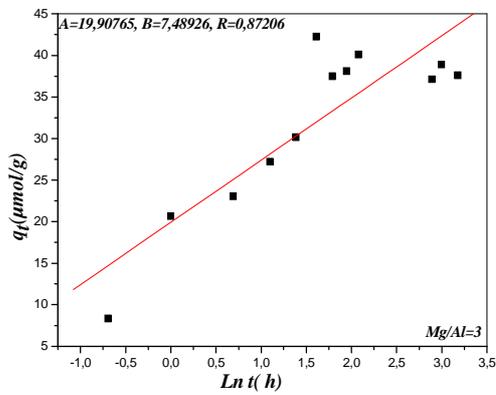
Figure(A-30): modèle de la diffusion intraparticule pour le Mg/Al=2 à  $T=30^\circ\text{C}$ .



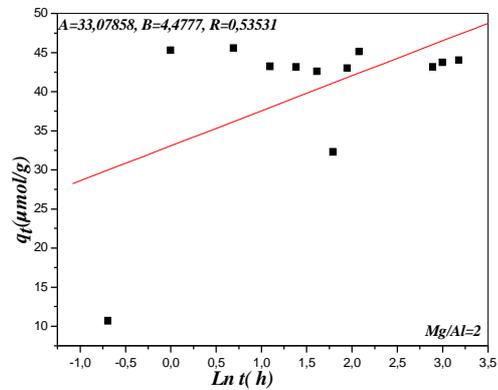
Figure(A-31): modèle de pseudo-premier ordre pour le Mg/Al=3 à T=40°C.



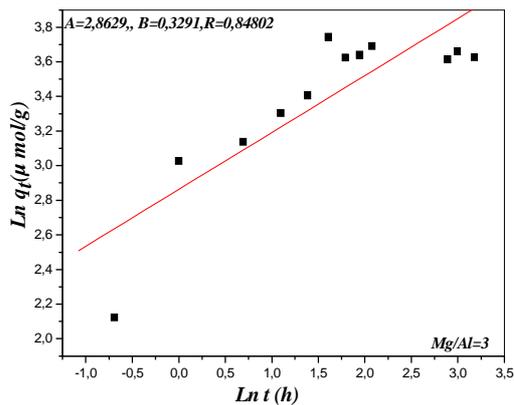
Figure(A-32): modèle de pseudo-premier ordre pour le Mg/Al=2 à T=40°C.



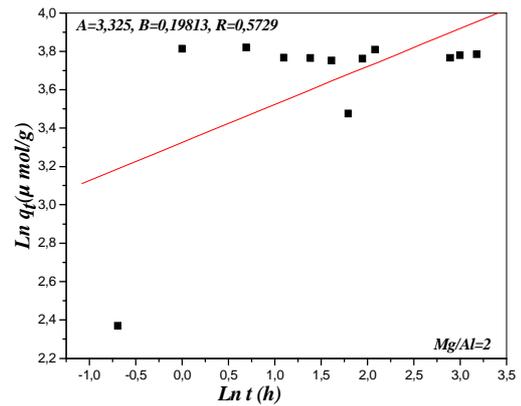
Figure(A-33): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=3 à T=40°C.



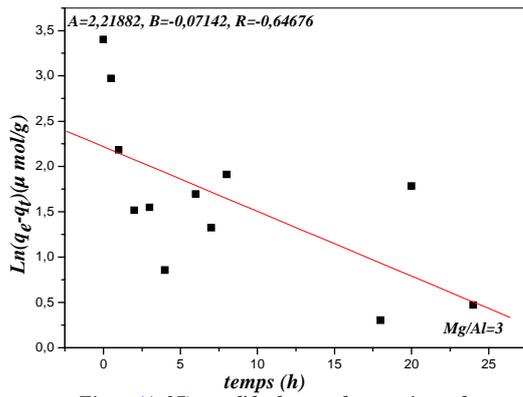
Figure(A-34): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=2 à T=40°C.



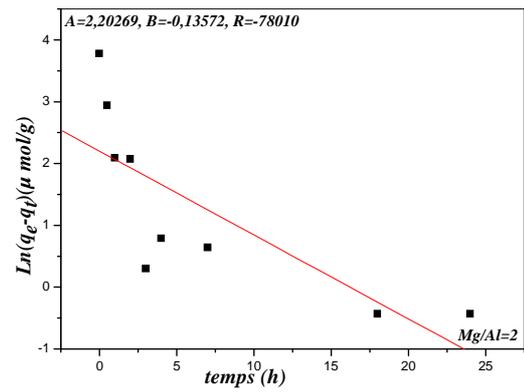
Figure(A-35): modèle de la diffusion intraparticule pour le Mg/Al=3 à T=40°C.



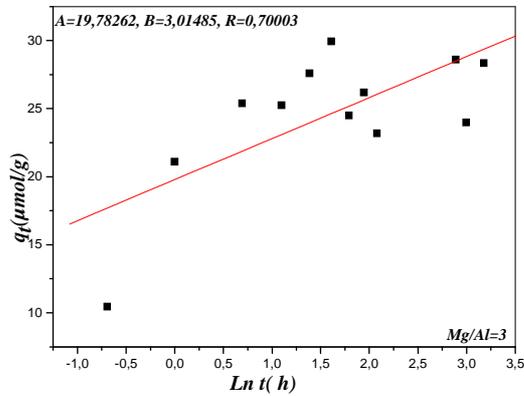
Figure(A-36): modèle de la diffusion intraparticule pour le Mg/Al=2 à T=40°C.



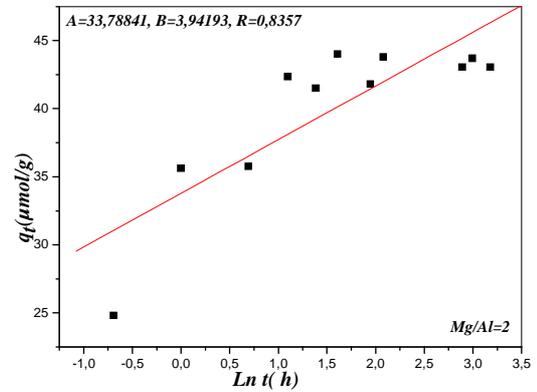
Figure(A-37): modèle de pseudo-premier order pour le Mg/Al=3 à T=60°C.



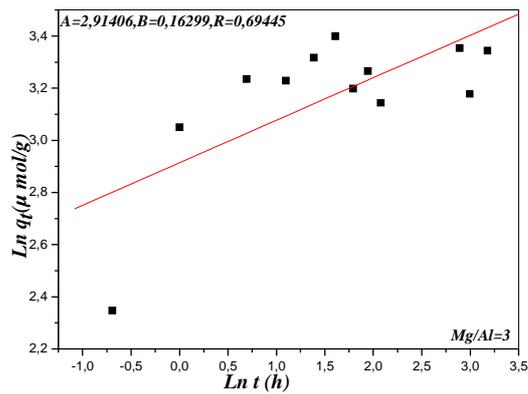
Figure(A-38): modèle de pseudo-premier order pour le Mg/Al=2 à T=60°C.



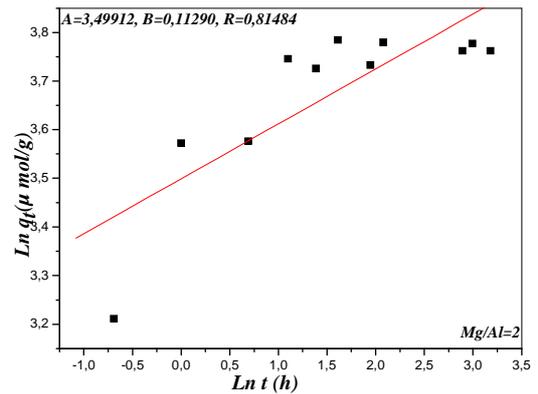
Figure(A-39): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=3 à T=60°C.



Figure(A-40): modèle d'Elovich pour le Mg/Al=2 à T=60°C.

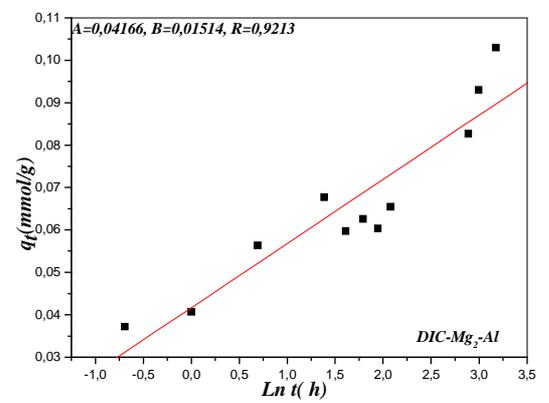
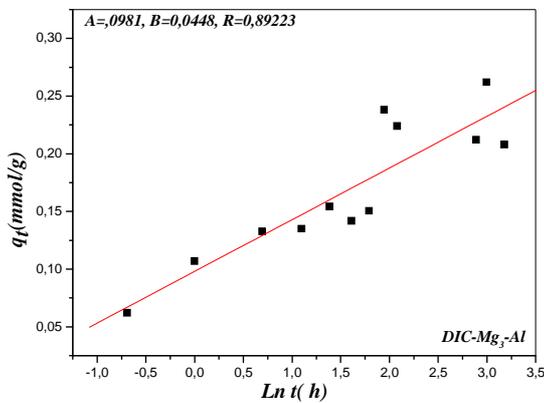
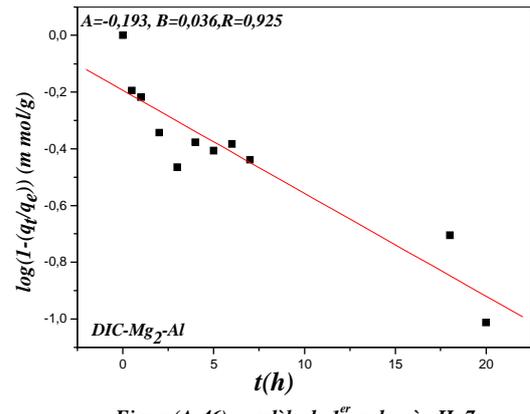
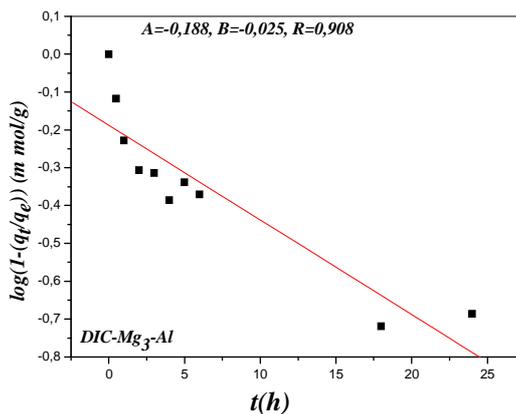
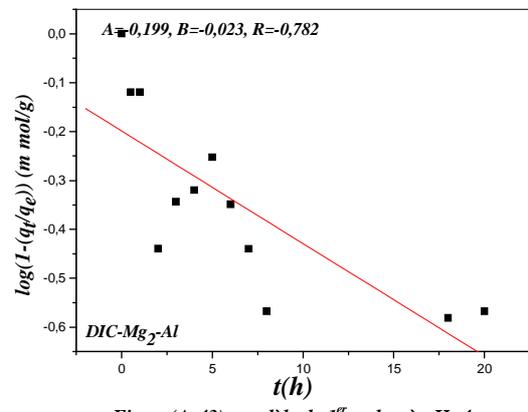
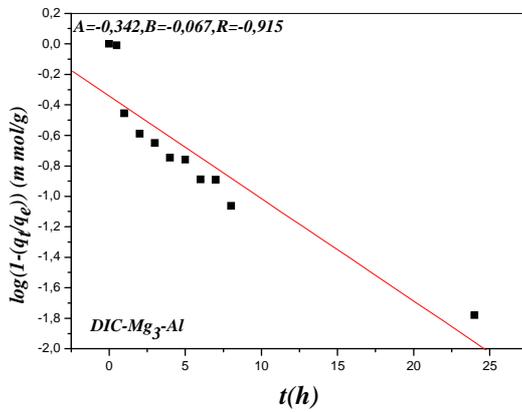


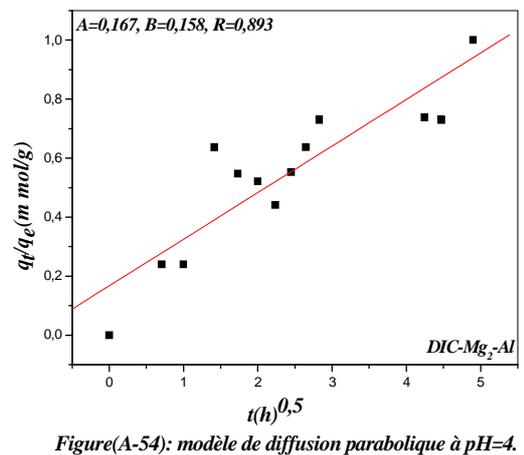
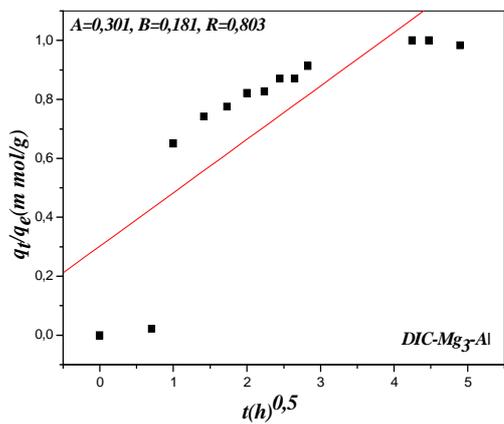
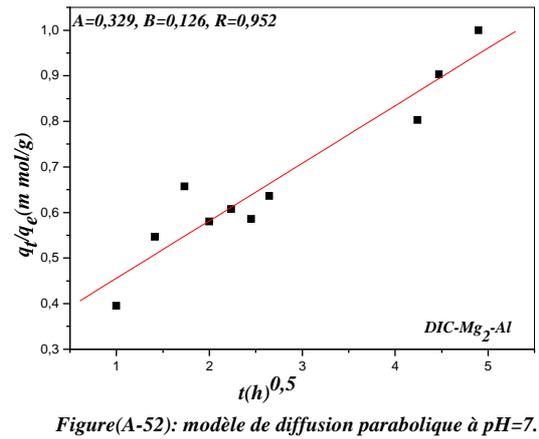
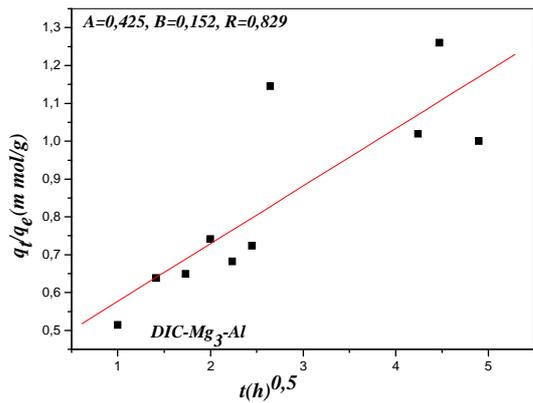
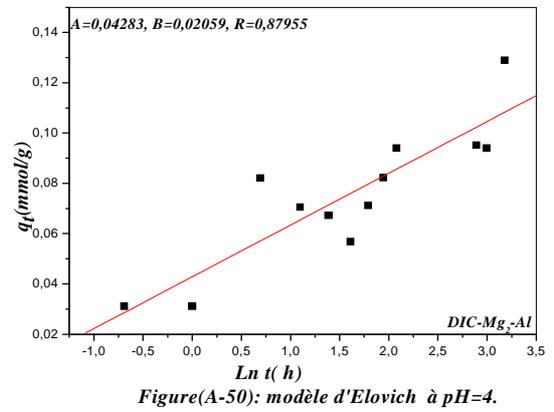
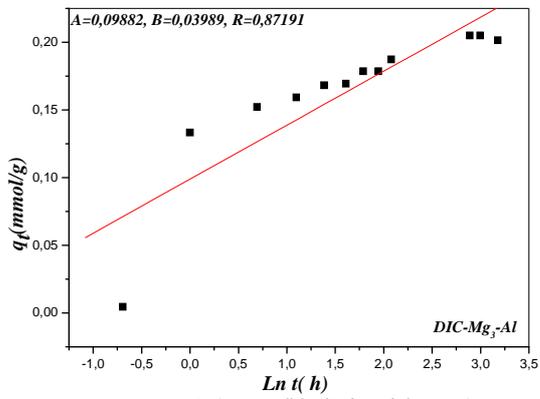
Figure(A-41): modèle de la diffusion intraparticulaire pour le Mg/Al=3 à T=60°C.

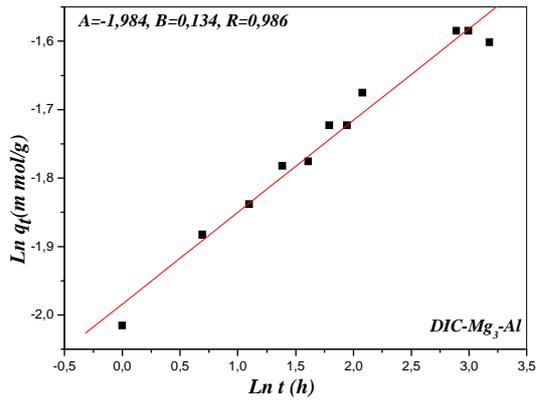


Figure(A-42): modèle de la diffusion intraparticulaire pour le Mg/Al=2 à T=60°C.

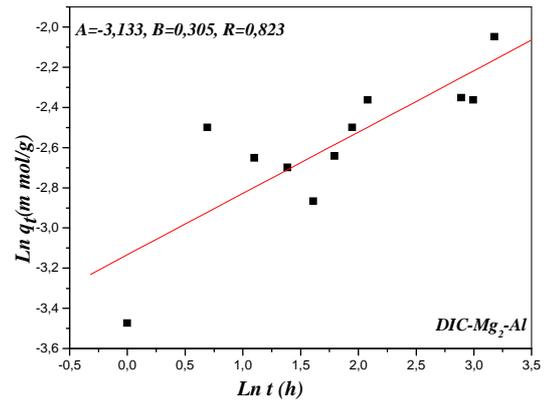
## Modélisation de cinétique de libération du diclofénac de sodium



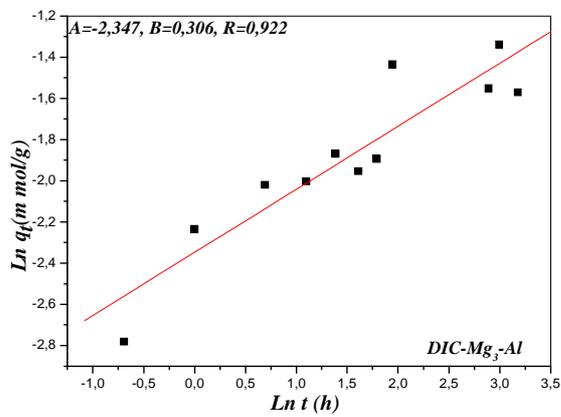




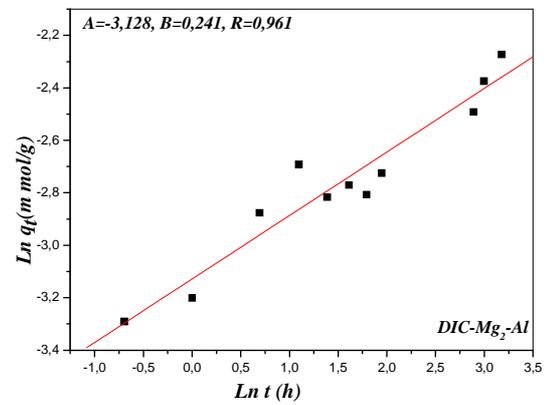
Figure(A-55): modèle la fonction puissance à pH=4.



Figure(A-56): modèle de la fonction puissance à pH=4.



Figure(A-57): modèle de la fonction puissance à pH=7.



Figure(A-58): modèle de la fonction puissance à pH=7.

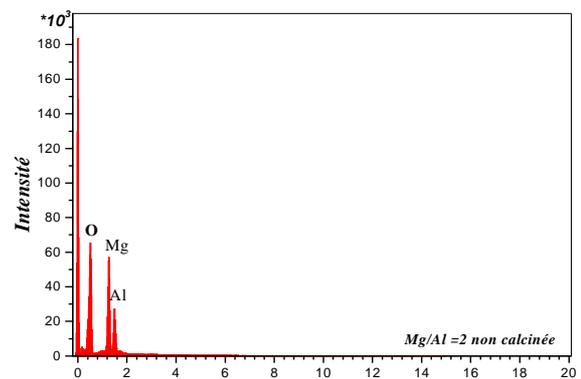
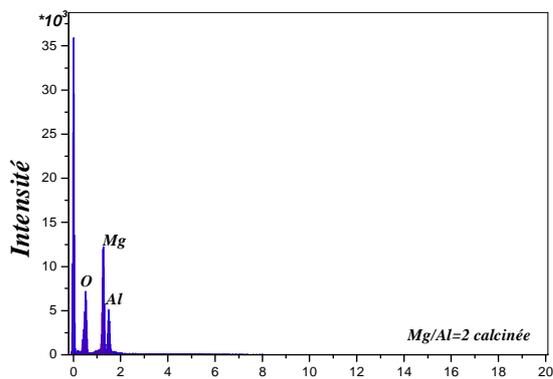


Figure (A-59) : analyse chimique élémentaire de Mg/Al =2 calciné et non calciné.

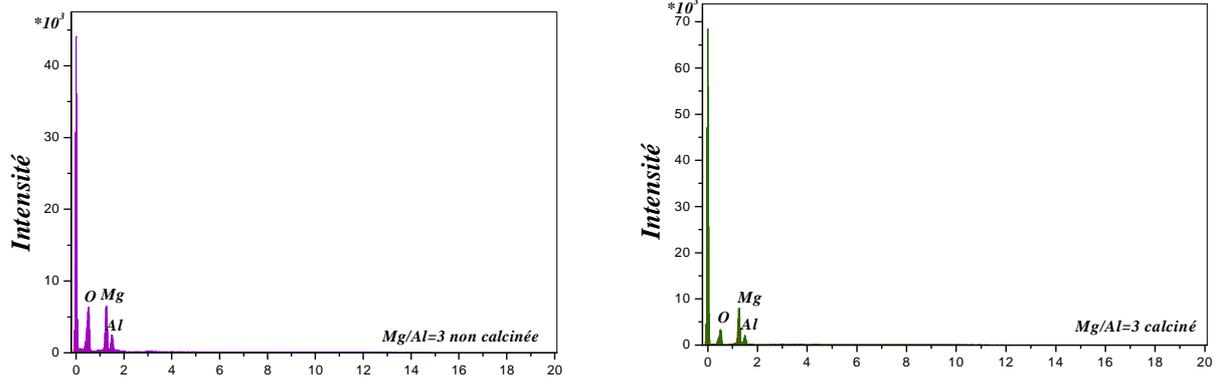


Figure (A-60) : analyse chimique élémentaire de Mg/Al =3 calciné et non calciné.

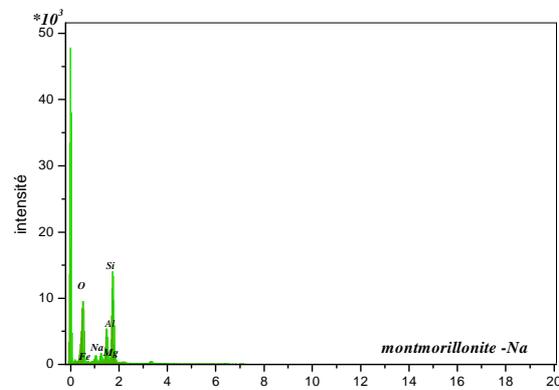


Figure (A-61) : analyse chimique élémentaire de la montmorillonite sodique.

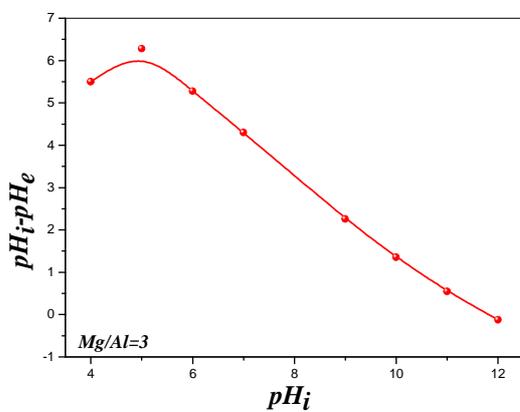


Figure (A-62):variation de  $pHe-pHi$  en fonction du  $pHi$ .

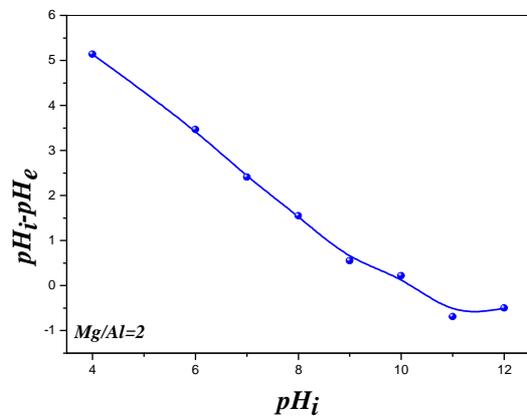


Figure (A-63):variation de  $pHe-pHi$  en fonction du  $pHi$ .

Tableau (B-1): Données expérimentales du point isoélectrique des argiles.

<i>pHi</i>		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Montmorillonite sodique</i>	<i>pH<sub>f</sub></i>	2.21	3.66	4.63	6.22	7.09	7.10	7.14	7.09	8.15	10.07	11.8
<i>Hydrotalcite non calciné R=3</i>	<i>pH<sub>f</sub></i>	6.35	7.18	7.44	7.76	7.96	7.98	8.09	8.34	7.76	9.76	11.75
<i>Hydrotalcite calciné R=3</i>	<i>pH<sub>f</sub></i>	8.33	8.42	8.74	8.75	8.77	8.75	8.75	8.76	8.84	10.9	11.89





Tableau (B-4): Données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption du diclofénac – Na sur les hydrotalcites.

Conditions $m=100$ mg, $T=25^{\circ}\text{C}$ , $t=24$ h, $C_i=10^{-4}$ mol/l, $V=50$ ml.											
HT cal R=3	$pH_i$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$pH_f$	-----	11,33	11,28	11,28	11,3	11,26	-	11,36	11,55	11,88
	DO	-----	0.402	0.293	0.263	0.095	0.210		0.216	0.272	0.728
	$C_e 10^{+5}$ mol/l	-----	3.810	2.923	2.601	0.9515	2.086	-	2.192	2.445	6.743
	$Q_{ads}$ $\mu$ mol/g	-----	30,95	35,38	36,99	45,24	39,57	-	39,04	37,77	16,28
Conditions $m=100$ mg, $T=25^{\circ}\text{C}$ , $t=24$ h, $C_i=10^{-4}$ mol/l, $V=50$ ml.											
HT cal R=2	$pH_i$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$pH_f$	-----	9.14	9.60	9.47	9.41	9.56	9.55	10.22	10.31	11.50
	DO	-----	0.1	-	0.126	0.127	0.056	0.091	0.355	0.709	0.8242
	$C_e 10^{+5}$ mol/l	-----	7.03	-	1.28	1.31	0.6	0.98	3.55	7.2	8.29
	$Q_{ads}$ $\mu$ mol/g	-----	14.85	-	43.61	43.45	47	45.1	32.25	14	8.55

Tableau (B-5) : Données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption du diclofénac – Na sur le Mg<sub>3</sub>-A calciné et non calciné.

Conditions		$pH_i=7, C_i=10^{-4} \text{ mol/l}, T=25^\circ\text{C}, t=24\text{h}, V=50 \text{ ml}$							
Masse		25	50	75	100	200	300	350	400
TH non calciné R=3	$D_o$	1.000	0.998	0.988	0.980	0.977	0.959	0.947	0.943
	$pH_f$	8.76	8.99	9.19	9.16	9.64	9.51	9.60	9.73
	$10^{+5} C_e \text{ mol/l}$	9.997	9.971	9.830	9.800	9.722	9.717	9.584	9.584
	$Q_{ads}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	0,06	0,29	1,13	1.00	0,695	0,471	0,59	0,52
TH calciné R=3	$D_o$	0.362	0.322	0.223	0.221	0.276	0.198	0.176	0.170
	$pH_f$	10.69	10.72	10.68	10.21	10.25	10.17	10.25	10.01
	$10^{+5} C_e \text{ mol/l}$	3.741	3.351	2.330	2.031	2.612	1.864	1.678	1.620
	$Q_{ads}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	125.2	66.5	51.1	39.8	18.4	13.5	11.8	10.75
	$X \text{ mmol}$	3,131	3,388	3,833	3,984	3,97	4,085	4,191	4,221

Tableau (B-6): Données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption du diclofénac – Na sur le Mg<sub>2</sub>-Al calciné et non calciné.

Conditions		$pH_i=7, C_i=10^{-4} \text{ mol/l}, T=25^\circ\text{C}, t=24\text{h}, V=50 \text{ ml}$							
masse		25	50	75	100	200	300	350	400
TH non calcinée R=2	$D_o$	0.949	0.951	0.977	0.97	0.927	0.928	0.960	0.960
	$pH_f$	7.5	7.57	7.6	7.84	7.85	7.80	7.81	7.85
	$10^{+5} C_e \text{ mol/l}$	9.547	9.847	9.98	9.99	9.25	9.25	9.25	9.21
	$Q_{ads}(\mu\text{mol/g})$	0.09	0.03	0.029	0.025	0.018	0.012	0.010	0.010
TH calcinée R=2	$D_o$	0.375	0.115	0.061	0.051	0.095	0.0126	0.879	0.100
	$pH_f$	8.19	9.33	10.19	6.61	10.63	10.60	10.65	10.67
	$10^{+5} C_e \text{ mol/l}$	3.737	1.171	0.710	0.600	0.995	1.332	0.8991	0.880
	$Q_{ads}(\mu\text{mol/g})$	125.26	88.29	62	47	22.51	14.45	14.41	14.35
	$X \text{ mmol}$	3.31	4.41	4.6	4.73	4.55	4.53	5.04	4.56

**Tableau (B-7):** Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Conditions		$\text{pH}_i=7, C_i=10^{-4} \text{ mol/l}, T=25^{\circ}\text{C}, V=50 \text{ ml}, m=100 \text{ mg}$												
Temps (h)		0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	16	18	20	24
<b>R=2</b>	DO	0.919	0.877	0.663	0.065	0.049	0.063	0.094	0.093	0.094	0.083	0.086	0.074	0.066
	$\text{pH}_f$	10.58	10.72	10.72	10.25	10.34	10.54	10.44	10.48	10.52	10.50	10.84	10.25	10.60
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	9.22	8.99	6.74	0.62	0.581	0.71	1.06	1.06	1.06	0.91	0.94	0.82	0.71
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	3.91	5.05	16.3	46.9	47.1	46.75	45.00	45.00	45.0	45.45	45.31	45.90	46.53
<b>R=3</b>	DO	0.91	0.81	0.80	0.06	0.10	0.04	0.12	0.10	0.10	0.10	0.12	0.13	0.07
	$\text{pH}_f$	10.52	10.64	10.82	10.25	10.50	10.68	10.62	10.52	10.60	10.70	10.38	10.17	10.89
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	9.41	8.31	8.15	0.62	1.00	0.55	0.93	1.00	1.00	1.09	1.02	1.30	0.65
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	3.00	8.45	9.25	46.9	45	47.25	45.35	45.00	45.00	44.55	45.00	43.8	46.75

**Tableau (B-8):** Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .

Conditions		$pH_i=7, C_i=10^{-4} \text{ mol/l}, T=25^{\circ}\text{C}, V=50 \text{ ml}, m=100 \text{ mg}$												
Temps (h)		0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	16	18	20	24
<b>R=2</b>	DO	0.988	0.734	0.395	0.302	0.208	0.172	0.172	0.112	0.098	0.998	0.098	0.998	0.100
	$pH_f$	9.8	9.96	9.97	9.85	9.54	9.93	10.00	10.01	9.98	9.98	9.95	9.98	9.95
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	9.326	6.927	3.727	2.900	2.096	1.604	1.604	1.526	0.915	0.869	0.868	0.869	0.869
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	3.35	15.36	31.36	35.5	39.52	41.98	41.98	44.73	45.42	45.66	45.66	45.66	45.67
<b>R=3</b>	DO	0.979	0.739	0.461	0.373	0.216	0.115	0.097	0.087	0.100	0.099	0.098	0.995	0.102
	$pH_f$	9.99	10.24	10.08	10.11	10.16	10.20	10.22	10.20	10.23	10.18	10.20	10.18	10.22
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	9.241	7.046	4.366	3.511	2.050	1.057	0.920	0.778	0.942	0.868	0.890	0.868	0.937
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	3.8	14.77	28.17	32.44	39.75	44.71	45.4	46.11	45.29	45.51	45.25	45.45	45.311

**Tableau (B-9):** Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à  $T=40^{\circ}\text{C}$ .

Conditions		$\text{pH}_i=7, C_i=10^{-4} \text{ mol/l}, T=40^{\circ}\text{C}, V=50 \text{ ml}, m=100 \text{ mg}$											
Temps (h)		0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	18	20	24
$R=2$	DO	0.750	0.102	0.097	0.146	0.143	0.164	0.376	0.148	0.097	0.141	0.132	0.125
	$\text{pH}_f$	10.05	9.93	9.89	9.76	9.94	9.95	9.84	9.79	9.82	9.92	9.78	9.71
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	7.06	0.94	0.88	1.35	1.37	1.48	3.54	1.40	0.98	1.36	1.25	1.20
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	10.70	45.29	45.59	43.25	43.15	42.60	32.30	43.00	45.10	43.17	43.75	44.00
$R=3$	DO	0.881	0.615	0.596	0.484	0.419	0.166	0.261	0.256	0.210	0.275	0.238	0.245
	$\text{pH}_f$	10.02	9.91	10.03	9.91	10.20	10.10	10.02	9.92	10.04	10.08	10.02	9.58
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	8.33	5.847	5.39	4.559	3.97	1.55	2.46	2.38	1.958	2.57	2.22	2.48
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	8.35	20.65	23.05	27.205	30.15	42.25	37.5	38.1	40.1	37.15	38.9	37.6

Tableau (B-10): Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du diclofénac-Na sur les hydrotalcites calcinés à  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

Conditions		$pH_i=7, C_i=10^{-4}\text{ mol/l}, T=60^{\circ}\text{C}, V=50\text{ ml}, m=100\text{ mg}$											
Temps (h)		0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	18	20	24
<b>R=2</b>	DO	0.049	0.301	0.300	0.161	0.171	0.115	0.130	0.175	0.120	0.135	0.127	<b>0.137</b>
	$pH_f$	9.46	9.86	9.73	9.82	9.67	9.67	9.73	9.75	9.68	9.30	9.29	<b>9.10</b>
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	5.04	2.87	2.85	1.53	1.72	1.2	1.227	1.64	1.24	1.39	1.26	<b>1.39</b>
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	24.80	35.61	35.75	42.35	41.40	44.00	43.86	41.80	43.80	43.05	43.70	<b>43.05</b>
<b>R=3</b>	DO	0.84	0.574	0.521	0.5278	0.473	0.422	0.505	0.504	0.53	0.42	0.52	<b>0.43</b>
	$pH_f$	9.85	9.41	9.88	10.08	9.82	9.78	9.63	9.89	9.69	9.32	90.20	<b>9.02</b>
	$C_{e10}^{+5}$ (mol/l)	7.91	5.78	4.92	4.95	4.48	4.01	5.12	4.76	5.36	4.28	5.24	<b>4.33</b>
	$Q_{ads10}^{+6}$ (mol/g)	10.45	21.1	25.4	25.25	27.6	29.95	24.40	26.20	23.2	28.60	24.00	<b>28.35</b>

**Tableau (B-11):** Données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du diclofénac –Na sur le Mg/Al=3 calciné.

<b>Conditions</b>		<i>pHi=7, m=100 mg, T=25°C, V=50 ml</i>								
$10^{+5}C_i$ (mol/l)	100	90	80	10	9	8	7	6	4	2
DO	0.286	0.259	0.158	0.26	0.281	0.240	0.210	0.215	0.160	0.072
pH	10.59	9.87	10.08	9.54	9.59	9.59	9.55	9.52	9.54	9.57
$10^{+5}C_e$ (mol/l)	7.500	6.075	3.665	2.656	2.870	2.430	2.160	2.190	1.620	0.744
$Q_{ads}$ ( $\mu$ mol/g)	462.25	419.62	381.70	36.72	36.72	27.85	24.20	19.05	11.90	6.300

**Tableau (B-12):** Données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du diclofénac –Na sur le Mg/Al=2 calciné.

<b>Conditions</b>		<i>pHi=7, m=100 mg, T=25°C, V=50 ml</i>								
$10^{+5}C_i$ ( $\mu$ mol/l)	100	90	80	70	20	10	9	8	6	2
DO	0.012	0.009	0.006	0.001	0.057	0.066	0.079	0.040	0.052	0.040
pH	10.50	9.98	10.11	10.13	9.56	9.40	9.50	9.58	9.87	9.82
$10^{+5}C_e$ (mol/l)	5.21	2.41	1.75	1.01	0.712	0.60	0.60	0.44	0.41	0.40
$Q_{ads}$ ( $\mu$ mol/g)	474.00	437.95	391.25	345.00	96.44	46.97	42.00	37.82	27.95	7.98

Tableau (B-13): Données expérimentales de la cinétique de libération du diclofénac- Na à pH=7.

Conditions		<i>m=100 mg, pH=7, T=37°C, V=50 ml</i>											
phase	Temps (h)	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	18	20	24
<i>Mélange R=2</i>	DO	0.426	0.455	0.866	0.755	1.069	0.978	0.953	1.01	0.985	1.020	0.930	1.160
	pH <sub>F</sub>	9.38	9.25	9.51	9.78	9.51	8.99	9.40	9.68	9.86	9.18	9.15	9.12
	C <sub>e</sub> mmol/l	1.083	1.150	2.200	1.920	2.500	2.490	2.360	2.550	2.440	2.550	2.410	2.570
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.541	0.575	1.100	0.960	1.250	1.246	1.181	1.270	1.220	1.275	1.206	1.280
<i>DIK-Mg<sub>2</sub>-Al</i>	DO	0.0305	0.0354	0.049	-	0.0546	0.0499	0.0486	0.051	0.0562	0.065	0.0735	0.0807
	pH <sub>F</sub>	7.76	8.78	8.10	8.62	8.345	8.20	8.62	8.47	8.17	7.30	7.34	7.66
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.0746	0.0815	0.1126	-	0.1355	0.1195	0.1252	0.1207	0.131	0.1655	0.186	0.206
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.0372	0.0407	0.05631	-	0.0677	0.05975	0.0626	0.06035	0.0655	0.0827	0.093	0.103
<i>Mélange R=3</i>	DO	0.388	0.387	0.541	0.735	0.9957	0.977	0.966	0.965	0.997	0.989	1.02	0.989
	pH <sub>F</sub>	9.73	9.55	9.61	9.71	9.59	9.55	9.38	9.78	9.76	9.15	9.14	9.12
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.994	0.985	1.375	1.861	2.51	2.485	2.445	2.452	2.51	2.478	2.55	2.481
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.497	0.500	0.687	0.93	1.25	1.24	1.222	1.23	1.25	1.24	1.275	1.24
<i>DIK-Mg<sub>3</sub>-Al</i>	DO	0.049	0.0854	0.1044	0.118	0.109	0.1836	0.116	0.176	0.1769	0.172	0.214	0.165
	pH <sub>F</sub>	7.58	8.93	8.29	8.74	8.43	8.36	8.81	8.64	8.86	9.16	9.10	9.05
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.12525	0.214	0.2655	0.27	0.3045	0.02837	0.301	0.47625	0.448	0.423	0.525	0.416
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.0626	0.107	0.133	0.135	0.1542	0.142	0.1505	0.2381	0.224	0.212	0.262	0.208

Tableau (B-14) : Données expérimentales de la cinétique de libération du diclofénac- Na à pH=4.

Conditions		$m=100 \text{ mg}, \text{pH}=4, T=37^\circ\text{C}, V=50 \text{ ml}$											
phase	Temps (h)	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	18	20	24
Mélange R=2	DO	0.394	0.668	0.677	0.735	0.898	0.899	1.016	1.034	1.02	0.998	0.987	1.04
	pH <sub>F</sub>	7.10	8.5	9.33	9.1	9.01	9.1	9.01	9.3	9.32	9.19	9.27	9.32
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.099	1.693	1.72	1.84	92.255	2.25	2.535	2.567	2.542	2.492	2.467	2.575
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.495	0.846	0.86	0.902	1.127	1.125	1.267	1.283	1.271	1.246	1.233	1.287
DIK-Mg <sub>3</sub> -Al	DO	0.0258	0.0267	0.0635	0.0559	0.052	0.0430	0.0552	0.0654	0.0758	0.075	0.074	0.1057
	pH <sub>F</sub>	8.60	8.50	8.70	7.64	8.70	8.82	8.73	8.73	8.75	8.72	8.72	8.65
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.062	0.06205	0.1642	0.1411	0.1345	0.1137	0.14247	0.16432	0.18825	0.18825	0.188	0.2585
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.031	0.03102	0.08212	0.07055	0.06725	0.05687	0.07125	0.08216	0.0941	0.0941	0.094	0.129
Mélange R=3	DO	0.395	0.482	0.507	0.525	0.817	0.939	1.016	0.899	0.969	1.01	0.997	1.024
	pH <sub>F</sub>	7.58	8.53	9.54	9.52	9.12	9.24	9.14	9.02	9.34	9.17	9.21	9.4
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.0987	1.228	1.287	1.327	2.046	2.345	2.533	2.257	2.421	2.5	2.491	2.544
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.49	0.614	0.640	0.663	1.023	1.17	1.267	1.13	1.21	1.25	1.245	1.272
DIK-Mg <sub>3</sub> -Al	DO	0.0374	0.1051	0.119	0.1279	0.1328	0.149	0.146	0.142	0.1498	0.16	0.1630	0.159
	pH <sub>F</sub>	8.81	8.63	8.93	8.72	8.96	8.58	8.97	8.85	8.82	8.92	8.93	9.91
	C <sub>e</sub> mmol/l	0.00907	0.2335	0.3045	0.3182	0.3365	0.3875	0.3575	0.3572	0.3745	0.41	0.41	0.4038
	Q <sub>ads</sub> mmol/g	0.00453	0.13325	0.15225	0.1591	0.16825	0.16937	0.17857	0.1786	0.18725	0.205	0.204	0.2016



## Résumé

De nos jours l'utilisation de matériaux argileux connaît un grand essor dans tous les domaines industriels aussi bien dans la catalyse, l'adsorption, le génie pharmaceutique qui est notre domaine. Dans le but de modifier les caractères physico-chimiques des médicaments comme: les odeurs désagréables, la solubilité, volatilité et la dissolution, etc.

Notre présent travail a pour objectif principal d'étudier l'encapsulation de diclofénac de sodium (anti-inflammatoire non stéroïdien) sur les argiles cationiques et anioniques par la méthodes d'échange ionique et la méthode de reconstruction.

Les matériaux argileux hydrotalcites (HDLs) de type Mg-Al- CO<sub>3</sub> dont le rapport molaire varie de 2 à 3 et la montmorillonite sodique sont caractérisées par différentes techniques telle que (MEB, DRX, IRTF, ATG et BET).

Mots clés: adsorption, hydrotalcites, montmorillonite, encapsulation, anti-inflammatoires, argile cationique, argile anionique.

### ملخص:

أصبحت المواد الطينية كثيرة الاستعمال في مجالات صناعية وعلمية عدة مثل ميدان المحفزات، والإدمصاص و الميدان الصيدلاني و هو محور تخصصنا، حيث تستعمل هذه المواد لغرض تغيير الخصائص الفيزيوكيميائية للأدوية مثل الروائح الكريهة الذوبانية ، التطاير... الخ .

إن الهدف الرئيسي هو دراسة إدمصاص Diclofena de Sodium و هو عبارة عن مضاد إتهاب غير هرموني في الطين الكثيونية و الأيونية بواسطة طريقة التبادل الأيوني و طريقة إعادة البناء .

المواد الطينية المستعملة هي Mg-Al-CO<sub>3</sub> ذي النسبة المثوية المتغيرة من 2 إلى 3 و طين مغنية المعالجة بالصوديوم

حيث تم تحديد خصائصها بواسطة تقنيات عدة منها: (BET-(ATG-IRTF-DRX-MEB)

الكلمات الأساسية : إدمصاص ، مضاد إتهاب ، الطين الأيوني ، الطين الكثيوني. ديكلوفناك.