

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

***UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-
UFAS (ALGERIE)***

Mémoire

Présenté à

La faculté des sciences de l'ingénieur

Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Génie des procédés pharmaceutiques

Par

M^{me}: ZAIBET Wafaa

Thème

***Etudes cinétiques et thermodynamiques de
l'intercalation des agents pharmaceutiques par les
hydroxydes doubles lamellaires.***

Soutenu le: / / 2009

Devant la commission d'examen :

Président : Pr. OURARI Ali

(U.F.A. SETIF)

Examineur : Dr. BARTIL Tahar

(U.F.A. SETIF)

Examineur : Dr .M^{me} DJERBOUA Miled

(U.F.A. SETIF)

Rapporteur Pr. BOUTAHALA Mokhtar

(U.F.A. SETIF)

Membre invité : M^{me} ZAGHOUANE BOUDIAF Hassina

(U. F.A. SETIF)

Remerciements

Je remercie avant tout Dieu qui ma aidé à accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur le professeur M. Boutahala Mokhtar pour m'avoir proposé ce sujet, pour les conseils et pour la patience et la disponibilité qu'il m'a témoigné.

Au professeur Ourari Ali, le docteur Bartil Tahar et le docteur Mme Djerboua, pour avoir accepté de jurer ce travail et de consacrer une partie de leur temps pour participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Merci au Pr B..djelouli , à Mme H.Zaghouane, pour leurs soutien .

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire de LGPC.

Je ne terminerai pas cette page sans remercier toute ma famille et surtout mon époux pour leur soutien et leur grande disponibilité.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction générale

Chapitre I : Étude bibliographique

I-1. Les Argiles	1
I-1 -1. Les Argiles cationiques	1
a. les phyllosilicates de type T/O (kaolin).....	1
b. - Les phyllosilicates de type T/ O/ T	1
c - Les chlorites de type T/O/T/O.....	1
I -1-1-1 Caractéristiques physiques des argiles.....	2
a- La capacité d'échange cationique	2
b-La surface spécifique	2
c-Structure de la montmorillonite.....	2
I-1-2. Les argiles anioniques ou les hydroxydes doubles lamellaires	3
1-1-2-1. Introduction	3
I-1-2-2. Formule chimique et structure des (HDL).....	3
I-1-2-3. Nature des anions interlamellaires	5
I-1-2-4. Calcination	6
I-1-2-5. Méthodes de synthèses des LDHs	6
a- Coprécipitation directe	6
b- Echange anionique	7
c-Reconstruction.....	7
I- 1-2-6. Les propriétés des LDHs.....	8
a- Capacité d'échange anionique (CEA).....	8
b- Porosité et surface spécifique.....	8
I-2. Les agents pharmaceutiques	9
I-2-1.Les acides aminés	9
I-2-1-1. Introduction.....	9
a. Les acides aminés essentiels.....	10
b. Les acides aminés non essentiels	10

<i>I-2-2. Principales propriétés physiques des acides aminés</i>	12
I-2-2-1. Isoméries optiques	12
I-2-2-2. Absorption dans l'ultra violet	12
I-2-2-3. Ionisation.....	12
<i>I-2-3. Principales propriétés chimiques des Aminoacides</i>	14
<i>I-2-3-1. Réactions dues à la présence du carboxyle</i>	14
a- Formation des sels	14
b- Décarboxylation	14
c- Estérification	15
d- Amidification	15
<i>I-2-3-2. Réactions dues à la présence de l'amine (NH₂)</i>	15
a- Désamination (L'acide nitreux)	15
b- Formation d'imine =N (Réaction avec les aldéhydes).....	15
c- Formation des dérivés N Acylés (X-R)	15
<i>I- 2-5. Sécurité</i>	16
<i>I-2-6. Propriétés de la L- tyrosine et la L- phénylalanine</i>	16
<i>I-3. Applications des argiles (anioniques et cationiques)</i>	19
<i>I-3-1. Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH_s)</i>	19
a- Applications pharmaceutiques	19
b- Applications cosmétique	19
c- Applications environnementales et agricoles des (HDL).....	19
d- Applications catalytiques	20
<i>I-3-2. La montmorillonite sodique (Mont-Na)</i>	20
a- Applications pharmaceutiques	20
b- Applications cosmétiques	20
c- Applications catalytiques	21
<i>I-4. Synthèses bibliographiques sur l'intercalation des agents pharmaceutiques dans les HDLs</i>	21
Conclusion et but de travail.....	23
<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	

Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico-chimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-CO₃ (HDL)

II-1 - Préparation de l'hydrotalcite	24
II-1-1. Zn-Al-CO ₃	24
II-1-2. Zn-Al-acides aminés (L-tyrosine et la Phénylalanines).....	26
II-1-3. Préparation de l'Hydrotalcite calciné (<i>HTc</i>)	26
II-2. Techniques d'analyses des (<i>HDL</i>).....	26
II-2-1. Diffraction des rayons <i>X</i> (<i>DRX</i>).....	26
II-2-2. Spectroscopie Infrarouge	27
II-2-3. Mesures texturales	27
II-2-3-1. Théorie <i>BET</i>	28
II-2-3-2. Théorie <i>t-plot</i> (méthode« t » de De Boer)	29
i/ Équation de <i>Harkins et Jura</i>	30
ii/ Équation de <i>Halsey (F.H.H)</i>	30
II-2-3-3Théorie <i>BJH</i>	30
a- <i>Principe du calcul</i>	31
b- Critique de la méthode <i>BJH</i>	35
II-2-3-4 Théorie <i>Fractale (F.H.H)</i>	37
II-3. Détermination des propriétés d'intercalation des (<i>HDL</i>)	38
II-3-1. Courbes d'étalonnages	38
II-3-2. Cinétique d'adsorption (Temps de contact).....	38
II-3-2-1. Modélisation de la cinétique	39
a- Modèle du <i>pseudo-premier ordre</i>	41
b- Modèle du <i>pseudo-second ordre</i>	42
c- Modèle d' <i>Élovich</i>	45
d- Modèle de la <i>diffusion intraparticule</i>	46
II-3-3. Isothermes d'adsorption.....	47
II-3-3-1. Modélisation des isothermes	47
a- Modèle de <i>Langmuir</i>	47
b- Modèle de <i>Freundlich</i>	48
c-Modèle de <i>DKR (Dubinin-kaganer-Radushkevick)</i>	48
d. Modèle de <i>Sips</i>	49
e. Modèle de <i>Langmuir –Freundlich</i>	49

e. Modèle de Readlich-Peterson	50
II-3-4. Influence du <i>pH</i>	50
II-3-5. Cinétique en fonction de la concentration	50
II-3-6. Cinétique en fonction de la masse	50
II-3-7. Effet de la température.....	51
II-4. Spectroscopie UV-Visible.....	51
II-4-1. L'absorption moléculaire	52
II-4-2. L'origine d'absorption	52
II-4-3. Types de transitions électroniques	53
II-4-4. Les spectres d'absorption	53
a- La transmittance	54
b- L'absorption <i>A</i>	54
II-4-5. Les limites de validité de la loi de Beer	55
<i>Références bibliographiques du chapitre II</i>	

Chapitre III-a : Caractérisations physico-chimiques de Zn-Al –CO₃ (HDL)

Introduction	56
III-a-1. Diffraction des rayons <i>X</i> (DRX)	56
a)- L'hydrotalcite Zn –Al-CO ₃	56
III-a-2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	59
a)- L'hydrotalcite Zn –Al-CO ₃	59
III- a-3. Mesures texturales (BET).....	61
III-a-3-1. Méthode <i>BET</i>	63
III-a-3-2. Méthode <i>t</i> -plot	64
III-a-3-3. Méthode <i>BJH</i>	65
III-a-3-4. Méthode <i>Fractale</i>	66

Chapitre III-b: Étude de l'intercalation de la tyrosine et la L-phénylalanine par l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-CO₃ par reconstruction

III-b-1. Détermination du point isoélectrique de (HDL)	67
III-b-2. Étude de l'effet du pH sur l'adsorption de la <i>L</i> -tyrosine et la <i>L</i> -phénylalanine	69
i- Domaine des faibles valeurs de <i>pH</i>	69
ii- Domaine intermédiaire de <i>pH</i>	70
iii- Domaine des fortes valeurs de <i>pH</i>	70
III-b-3. Cinétique d'adsorption des acides aminés en fonction du pH.....	71
a). La première étape	71

b) La deuxième étape	71
<i>III-b-4. Cinétique en fonction de la masse</i>	72
III-b-5. Cinétique en fonction de la concentration initiale (C _i).....	72
III-b-6. Cinétique en fonction de la température (T).....	73
III-b-7. L'isotherme d'adsorption	74
III- b -8.Mise en évidence de l'intercalation des acides aminés (L-tyrosine et la L- phénylalanine dans l'hydroxide double lamellaire.....	75
III-b-9. Modélisation des résultats	79
III-b-9-1. Modélisation de la cinétique	79
III-b-9-2.Détermination de l'énergie d'activation de la cinétique d'intercalation des acides aminés	86
III-b-9-3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	87
III-b-10. Acides aminés –Zn-Al LDHs : cinétique et mécanisme de libération	91
III-b-10-1 .Études cinétiques de la libération des acides aminés à partir des nanohybrides LDH- Acides aminés	93
III-b-10-2. Modélisation mathématique des profils de libération	95
<i>Références bibliographiques du chapitre III (a et b)</i>	
<i>Conclusion générale</i>	

Liste des tableaux

Tableau (I- 1): Les 20 acides α - aminés

Tableau (I-2). Propriétés physiques principales de la phénylalanine et la tyrosine.

Tableau (III-a-1) : Distance interlamellaire d_{hkl} de la phase Zn /Al non calcinée

Tableau (III-a-2) : Distance interlamellaire d_{hkl} de la phase Zn/Al calcinée.

Tableau (III-a-3) : Paramètre de maille de la phase Zn-Al –CO₃ non calcinée .

Tableau (III –a-4) : Donnés expérimentales des études texturale de Zn –Al.

Tableau (III-b -1) : Distance interlamellaires des matériaux hôtes et les structures intercalées.

Tableau (III-b-2) : Constantes des différents modèles de la cinétique d'intercalation de la L- tyrosine dans la phase Zn-Al-cal en fonction de la masse (mg), Ci(mmol/l), pH et T (K).

Tableau (III-b-3) : Constantes des différents modèles de la cinétique d'intercalation de la L- phénylalanine dans la phase Zn-Al-cal en fonction de la masse (mg), la Ci (mmol/l), et laT(K).

Tableau (III-b –4) : Valeurs expérimentales de k_2 , E_a pour la phase Zn –Al-cal de rapport molaire égale à 2.

Tableau (III-b-5) : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'intercalation de la L-tyrosine et la L-phénylalanine sur la phase Zn-Al-cal dont le rapport molaire est égale à 2.

Tableau (III-b-6) : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'intercalation de la L-tyrosine et la L-phénylalanine sur la phase Zn-Al-cal dont le rapport molaire est égale à 2.

Tableau (III-b-7) : Les coefficients de corrélation et les équations de régressions de la forme Linéaire des différents modèles cinétiques utilisées pour décrire la libération des acides aminés à différents pH.

Listes des figures

Figure. I-1 : Structure de base des 3 types d'argiles cationiques.

Figure. I-2 : Structure de base des argiles anioniques.

Figure. I-3 : Principe de la reconstruction (effet de mémoire).

Figure. I-4 : Structure chimique des acides aminés.

Figure. I-5 : Isomérisation des acides aminés.

Figure. I-6 : Structure de la molécule de phénylalanine a) et de tyrosine b).

Figure. II-1 : Protocole de synthèse des phases (HDL).

Figure. II-2 : États de remplissage des plus grands pores et premières étapes de désorption

Figure. II-3 : transitions électroniques.

Figure. II-4: La loi de Beer Lambert.

Figure. III-a-1 : Diagramme de diffraction des rayons X de phase Zn -Al -CO₃ avant et après calcination.

Figure. III-a-2 : Spectres infra rouge de la phase Zn₂-Al -CO₃ (a) avant, (b) après calcination.

Figure. III-a-3 : Isotherme d'adsorption -désorption de la phase Zn -Al-CO₃ avant et après un traitement thermique à 500°C.

Figure. III-a -4: Méthode BET pour la phase Zn-Al-CO₃ avant et après calcination.

Figure. III-a-5: Méthode t- plot pour la phase Zn-Al-CO₃ avant et après calcination

Figure. III-a-6: Méthode BJH pour la phase Zn-Al-CO₃ avant et après calcination.

Figure. III-a-7: Méthode fractale pour la phase Zn -Al-CO₃ avant et après calcination.

Figure. III-b-1: détermination du point isoélectrique de la phase Zn-Al-CO₃ calcinée.

Figure. III-b-2: influence du pHi sur l'adsorption de la L-Tyrosine, la L-phénylalanine sur Zn -Al-cal à T= 25°C; m=40mg; Ci= 1mmol/l; t=3h.

Figure. III-b-3 : influence du pHi sur l'adsorption de la L-Tyrosine, la L- phénylalanine sur Zn-Al-cal à T= 25°C; m=40mg, Ci= 1mmol/l; t=3h.

Figure. III-b-4: Cinétique d'adsorption de la L-Tyrosine sur Zn-Al-CO₃ à Ci= (1mmol/l), T=25°C, pH=6, v= (300tr/min), V=50ml.

Figure. III-b-5: Cinétique d'adsorption de la L-Tyrosine sur Zn-Al-CO₃ à Ci=(1mmol/l), T=25°C, m= 40mg , v=(300tr/min), V=50ml.

Figure. III-b-6: Cinétique d'adsorption de la L-Phénylalanine sur Zn-Al-CO₃ à Ci= (1mmol/l), T=25°C, pH=6, v= (300tr/min), V=50ml.

Figure. III-b-7: Cinétique d'adsorption de la L-Tyrosine sur Zn-Al-CO₃ à m=40mg, pH=6 , V=50ml ; T=25°C v=(300tr/min).

Figure. III-b -8 : Cinétique d'adsorption de la L- phénylalanine sur Zn-Al -CO₃ ; m=40mg; pH=6; V=50ml; T=25°C; v=300(tr/min).

Figure. III-b-9: Cinétique d'adsorption de la L-tyrosine sur Zn-Al-CO₃ à Ci=(1mmol/l) ; pH=6 , m= 40mg ; v= (300tr/min) ; V=50ml.

Figure. III-b -10: Cinétique d'adsorption de la L- phénylalanine sur Zn-Al-CO₃ à Ci= (1mmol/l), pH=6 ; m= 40mg ; v= (300tr/min), V=50ml.

Figure. III-b -11 : Isothermes d'adsorption de la L-tyrosine et la L-phénylalanine sur la phase Zn-Al-CO₃. T=3h, T=25°C ; m=40mg ; V=50ml, pH=6.

Figure. III-b -12 : Spectre infrarouge de la phase : Zn-Al-CO₃ calcinée avant et après l'intercalation de la L-tyrosine par la méthode de reconstruction.

Figure. III-b -13 : Spectre infrarouge de la phase : Zn-Al-CO₃ calcinée avant et après l'intercalation de la L-Phénylalanine par la méthode de reconstruction.

Figure. III- b -14: Diagrammes de diffraction des rayons X des phases (a) Zn –Al –CO₃ après intercalation de la (b) L-tyrosine et (c) L-phénylalanine .

Figure. III-b -15 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (pseudo second-ordre) en fonction de A) la masse, de B) la concentration et C) du pH.

Figure. III-b -16 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (pseudo second-ordre) en fonction de A) la masse, de B) la concentration .

Figure. III-b-17 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (diffusion intraparticulaire) en fonction de la masse, de la concentration du pH.

Figure. III-b-18: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (diffusion intraparticulaire) en fonction de la masse, de la concentration .

Figure. III-b -19 : Détermination graphique de l'énergie d'activation Ea.

Figure. III- b-20 : Transformation non linéaire de l'isotherme de Langmuir -Freundlich pour la phase Zn-Al-cal à t=3h, T=25°C, m=40mg, V=50ml, pH=6.

Figure. III-b-21 : Transformation linéaire de l'isotherme de DRK pour la phase Zn-Al-cal à $t=3h$, $T=25^{\circ}C$, $m=40mg$, $V=50ml$, $pH=6$.

Figure. III-b -22: cinétique de désorption de la -A) l-tyrosine, B) L-phénylalanine sur Zn-Al- CO_3 à $pH=4$, $T=37^{\circ}C$, $m=40mg$, $v=300tr/min$.

Figure. III-b -23: cinétique de désorption de la -A) l-tyrosine, B) L-phénylalanine sur Zn-Al- CO_3 à $pH=7$, $T=37^{\circ}C$, $m=40mg$, $v=300tr/min$.

Figure. III-b-24 : Cinétiques de désintercalation de la L-tyrosine pour un $pH=4$, A) Pseudo premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power D) Diffusion parabolique.

Figure. III-b-25 : Cinétiques de désintercalation de la L-tyrosine pour un $pH=7$, A) Pseudo premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power D) Diffusion parabolique.

Figure. III-b-26 : Cinétiques de désintercalation de la L-phénylalanine pour un $pH=4$, A) Pseudo-premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power, D) Diffusion parabolique.

Figure. III-b-27: Cinétiques de désintercalation de la L-phénylalanine pour un $pH=7$, A) Pseudo-premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power, D) Diffusion parabolique.

Figure. III-b-28: Le modèle hétérogène de AHARONI et SPARKS, pour un $pH=4$ et 7 de la L-tyrosine et la L-phénylalanine .

Liste des symboles

A^{n-} : représente, l'anion de compensation intercalé de valence $n-$ situé dans l'espace interfoliaire, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

n : la charge d'anion.

m : le nombre de molécule d'eau avec $m= 1- 3/x$.

X : la fraction du cation trivalent dans la structure.

X_n : nombre entier (1, 2, 3).

d : distance inter réticulaire (Å^0).

θ : demi- angle de déviation.

Λ : longueur d'onde des rayons x.

$V (\text{cm}^3/\text{g})$: représente le volume adsorbé à la pression relative P/p_0 .

$V_m(\text{cm}^3/\text{g})$: le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

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.

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)

V_M : le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

C_0 : La concentration initiale d'ions dans la solution aqueuse (mmol/l).

C_t : La concentration d'ions à l'instant t dans la solution aqueuse (mmol/l).

V : Le volume de la solution aqueuse (l).

m : La masse d'argile (g).

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

C : la concentration molaire du soluté pendant la réaction.

C_0 : la concentration molaire initiale du soluté.

m_c : la masse du soluté (g).

q_m : la capacité maximale de l'adsorbant.

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

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

θ_e : le taux de recouvrement à l'équilibre.

k_I : la constante de vitesse du modèle *pseudo-premier ordre*.

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

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

k_1 : constante de vitesse (temps⁻¹).

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

t : temps (heures).

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

α : la quantité initiale adsorbée (mole/g.min)

β : la constante de désorption (mole /g).

k_i : Taux de diffusion intraparticule (mol / g min^{0.5})

β_L : Coefficient de transfert de masse externe (cm/min).

A : Surface externe (m²/g)= 12.6 m²/g.

V : Volume par unité de masse.

D : Coefficient de diffusion intraparticule (m²/s).

q_m : quantité adsorbée pour former une monocouche (mmol/kg)

β : constante dépend de l'énergie d'adsorption E (mol²/J²)

Q_m : constante de Sips qui exprime la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_S : constante d'équilibre (l/mg)^m.

q_{mLF} : la capacité maximale d'adsorption (mol/g).

K_{LF} : constant d'équilibre pour les solides hétérogènes,

m_{LF} : paramètre d'hétérogénéité compris entre (0 < m_{LF}<1).

E : est l'énergie à l'état excité.

E_I : est l'énergie à l'état fondamentale.

h : est la constante de Planck (h=6.626.10⁻³⁴J.s).

ν : est la fréquence de la radiation .

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

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

T : transmittance, souvent exprimée en %.

A : Absorbance (sans unité).

ε : Coefficient d'absorption ou d'extinction molaire ($\text{d cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol dcm^{-3}).

L : La longueur du trajet lumineux (cm).

K_L : est la constante d'équilibre.

C_0 : concentration initiale .

n : affinité du soluté pour l'adsorbant.

Q_m : constante de Sips qui exprime la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_S : constante d'équilibre ($1/\text{mg}$)^m.

K_t : La quantité totale libérée des acides aminés de la forme hybridée au temps t .

K_{eq} : La quantité totale libérée des acides aminés de la forme hybridée à l'équilibre.

k' : Coefficient défini comme $Kk_{eq}/2.303$;

R : Diffusion moyenne.

a et b : des constantes. Pour l'équation power function a et b représentent la vitesse initial et la constante de vitesse de la réaction, respectivement.

Introduction générale

Dans le domaine de la santé, la recherche de nouvelles molécules efficaces ayant moins d'effets indésirables occupe une grande partie de la recherche. Récemment les biomatériaux ont remplacé beaucoup ces molécules à cause de leur abondance dans la nature, leur potentiel illimité et leur toxicité nulle [1].

Des agents pharmaceutiques où biomolécules ont connu un développement très important dans le domaine des biomatériaux biocompatibles, ces biomolécules présentent en effet des propriétés physiques et chimiques très riches, l'encapsulation des substances médicamenteuses actives dans les biomatériaux peut conduire à des formes structurales nouvelles et à la mise en évidence des interactions moléculaires spécifiques [2].

L'application des argiles dans la médecine et la pharmacie a connu un regain d'intérêt du fait de leurs propriétés d'intercalation originales et leur surface importante.

En effet beaucoup de substances pharmaceutiques actives ont été intercalés dans les argiles, la plupart de ces substances sont connues comme des produits chiraux, et leur activité optique sous des conditions bien déterminées telle que la température et la lumière change et donne un racémique, la chiralité influe sur les propriétés et l'efficacité des médicaments, car l'un des énantiomère a un effet bénéfique pour le corps humain et l'autre a des effets nocifs. L'utilisation des argiles peut réduire la décomposition et la dénaturation de ces substances [3].

L'encapsulation de molécules biologiques actives par les hydroxydes doubles lamellaires a connu récemment un développement très important dans la recherche scientifique. Les acides aminés sont des constituants fondamentaux de différentes protéines et enzymes ont constitué récemment un autre axe de recherche qui porte sur l'encapsulation afin d'améliorer leurs conditions de distribution et d'administration contrôlées dans le corps humain. Car une déficience en acide aminé peut provoquer beaucoup de maladies [4].

La L-Tyrosine ($C_9H_{11}NO_3$) représentée par Tyr et la L-Phénylalanine ($C_9H_{11}NO_2$) représentée par L-Phe, sont des acides aminés qui entre dans la plupart des molécules biologiques telles que les protéines, les enzymes, etc. la L-tyrosine est synthétisée dans le corps humain à partir de la L-Phénylalanine. Ces deux acides aminés ont fait l'objet de plusieurs études. Les études ont porté essentiellement sur l'encapsulation des acides aminés dans les argiles puis un contrôle de leur libération en fonction de pH. D'autres parts les acides aminés peuvent aussi servir comme modèles pour les études d'intercalation des médicaments onéreux [5].

L'objectif que nous avons fixé dans ce travail est focalisé sur l'intercalation de la L-tyrosine et la L-phénylalanine dans l'hydroxyde double lamellaire de type Zn-Al- CO_3 par la méthode de reconstruction afin de déterminer les conditions expérimentales tels que le temps de contact, la concentration, la masse et le pH sur le processus d'intercalation, puis l'étude de la désintercalation de ces acides aminés en fonction du pH. A cette fin notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

- ✚ Dans le chapitre (I) nous présenterons une mise au point bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).
- ✚ Le chapitre (II) sera consacré entièrement aux protocoles expérimentaux de la synthèse de l' (HDL), l'intercalation de la L-tyrosine et de la L-phénylalanine et les techniques expérimentales et de caractérisations utilisées dans ce travail.
- ✚ Le chapitre (III-a) traite les résultats de caractérisation physico-chimiques de l' (HDL).
- ✚ Le dernier chapitre (III-b) présente tous les résultats et les discussions concernant l'encapsulation des deux acides aminés (L-tyrosine et L-phénylalanine) par la méthode de reconstruction dans l' (HDL), et le mécanisme de la libération de ces acides aminés et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Étude bibliographique

Introduction

Les argiles ont fait l'objet d'un vif intérêt durant ces dernières années pour des applications variées dont notamment l'adsorption et le génie pharmaceutique. Leurs propriétés structurales leur confèrent d'être utilisées dans plusieurs domaines.

I-1. Les Argiles

Les argiles sont les particules du sol dont le diamètre n'excède pas $2\ \mu\text{m}$ [6]. Ce sont des silicates possédant un réseau cristallin résultant essentiellement de l'arrangement de deux motifs structuraux [7]. Ils existent deux grandes familles d'argiles selon l'échange ionique : cationique et anionique [8].

I-1 -1. Les Argiles cationiques :

Ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres Al (OH)₆ et de couche de tétraèdres (SiO₄) reliés par des atomes O et OH mis en commun. On distingue :

a- Les phyllosilicates de type T/O (kaolin) : Chaque feuillet présente une couche T (tétraédrique) à cœur de silicium associé à une couche O (octaédrique) à cœur d'aluminium. La formule chimique structurale est Si₂Al₂O₅ (OH)₄. L'équidistance interfoliaire est de 7Å [9]. Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O⁻ présents sur la surface supérieure et les atomes H⁺ inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau [10]. A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre entre les feuillets [11].

b- Les phyllosilicates de type T/ O/ T : Les feuillets sont constitués par la condensation de deux couches T et une couche O. Ce type d'argile appartient à la famille des smectites dont la montmorillonite est le constituant principal.

c- Les chlorites de type T/O/T/O : Elles sont formées par la condensation de feuillets de type T/O/T avec des couches O [6,12].

I-1-1-1. Caractéristiques physiques des argiles

a- La capacité d'échange cationique

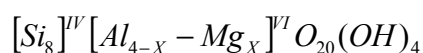
La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour composer la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes (meq /100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, 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 NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [13]. La CEC de la montmorillonite varie généralement entre 70 et 120mq /100g.

b-La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. [14] La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celle de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

C- Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite constituant principale de la bentonite, est un minéral argileux appartenant à la famille des smectites caractérisée par des feuillets complexes à trois couches séparées par des molécules d'eau. La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofman et Coll [15], où la couche octaédrique présente des substitutions isomorphiques de cations Al^{3+} par Mg^{2+} d'où le nom de phyllosilicate dioctaédrique, sa formule peut être donnée par la présentation développée suivante [16].



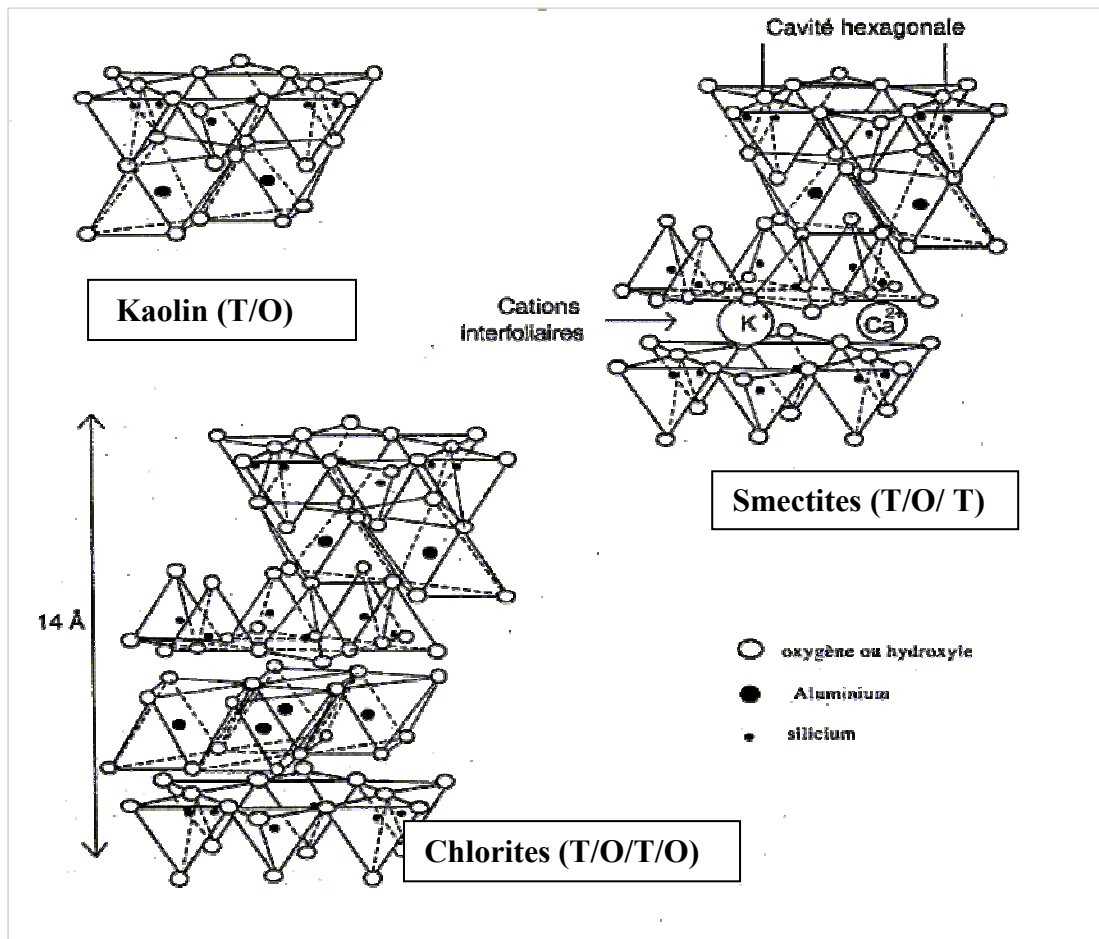


Figure .I-1 : Structure de base des 3 types d'argiles cationiques

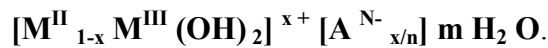
1-1-2. Les argiles anioniques ou les hydroxydes doubles lamellaires

1-1-2-1. Introduction

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires LDHs, ont fait l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique (CEA), leurs propriétés magnétiques et électroniques, leur utilisation en catalyse (Ziegler Natta, complexe), absorbants, catalyseurs (hydrogénation, polymérisation , formation de CH₄)et à l'échelle Industrielle (tamis moléculaires, échangeurs d'ions), leurs applications pharmaceutiques (antiacide,antipeptine) [17].

1-1-2-2. Formule chimique et structure des (HDL)

D'une façon générale, les argiles anioniques présentent une formule chimique sous la forme [18]:



M^{II} , M^{III} : présentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement. M^{II} : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} .

M^{III} : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} .

A^{n-} : représente, l'anion de compensation intercalé de valence n- situé dans l'espace interfollaire, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

n : la charge d'anion.

m- le nombre de molécule d'eau avec $m= 1- 3/x$ [19]

X : la fraction du cation trivalent dans la structure

$$X = M^{III} / (M^{II} + M^{III}) \text{ [18]}$$

Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5.

$$R = M^{II} / M^{III}$$

$$X = 1 / (1 + R) \text{ [18].}$$

La structure de l'hydrotalcite est constituée de feuillets cationiques de composition $M(OH)_2$ séparées par des domaines inter feuillets contenant les anions et les molécules d'eau. Les anions sont facilement échangeables, et la distance inter feuillet varie en fonction de leur nature. La substitution des cations divalents par des cations trivalents génère un excès de la charge positive, l'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables (A^{n-}) accompagnés par des molécules d'eau ($m H_2 O$). La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métallique oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [20].

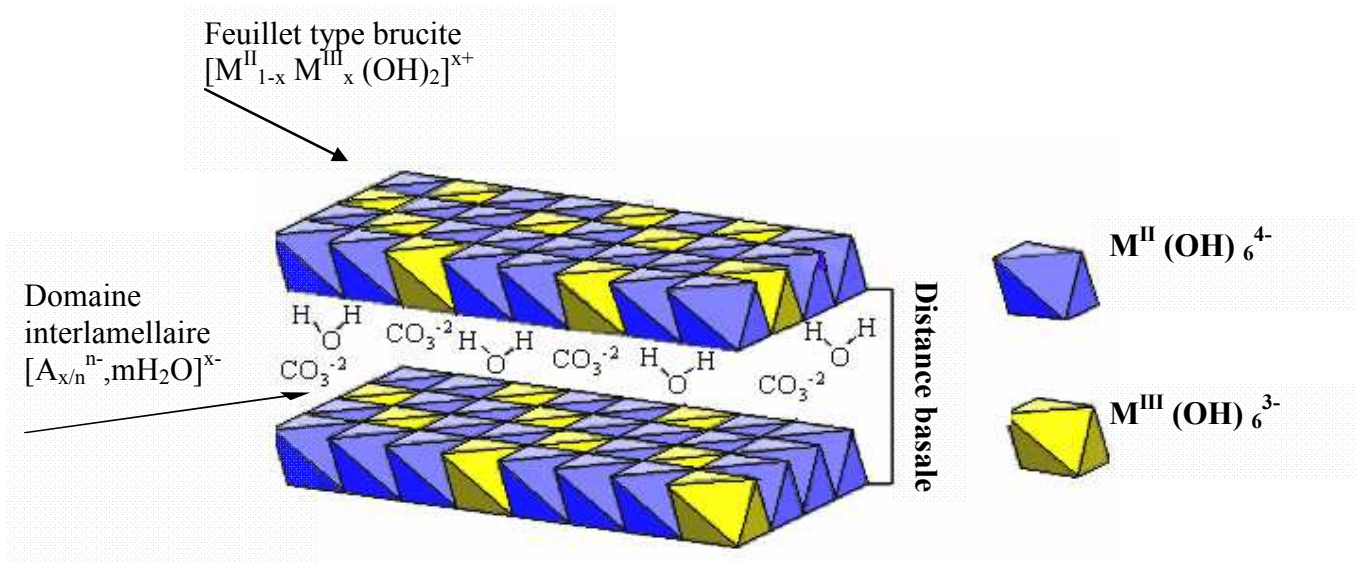


Figure. I-2 : Structure de base des argiles anioniques

I-1-2-3. Nature des anions interlamellaires

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structure pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [21]. Les anions interlamellaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillet, ils sont en général échangeables par des anions organiques et /ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec (HDL), parmi ces anions on peut citer :

- ✚ anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ... [21]
- ✚ halocomplexes: $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$...
- ✚ cyanocomplexes : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$...
- ✚ oxocomplexes : $[MoO_2(O_2)CC(S)Ph_2]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)C_4H_2O_6]^{4-}$...
- ✚ ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines ...
- ✚ oxométallates : chromate, vanadate, molybdate ...
- ✚ hétéropolyoxométallates : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...
- ✚ anions organiques ou polymères : acides adiptique, oxalique, malonique ...

L'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace interfeuillet est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques. On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 \AA , et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [22].

I-1-2-4. Calcination :

La calcination des phases (HDL) conduit à leurs déshydratations puis à leurs déshydroxylation qui lui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures juste supérieures à la déshydroxylation des (HDL). On obtient alors un mélange divisé d'oxydes des métaux divalent et trivalent ; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisée plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée. La grande variété de mélanges d'oxydes qu'il est possible d'obtenir ainsi présente un potentiel d'applications intéressant (reconstruction, catalyse, céramique, ...) [23].

I-1-2-5. Méthodes de synthèses des LDHs : Elles sont au nombre de trois

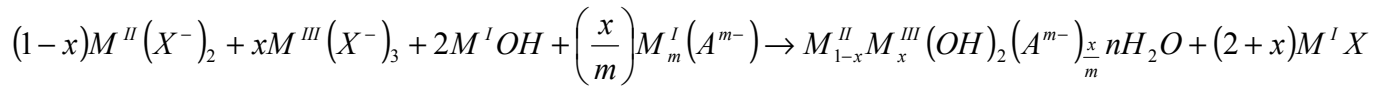
- a- Coprécipitation directe.
- b- Echange anionique.
- c- Reconstruction.

a- Coprécipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un LDHs, elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques di et trivalents dans un rapport fixe par ajout d'une espèce basique contenant l'anion intercalé à une solution de sel correspondant pris en proportions adéquates, une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [24]. Ainsi que d'autres conditions interviennent à la synthèse par coprécipitation, qui sont la vitesse de l'addition, le *pH* de la suspension formé, la vitesse d'agitation et la température du mélange. L'avantage particulier de la méthode de coprecipitation qu'elle tient compte du contrôle précis de la densité de charge (le rapport

M^{II} / M^{III}) au sein des feuillettes d'hydroxyde. Afin d'assurer la précipitation simultanée des cations de matrices, il est nécessaire d'exécuter la synthèse à un pH auquel les hydroxydes M^{II} et M^{III} précipitent. Pour rassurer cela, il est nécessaire de contrôler le pH et le rapport M^{II} et M^{III} dans la solution initiale. Pour obtenir une phase pur des LDH_S , généralement le rapport M^{II} / M^{III} varie entre 2 et 4 ($0.33 < x < 0.2$), les faibles valeurs du rapport ($M^{II} / M^{III} = 2$) mènent à une forte densité des octaèdres au sein des feuillettes d'hydrogènes, formation des $M^{III} (OH)_3$. Aussi les proportions les plus élevés ($M^{II} / M^{III} = 4$) engendrent la formation des $M^{II} (OH)_2$ [25].

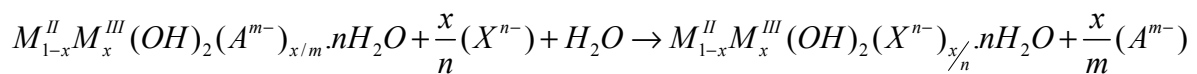
La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par : [26]



b- Echange anionique

On utilise ici des principales propriétés des HDL_S . La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillettes sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures 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 : $NO_3^- \gg Cl^- > CO_3^{2-}$

L'équation de la réaction chimique de l'échange anionique est : [27]



c- Reconstruction :

Les HDL_S ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après 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 lors de son contact avec une solution contenant des anions. On parle alors, de façon abusive, de l'**effet mémoire** des HDL_S . Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL_S , remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombine pour former une nouvelle phase HDL . Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination [28].

La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit : [29]

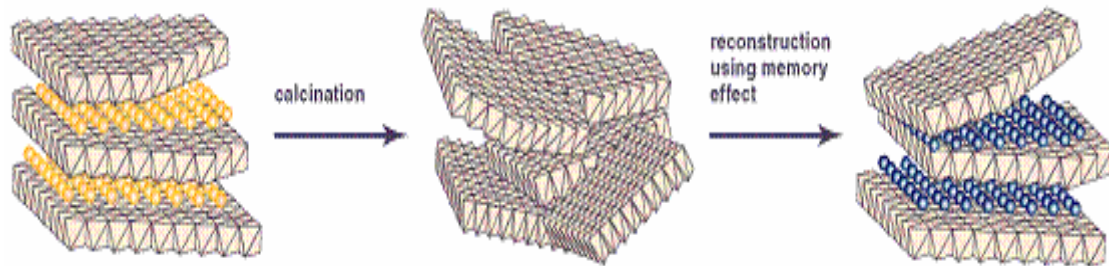
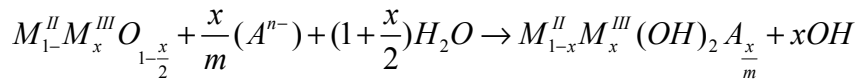


Figure. I-3 : principe de la reconstruction (effet de mémoire)

I- 1-2-6. Les propriétés des LDHs :

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un LDH de façon la plus complète possible.

a- Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque LDH par sa « capacité d'échange anionique (CEA) 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, elle s'exprime généralement en (meq / 100g). Les LDHs possèdent une grande capacité d'échange, elle est comprise généralement entre 2 et 5 mmol / g.

b- Porosité et surface spécifique :

La porosité et la surface spécifique des LDHs sont des paramètres très importants en raison de leurs potentielles applications surtout comme adsorbants ou / et catalyseurs. Les LDHs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des LDHs non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m² / g alors qu'elles dépassent 200 m² /g pour les phases calcinés [6].

I-2. Les agents pharmaceutiques :

Les substances bioactives sont des biomolécules nécessaires aux être humains, qui ont beaucoup d'intérêt et ont été étudiées largement ces dernières années. Elles trouvent beaucoup d'application dans le domaine médical et pharmaceutique, parmi les biomolécules nous citerons : les acides aminés, les protéines, les enzymes et les produits anti-inflammatoires. Dans cette mise au point bibliographique, nous présenterons que les acides aminés qui feront par la suite l'objet de notre travail.

I-2-1. Les acides aminés

I-2-1-1. Introduction

Les protéines sont considérées comme l'élément essentiel de toute cellule vivante. Une hydrolyse les scinde en **aminoacides** et elles sont d'ailleurs synthétisées par l'organisme à partir d'aminoacide. Leur importance toutefois n'est pas limitée à cette fonction. Le métabolisme les transforme de mille manières afin de constituer les précurseurs indispensables à la formation d'autres substances spécifiques (les pigments sanguins par exemple) [30]. Comme leur nom l'indique, ils comportent une fonction acide et une fonction amine primaire, en position α par rapport au carboxyle, de sorte qu'ils répondent tous (sauf la proline) à la formule générale [31].

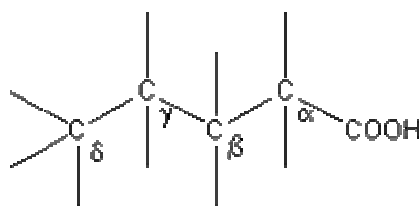


Figure. I-4 : Structure chimique des acides aminés

Il suffit de 20 acides aminés pour former toutes les protéines humaines on les classes en acides aminés essentiels et en acides amines non essentiels.

a- **Les acides aminés essentiels** : Indispensables pour l'homme, ce sont des acides aminés qui ne peuvent être synthétisés dans les cellules humaines et qui doivent donc être apportés par l'alimentation. Ils sont 8 (auxquels s'ajoute l'histidine chez les nourrissons) : *isoleucine, leucine, lysine méthionine, phényle alanine, thréonine, tryptophane, valine* [31].

b- **Les acides aminés non essentiels** : Sont synthétisés par l'organisme à partir des acides aminés essentiels. Ils sont 12 : alanine, arginine, asparagine, acide aspartique, cystéine, glutamine, acide glutamique, glycine, histidine, proline, serine, tyrosine. Par ailleurs plus de 200 acides aminés ne sont pas inclus dans des protéines sous leur forme libre, isolés ils jouent un rôle important dans les réactions chimiques cellulaires telle que la synthèse du glucose (acide aminé glucoformateurs), quand celui-ci n'est apporté en quantité suffisante par l'alimentation [32].

Tableau (I- 1): Les 20 acides α - aminés [33].

<i>Groupes</i>	<i>Acides aminés</i>	<i>Fonctions métaboliques</i>
<i>Acides aminés aliphatiques</i>	Glycine	Synthèse des purines, acides nucléiques, porphyrine, glutathion, sels biliaires, créatine
	Alanine	Métabolisme glucidique, glycolyse
	Valine	Métabolisme du muscle, croissance et réparation des tissus
	Leucine	Régulation de la glycémie, production des hormones de croissance. Croissance et réparation des tissus
	Isoleucine	Formation de l'hémoglobine, régulation de la glycémie
	Proline	Structure des protéines (ex : collagènes)
<i>Acides aminés hydroxylés</i>	Sérine	Synthèses des purines, créatine, porphyrine .Participe à la production d'anticorps
	Thréonine	Indispensable pour la croissance et de l'élastine, fonctionnement du foie
<i>Acides aminés soufrés</i>	Cystéine	Actions de détoxication, production du collagène, élasticité et texture de la peau, du glutathion , de la taurine, des sels biliaires
	Méthionine	Maintien le fonctionnement du foie, antioxydant, précurseur de la créatine, la choline, la carnitine
<i>Acides aminés à noyau aromatique</i>	Phénylalanine	Système nerveux, fonctionnement de la mémoire, précurseur d'hormones thyroïdiennes, mélanine
	Tyrosine	Précurseur de la mélanine, adrénaline et thyroxine Fonctionnement de la thyroïde
	Tryptophane	Précurseur de la production de sérotonine , d'acide nicotinique
<i>Acides aminés amides</i>	Asparagine	Système nerveux
	Glutamine	Détoxication de l'ammoniac, formation des bases azotées, fonctionnement du cerveau
<i>Acides aminés dicarboxilique</i>	Acide aspartique	Cycle de l'urée, formation des nucléotides, production d'anticorps
	Acide glutamique	Cycle des acides tricarboxyliques, participe à la néoglucogenèse, neurotransmetteur cérébral, transport du potassium, précurseur du glutathion (système immunitaire intestinal, fourniture d'énergie,...)
	Lysine	Développement des os, production d'anticorps, d'hormones, d'enzymes, formation du collagène,...
<i>Acides aminés dibasiques</i>	Histidine	Formation de l'hémoglobine, promoteur de la formation de leucocytes. Croissance et réparation des tissus
	Arginine	Détoxication de l'ammoniac, du mercure, métabolisme du glycogène

I-2 -2. Principales propriétés physiques des acides aminés :

I-2-2- 1. Isoméris optiques

Tous, les acides aminés à l'exception de la glycine qui a deux H sur le Carbone α , ont un Carbone α asymétrique (les quatre valences sont liées à des atomes ou à des groupements différents). On peut donc par exemple dans le cas de l'alanine écrire la formule spatiale de deux isomères optiques ou énantiomères (dont le mélange constitue un racémique) non superposable car l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir plan, et dont les propriétés physiques et chimiques sont identiques (sauf le pouvoir rotatoire) on distingue ainsi pour chaque aminoacide un isomère **D** et un isomère **L** [32].



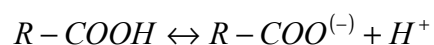
Figure.I-5 : isoméris des acides aminés

I-2-2-2. Absorption dans l'ultra violet

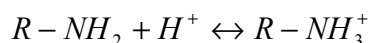
Seuls les acides aminés cycliques ont une absorption caractéristique : ce sont la phénylalanine, la tyrosine et le tryptophane qui marquent le spectre d'une bande intense située entre 250 et 300 nm en raison de la présence de noyau phényle (**Tyr**) ou le noyau indole (**Trp**). Les autres aminoacides n'absorbent que dans l'ultraviolet lointain, avec des intensités variables [34].

I-2-2-3. Ionisation

Tous les aminoacides possèdent au moins deux groupes ionisables, le carboxyle et l'amine ils sont amphotères : le groupement carboxyle d'un aminoacide peut céder un proton et apparaît un anion :



Le groupement aminé peut fixer un proton et former un cation.



Ces deux réactions de dissociation correspondent à des équilibres auxquels s'applique la loi d'action de masse, de sorte que les proportions d'acide ionisé et non ionisé existant en solution vont dépendre de la concentration en ions H^+ . On peut donc écrire les deux constantes de dissociation K_1 et K_2 correspondant aux deux équilibres de la manière suivante :

$$K_1 = \frac{[R - COO^-][H^+]}{[R - COOH]} \quad K_2 = \frac{[R - (NH_2)][H^+]}{[R - NH_3^+]}$$

Les valeurs exactes de K_1 et K_2 varient d'une substance à l'autre, mais on peut dire que le K_1 pour un acide carboxylique est de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-6} et le K_2 pour une amine entre

10^{-8} et 10^{-10} [34]. Connaissant la valeur de K_1 et celle de K_2 , on peut pour chaque concentration en ions H^+ (c'est-à-dire pour chaque pH), calculer le pourcentage des molécules ionisées. Ainsi par exemple à pH 7, on aura pour le carboxyle, (en prenant pour K_1 , une valeur moyenne de 1×10^{-5})
$$1 \times 10^{-5} = \frac{[R - COO^-] \times 10^{-7}}{[R - COOH]}$$
 soit
$$\frac{[R - COO^-]}{[R - COOH]} = 10^2$$

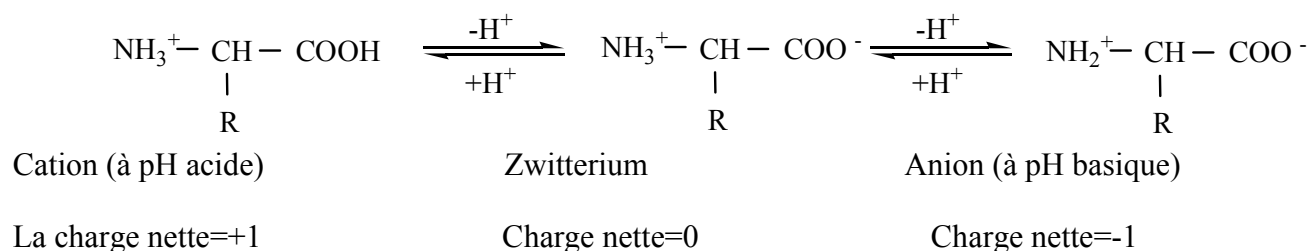
Ceci signifie qu'à pH 7, il n'y aura que 1 molécule non ionisée pour 100 molécules d'anion, autrement dit le groupement acide est ionisée à 99%. Pour le groupement aminé, toujours à pH 7 on aura (en prenant pour K_2 , une valeur moyenne de 1×10^{-9}) [28]

$$1 \times 10^{-9} = \frac{[R - NH_2] \times 10^{-7}}{[R - NH_3^+]}$$
 soit
$$\frac{[R - NH_2]}{[R - NH_3^+]} = 10^2$$

Ceci signifie qu'à ce pH, le groupement aminé est ionisé à 99%. Lorsque la concentration en ions H^+ est égale à K_1 , on voit que
$$\frac{[R - COOH]}{[R - COO^-]} = 1$$
, autrement dit il y a autant d'anions que

de molécules non ionisées. Si, comme dans l'exemple pris plus haut, $K_1 = 10^{-5}$, on a aussi $[H^+] = 10^{-5}$, et cette situation est donc réalisée à pH = 5, c'est-à-dire lorsque le pH est égal au pK (- log K) du groupement ionisable. Le point pK correspond au pH de demi-dissociation, il indique la facilité avec laquelle cette dissociation a lieu et il est une mesure de la force de l'acide. Il en est de même lorsque la concentration en ions H^+ est égale à K_2 . On a alors

$\frac{[R-NH_2]}{[R-NH_3^+]} = 1$, c'est-à-dire autant de cations que de molécules non ionisées, et dans le cas où $K_2 = 10^{-9}$ (exemple ci-dessus), cette situation est réalisée à $pH=9$. Là aussi, le pH de demi-dissociation est appelé pK et permet d'apprécier la force de la base. Lorsque on fait passer une solution d'un aminoacide d'un pH bas à un pH élevé on a les transformations suivantes : [26]



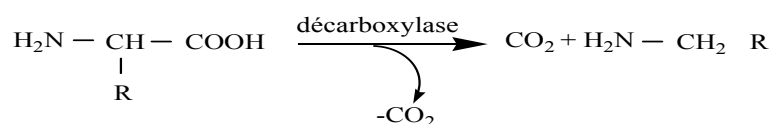
On voit qu'on passe par un pH où les molécules d'aminoacides sont sous la forme (dipolaire /Zwitterium) et où la charge nette de la molécule est nulle c'est le point isoionique ou isoélectrique de l'aminoacide à ce pH sa solubilité est minimale et il ne migre pas si on le place dans un champ électrique (contrairement au cation et à l'anion) [34].

I-2-3. Principales propriétés chimiques des Aminoacides :

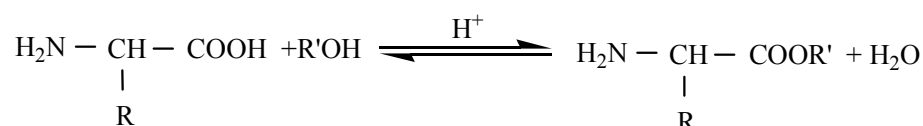
I-2-3-1. Réactions dues à la présence du carboxyle :

a- Formation des sels : Cette propriété peut être utilisée pour titrer les aminoacides, mais en raison de la faible dissociation du carboxyle, il faut aller à des pH élevés (aux environs de 11 ou 12) pour avoir la saturation totale.

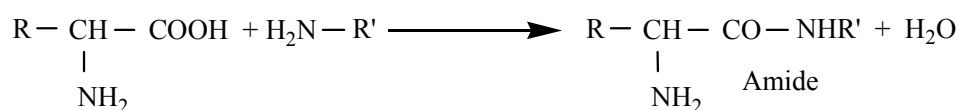
b- Décarboxylation : Elle est soit chimique ou enzymatique par une décarboxylase [35].



c- Estérification :

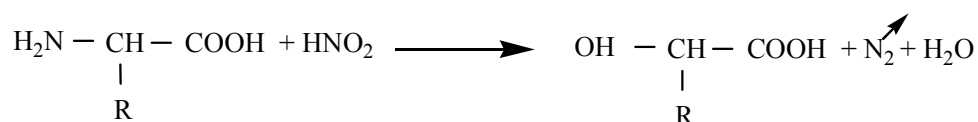


d- Amidification (Formation de liaison peptidique).



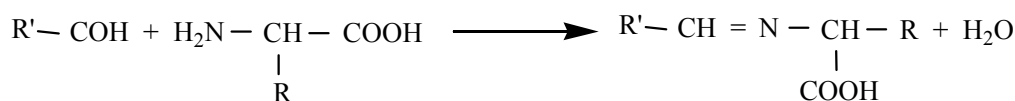
I-2-3-2. Réactions dues à la présence de l'amine (NH₂) :

a- Désamination (L'acide nitreux) Le dosage de l'acide aminé par la méthode de (VANSTYKE) est basée sur l'azote dégagé.



b- Formation d'imine =N (Réaction avec les aldéhydes)

Avec les aldéhydes aliphatiques : il se forme le dérivé diméthylol de l'acide aminé .Avec les aldéhydes aromatiques, on obtient des bases de Schiff.



c- Formation des dérivés N Acylés (X-R)

Des radicaux formyle, acétyle (facilement hydrolysable) ou carbobenzoxy (C₆H₅-CH₂-O-CO- facilement éliminé par hydrogénation) sont utilisés au laboratoire pour permettre un blocage temporaire de la fonction amine [36].

Les acides aminés sont des molécules qui forment les protéines. Pendant la digestion, les protéines sont digérées par les enzymes du tube digestif en acides aminés. Ils sont des nutriments fondamentaux qui sont indispensables à l'organisme: constituants des protéines, agents de structure irremplaçables des muscles, des chromosomes, des neurotransmetteurs, des anticorps, des récepteurs et de certaines hormones. L'organisme a un besoin continu en acides aminés pour fabriquer chaque seconde environ 2,5 millions de globules rouges, pour remplacer tous les quatre jours environ les plaquettes et les entérocytes (cellules intestinales) et tous les huit/dix jours pour renouveler la plupart des leucocytes etc... C'est à dire que la synthèse protéique est incessante et donc que les apports en acides aminés doivent être suffisants, surtout les apports des acides aminés essentiels. Pour maximiser les apports en

protéines et donc en acides aminés et leur absorption, il faut favoriser les antioxydants et le zinc dans l'alimentation ou en supplémentation [37].

I- 2-5. Sécurité

Des carences ou des déficiences en un acide aminé peuvent apparaître chez des personnes ayant un régime alimentaire très particulier. C'est le cas avec des régimes végétariens et plus encore des régimes végétaliens (alimentation exclusivement à base de produits végétaux).

Les sujets malades peuvent avoir un besoin particulièrement élevé en un acide aminé donné [38], par exemple pour des fonctions immunitaires ; ce besoin n'étant alors pas forcément couvert par un apport protéique alimentaire même élevé. De tels besoins ont notamment été évoqués pour des acides aminés tels que la glutamine, l'arginine ou les acides aminés soufrés.

Les effets d'une prise excessive de protéines ou d'un acide aminé donné restent incertains. Des régimes hyperprotéiques peuvent induire une augmentation de la perte urinaire de calcium [39]. Il n'existe pas de limite de sécurité [39] pour les acides aminés. Toutefois, lorsqu'il s'agit d'aliments pour nourrissons et enfants en bas âge, des taux d'incorporation maximale de protéines doivent être respectés dans leur composition, pour se rapprocher du lait maternel.

I-2-6. Propriétés de la L- tyrosine et la L- phénylalanine

La phénylalanine est surtout un acide aminé essentiel, il entre donc dans la constitution des protéines : celles qui forment nos tissus, nos hormones, nos os, mais aussi celles que nous mangeons. Dans l'organisme, il peut se transformer en un autre acide aminé, la tyrosine.

Comment agit-elle ?

Comme la tyrosine, la phénylalanine est utilisée par les neurones pour fabriquer des messagers chimiques du cerveau, qu'on appelle aussi neurotransmetteurs : ce sont la dopamine, la noradrénaline et l'adrénaline. Ces trois substances sont impliquées dans l'éveil, la vigilance, la motivation, et indirectement la minceur. La phénylalanine peut aussi entraîner la sécrétion de cholécystokinine, une substance qui donne au cerveau un signal de satiété.

La phénylalanine est inoffensive et est même indispensable au fonctionnement du corps. Mais à forte dose, elle peut provoquer des cas rares de tremblements.

La *tyrosine* est un acide aminé polaire dont la chaîne latérale est aromatique, cette chaîne leur confère des propriétés de fluorescence pour l'analyse de protéines. Elle peut être synthétisée,

dans le corps, à partir de la *phénylalanine*. Le noyau aromatique de la *tyrosine* (ou parathyroïde *phénylalanine*) comprend un groupement hydroxyle qui la rend moins hydrophobe que la *phénylalanine* [2].

La tyrosine est un acide aminé important pour le métabolisme en général, elle entre dans la constitution des protéines. D'autre part elle participe à d'importantes réactions chimiques, elle régule l'adrénaline, l'épinephrine et la dopamine et stimule le système nerveux.

Elle est utilisée en médecine pour traiter la fatigue chronique, la narcolepsie, l'inquiétude, la dépression, les allergies et les maux de tête.

Les principales pathologies liées à la *tyrosine* sont des enzymopathies, maladies héréditaires dues à un déficit en certains enzymes transformant la *tyrosine*, provoquant son accumulation dans l'organisme. Les formules développées et structures zwitterioniques de la phénylalanine et de la tyrosine sont montrées dans la **figure I.1** et leurs propriétés physiques principales sont résumées dans le tableau I.2.

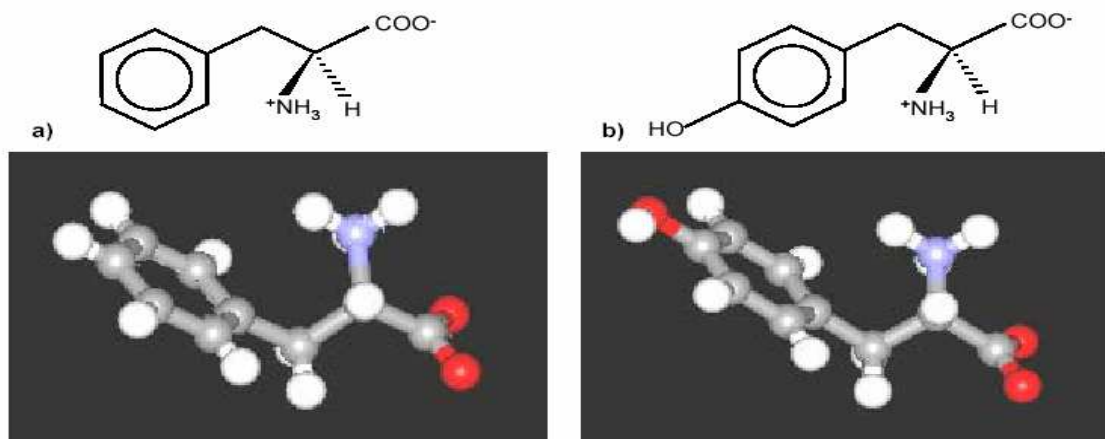


Figure I-6 : Structure de la molécule de phénylalanine a)et de tyrosine b)

Les acides aminés possèdent un carbone chiral, il existe donc des isomères optiques ou énantiomères. Les isomères constitutifs des protéines sont ceux de la configuration L, seuls quelques acides aminés de certains peptides bactériens possèdent la configuration D [40]. Les acides aminés sont amphotères, ils ont un groupe amine et un groupe acide lié au même carbone ($C\alpha$), l'hydrogène de l'acide est fixé à l'amine en formant un dipôle nommé

Zwitterion. La forme zwitterionique est la configuration la plus stable des acides aminés à l'état solide [41], en solution les acides aminés peuvent avoir la forme zwitterionique (point isoélectrique), anionique ou cationique en fonction du pH, en phase vapeur la forme zwitterionique n'existe pas [42].

Tableau (I-2). Propriétés physiques principales de la L - phénylalanine et la L- tyrosine [43].

<i>Acide aminé</i>	<i>L-Phénylalanine</i>	<i>L-Tyrosine</i>
<i>Masse moléculaire</i>	165,19 g/mol	181, 19 g/mol
<i>Point de fusion</i>	283 °C	342-344 °C
<i>Point isoélectrique</i>	pH= 5,75	pH =5.66
<i>Forme cristalline</i>	Aiguilles blanches,	Aiguilles blanches
<i>Solubilité</i>	Légèrement soluble dans l'eau 4,43 g/100 mL à 25°C, très soluble dans l'éthanol.	Faible dans l'eau, 0,05 g/100 mL à 25°C, insoluble dans solvant neutres, soluble en solutions alcalines.
<i>Pouvoir rotatoire</i>	- 35 (°/dm)/ (g/ml) à 20°	-10,6 (°/dm)/ (g/ml) à 22°C
<i>Coefficient absorption molaire ϵ (λ_{max})</i>	1340 Mol ⁻¹ cm ⁻¹ à 258 nm	195 Mol ⁻¹ cm ⁻¹ à 275 nm

I-3. Applications des argiles (anioniques et cationiques) :

I-3-1. Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH_s)

Les LDH_s disposent d'une large gamme de compositions chimiques . Ils présentent diverses tailles de particules en fonction de la synthèse. Ils possèdent également des densités de charge élevée (2-5 meq / g) , qui résulte de forces électrostatiques entre les feuilles de type brucite et les anions. Les LDHs préfèrent en particulier les anions multivalents dans leur espace interfeuillet en raison de la forte interaction électrostatique. Ils sont largement applicables non seulement au développement de plusieurs structures supramoléculaires et des systèmes hybrides, mais également de stabiliser et de protéger les biomolécules.

a- Applications pharmaceutiques

Les applications des HDL reposent essentiellement sur les propriétés d'échange anionique. L'hydrotalcite synthétique a été suggéré comme une barrière avec des propriétés semblable à celle de la muqueuse gastrique .Il a été aussi trouvé des applications pharmaceutiques ,en effet les (HDL_s) 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, [44] ainsi que d'autres biomolécules actifs tels que les anti-inflammatoires [45], [46] qui après intercalation et stockage dans les (HDL) pourrait être libérés progressivement dans le corps humain afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers.

b- Applications cosmétiques

Les LDHs possèdent de nombreuses caractéristiques fascinantes à être également appliqué à la cosmétique comme la haute capacité d'adsorption et une excellente capacité d'échange anionique .Par exemple, la forte capacité d'adsorption peut être utilisée pour encapsuler la peau sensible de coloration. Alors que la capacité d'échange anionique peut être utile de fournir de substances défensives actives anti-rides et régénérer la peau [47].

c- Applications environnementales et agricoles des (HDL)

Les LDHs sont l'un des candidats idéaux pour un large éventail d'applications agricoles. Récemment, dans la grave contamination des sols et l'eau, de nombreuses tentatives visant à éliminer les ions anioniques et les pesticides par adsorption. Les LDH_s ont trouvé une place dans ce domaine d'applications [47], ils sont donc des matériaux très efficaces pour

l'intercalation ou le piégeage des anions ou des molécules indésirables pour l'environnement (adsorptions des polluants toxiques) tels que CrO_4^{2-} [48], CrO_7^{2-} [49], SeO_4^{2-} [50], les tensioactifs [50], [51] et les chlorophénols [52], [53].

d- Applications catalytiques

Les oxydes obtenus par décomposition thermique (450°C) des HDL ont montré une activité intéressante en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, condensation, déshydrogénation et alkylation des composés aromatiques et l'hydrogénation des alcools ainsi que des précurseurs ou supports de catalyseurs pour la polymérisation des oléfines avec les catalyseurs de type *Ziegler Natta* [50].

I-3-2. La montmorillonite sodique (Mont-Na)

L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Elle a plusieurs caractéristiques, tels que, la grande surface spécifique, l'acidité superficielle, la structure lamellaire. Ces propriétés rendent la montmorillonite apte à être utilisée dans différents domaines [47].

a- Applications pharmaceutiques

Les propriétés qui offre aux argiles cationique des applications pharmaceutiques sont la capacité d'adsorption, la surface spécifique, la capacité d'échange cationique et l'innocuité, l'une des argiles cationiques, les smectites qui trouve beaucoup d'applications pharmaceutiques, ils sont utilisés comme des principes actifs et comme des excipients dans les formulations pharmaceutiques. Les smectites sodiques sont utilisés pour éliminer l'excès d'eau dans les selles comme antidiarrhétic. En outre, les smectites sont des protecteurs dermatologiques qui protège la peau contre les facteurs physiques externes ou des substances chimiques.

b- Applications cosmétiques

Les minéraux argileux ont été largement employés comme épaississants et des stabilisants d'émulsion dans des produits cosmétiques. Ils sont également utilisés comme principes actifs dans les produits cosmétiques en raison de leur grande capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines, etc. Ils peuvent être appliqués comme antisudoraux pour donner à la peau l'opacité et la brillance [47].

c- Applications catalytiques

De nombreux travaux sur la catalyse montrent qu'une grande variété de catalyseurs à base d'argile a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, craquage, déshydrogénation, epoxydation ...).

I-4 Synthèses bibliographiques sur l'intercalation de certaines molécules biologiques dans les HDL_s et la Mont- Na

Les argiles ont trouvé beaucoup d'application ces dernières années dans différents domaines, à cause de leurs propriétés d'intercalation. Dans cette partie bibliographie, nous allons faire le point sur les références bibliographiques, les plus récentes sur l'interaction des biomolécules avec les LDHs et la montmorillonite sodique ; en effet :

Cornejo et al. (1983); Ferrand and Yvon. (1991) ; Poensin et al. (2003) ; ont rapporté que les smectites sont utilisées comme un principe actif et comme excipients dans les formes pharmaceutiques et ils ont trouvé aussi que les smectites sodiques sont utilisées comme un antidiarétiques et comme protectrices du derme [47].

Wilton et al. (1997) ;Fudala et al .(1999) ; Aisawa et al (2003, 2004,2005) :

Ont rapporté l'intercalation des composés organiques dans les HDL, ainsi, des matériaux nano structurés ont été obtenus avec des nouvelles propriétés fonctionnelles. En effet, la synthèse des matériaux nano hybrides biomolécule/ HDL a suscité beaucoup d'importance. L'intercalation des molécules comme les nucléotides, les acides deoxyribonucléiques, les acides aminés et les peptides dans les HDL ont fait l'objet de plusieurs publications [44], [55, 56, 57, 58, 59].

Choy et al. (1999.2000), ont rapporté que les nucléosides mono phosphates et l'ADN peuvent être intercaler dans LDH par le processus d'échange ionique dont l'objet est de développer la possibilité des applications de bio LDH hybrides comme un gène de stockage des informations génétiques. Aussi des médicaments anticancer puissants comme le methotrexates ont été intercalés dans les (HDL) pour être libéré in vitro [59, 60].

Valeria Ambrogi , Guissep Fardella, Guilano Grandolini (2003), ont rapporté un nouveau processus pour améliorer la solubilité des médicaments dans les formes

moléculaires. Cette méthode est basée sur l'aptitude des hydrotalcites à piéger les médicaments et de les libérer par la suite dans les milieux de pH acide L'utilisation des hydrotalcites a d'autres importances pharmaceutiques pour la prévention des médicaments lors du stockage , évidemment l'intercalation des composés médicamenteux dans l'espace interfoliaire de l'argile permet la stabilisation des formes pharmaceutiques avec une protection de l'activité biologique [61] .

M.Weï et al. (2005), ont intercalé la L-tyrosine sur divers types d'HDL_s (Mg/Al, Ni/Al,Zn/Al) par la coprecipitation, la caractérisation de ces nouveaux matériaux montre que l'intercalation directe empêche la racimisation de la L-tyrosine sous l'influence de la lumière solaire , les températures élevées et les rayons ultraviolets , par conséquent ces matériaux trouvent beaucoup d'application pour stocker et transporter les biomolécules chirales instables[3] .

Shu –Pning Li(2006) , ont rapporté la synthèse d'un nouveau matériau hybride de type tyrosine –HDL par coprecipitation directe, d'après les résultats de DRX, une expansion de la distance interlamellaire est observée à 18Å° alors que l'espace basal de la phase HDL de départ est 9Å° [62].

F.Silverio et al. (2007), ont très récemment étudié l'adsorption des acides aminés aliphatiques sur Mg-Al-CO₃²⁻. Les principaux facteurs tels que, la température, le pH et la concentration du milieu aqueux ont été également étudiés. Les isothermes de cette adsorption montrent que l'augmentation de la concentration favorise l'adsorption alors que la température et le pH sont défavorables [63].

C.Reibeiro , G.G.C.Arizaga(2009), ont étudié l'intercalation d'un composé pharmaceutique active qui est l'Enalaprilate(Ena)dans l'HDL(Mg/Al-LDH) par la méthode d'échange ionique, ils ont trouvé que la libération de cette molécule , se fait à un pH acide égale à 1.2 [64] .

Conclusion et but du 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 actives biologiquement. Notre choix est porté sur les argiles anioniques comme matériaux hôtes et les deux acides aminés L-tyrosine et L-phénylalanine comme des molécules biologiques.

Beaucoup de travaux scientifiques se sont soldés par des brevets [57], [59] ont montré le champ très vaste encore inexploité dans le domaine des biomatériaux hybrides. Nous allons continuer à approfondir cette étude en s'intéressant à l'étude cinétique et thermodynamique de l'intercalation des acides aminés par l'argile anionique de type Zn-Al-CO₃ de rapport molaire égale à 2 par la méthode de reconstruction et leurs libérations contrôlées en fonction du pH du milieu gastrique et intestinal .

Dans le chapitre II nous présenterons la synthèse et les techniques de caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type Zn-Al-CO₃ de rapport molaire égale à 2.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara, E. Narita, *Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion – exchange reaction*, Applied Clay Science 28(2005)137-145
- [2] Maria, Hernandez –perez. *Propriétés structurales et optiques des films minces élaborés par dépôt par ablation laser de molécules organiques de types acides aminés, calixarènes et protéines, thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD-LYON1 (2005)*
- [3] Min Wei, Qi Yuan, David G. Evans, Zhiqiang Wang and Xue Duan, *Layered solids as a “molecular container” for pharmaceutical agents L-tyrosine –intercalated layered double hydroxides*, J. Mater. Chem, (2005), 15, 1197-1203
- [4] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *Direct intercalation of amino acids into layered hydroxides by coprecipitation*, J. Solid State Chem. 162(2001)52-62.
- [5] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Q. Wang, X. Duan, *Layered solids as a “molecular container” for pharmaceutical agents: L- tyrosine-intercalated layered double hydroxides*. J. Mater. Chem. 15(2005b) 1197-1203
- [6] LOUBNA ARAB ; *thèse de magister « Propriétés adsorbantes d’argiles anioniques : synthèse et caractérisation »* ; 2005.
- [7] J. Fripiat, J. chaussidon et A. Jelli, *chimie physique des phénomènes de surface, applications aux oxydes et aux silicates* Masson, Paris, 1971.
- [8] Mémoire de fin d’étude d’ingénieur d’état « *synthèse et caractérisation d’hydrotalcite : application à l’absorption du Cr (VI)* » ; 2005.
- [9] Hervé Wright ; « *Rôle de la minéralogie, de la texture et de la structure dans la déformation et la rupture des argilites de l’est* ». L’école nationale des pont et Chaussées, (2001).
- [10] M. WIBOON LERTWIMOLNUN, « *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis* ». Thèse de doctorat de l’Ecole des Mines de paris (2006).
- [11] D. M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, (1997).

- [12] NABILA ZOUAOUI ; thèse de magister « *synthèse et caractérisation d'argiles pontées : application au reformage du N heptane et a la combustion de la suie* » ; 2004.
- [13] Loic LE PLURT L « *Nanocomposites epoxy/amine /montmorillonite : Role des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux* ».Thèse matériaux, INSA de Lyon, (2002).
- [14] Velde B, *Origin and mineralogy of clays, clays and the environment*, Springer (1995).
- [15] U.Hoffman, K.Emdel et D. Wilm, Kristallstruktur und Quellieng Von Montmorillonit, Z.Krist 86,340-348, 1933.
- [16] S.Caillere , S.Henin et M.Rautureau , minéralogie des argiles , tome 2, P1,Ed.Masson ,1982..
- [17] J-Choy * , S- Choi, J- Oh, Taeun Park, *Clay minerals and layred double hydroxides for novel biological applications*; Applied Clay science (2006).
- [18] F- Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari, *Hydrotalcite –type anionique clays : Préparation, propreties and applications* .Today 11 (1991) 173- 301.
- [19] H-Zhu: *Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. Wars with town send*. Individual Inquiry (2001).
- [20] M-L- Occelli, J-P. Olivier, A. Auroux, H-Ecker. *Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalometry methods*. Chem. . Mater. 15(2003) 4231- 4238 .
- [21] Christophe Vaysse, *caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N^o d'ordre : 2407(2001).
- [22] M- Meyn, K- Beneke, G- Lagaly, *Ion – exchange reactions of layred doubles hydroxides*. Inorg . Chem. 29(1990) 5201-5207
- [23] B-F –Sels, D-F-Devos, P-A – Jacobs, *Hydrotalcite –like anionic clays inorganic reactions*. Catal. Rev. Sci. Eng 43(2001).
- [24] J- Yang, A –G – Kalinichev, J-A-Amonette , A – Kirkpatrik , *Interlayer structure and dynamics of Cl . Bearing hydritalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modelling- A merican Mineralogist*. 88(2003)398-498
- [25] H-T- Zhao, G-F –Vance, *Molecular inclusion of hydrophobic organic compounds by modified β-cyclodextrin intercalated within layered double hydroxide*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit – Chem. 31 (1998) 305-317.997).

- [26] YASMINA BENAIDJA, Thèse de magister, Synthèses et caractérisation physico-chimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Cr-Cr₃ intercalés par les anions MnO_4^- par la méthode de reconstruction (2007).
- [27] Carlino, S., *Solid state ionic*, 98 p. 73 (1997).
- [28] NASSIMA LAMI, Thèse de magister, Synthèse et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires MgX-Al-CO₃ : Intercalation de la L-tyrosine par reconstruction (2008).
- [29] P.KARLSON, biochimie, préface de Adolf Butenandt, deuxième édition (EDITIONS DOIN), Paris ,1971
- [30] JACQUES-HENRI WEIL ; *Biochimie générale* ; 9ème édition, DUNOD,Paris,2001.
- [31] lovigot,p.*Biochimie :introduction chimique :glucides et acides nucléiques*,édition France ,sinep (1980) .
- [32] *Les acides aminés*, [www .snvjussien.fr .com./vie/dossier/aide aminé /acide aminé.htm](http://www.snvjussien.fr.com/vie/dossier/aide_aminé/acide_aminé.htm)
- [33] Jacques Guillaume ; *L'ultraviolet* ; 3^{ème} édition ; paris ;(1974)
- [34] *Propriétés acido-basiques des acides aminés* .www.snvjussien.fr/bmedia/aa/aal.html
- [35] Wikipedia encyclopédia, *les acides aminés*.
<http://en . wikipédia .fr.wikipedia.org/Wiki/index/biochimie des proteins>
- [36] *Acide aminé* .Wikipedia.fr. [wikipedia .org/Wiki/acide aminé](http://wikipedia .org/Wiki/acide_aminé).
- [37] Les acides aminés , [www.synergiashop.com .vie/dossier/aide aminé /acideaminé.htm](http://www.synergiashop.com .vie/dossier/aide_aminé /acideaminé.htm)
- [38] *Apports nutritionnels conseillés pour la population française*, 3ème édition, CNERNA-CNRS, 2001
- [39] *Acide aminé* ,www.europa.eu.int.com/food/fs/sc/scf/out89.pd
- [40] .P. Greenstein, M. Winitz, « *Chemistry of the amino acids* », Vol. 2 Wiley New.
- [41] J.H. Weil, “*Biochimie générale*”, (Dunod Paris 2001). York 1961.
- [42] X. Cao, G. Fischer, “*The infrared spectra and molecular structure of zwitterionic L-β-phenylalanine*”, J. Mol. Struct. 519 (2000) 153-163.
- [43] S. Badavari, Editeur “*The index Merck*”, (Merck & Co. Inc. New Jersey 1996).

- [44] N.T. Wihilton, P.J.Vickers ,S.Mann, *Bioinorganic clays : Synthesis and characterisation of amino –and polyamino acid intercalated layerd double hydroxides* .J.Mater. Chem7 (1997)1623-1629.
- [45] M. W ei , S.Shi , J.Wang , Y ; Li and Xue Duan ; *Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide an dits thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD*; Journal of solid State Chemistry 177(2004)2534_2541.
- [46] B. Li ,J.He, D.Evans,X .Duan ; *Inorganique layered double hydroxides as a drug delivery system- intercalation and in vitro release of fenbufen* ; Applied Clay Science 27(2004)199-2007.
- [47] J. H. Choy, S. Y. Kwak, Y.J.Jeong, J.S. Park, *Inorganic layerd double hydroxides as nonviral vectors*. Angew Chem., Int. Ed. Engl. 39 (2000)4041-4045;
- [48] D. Carriazo, M. Arco, V. Rives, *A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI)*, Appl. Clay Scie (2007).
- [49] N. K. Lazardis, D. D. Asouhidou, *Kinitics of sorption removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-Co₃ hydrotalcite*, water research 37 (2003) 2875-2882.
- [50] Y.W.You, G. F. Vance, H.T.Zhao, *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides*. Appl. Clay Sci. 20 (2001) 13–25.
- [51] Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance, *Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxidesand dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics*. J. Mater. Chem. 12 (2002) 907–912.
- [52] B. H. Hameed, *Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [53] J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu, *Analysis of adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber*. J. Hazardous materials 144 (2007) 200-207.
- [54] E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia. Inorg. Chem. 29 (1990) 2393.
- [55] A. Fudala, I. Palinko, I. Kirricsia, *Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials* .J. Mol. Stru . 482-483(1999)33-37.

- [56] J. H. Choy, S. Y. Kwak, Y.J.Jeong, J.S. Park, *Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors*. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 39 (2000)4041-4045;
- [57] S. Aisawa, H. Hirahara , K Ishiyama , W. Ogasawara ,Y.Umetsu, E. Narita, *Sugar-anionic clay composite materials intercalation of pentoses in layered double hydroxide*. *J. Solid State. Chem.* 174 (2003) 342-348.
- [58] S. Aisawa,H. Kudo , T. Hoshi , S. Takahashi, H. Hirahara , Y. Umetsu , E. Narita, *Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al layered double hydroxide by calcinations –rehydration reaction* .*J. Solid State Chem.* 177 (2004)3987-3994.
- [59] S. Aisawa, Y.Ohnma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara , E. Narita, *Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion – exchange reaction* .*Applied Clay Science* 28(2005)137-145.
- [60] J.M.Oh, S.Y.Kwart, J.H.Choy, *Interacrystalline structure of DNA molecules stabilized in the layered double hydroxide*. *J. Physics and Chemistry of solids* 67(2006)1028-1031.
- [61] V. Ambrogi , G .Fardella, G. Grandolini, M.Nocchetti, L. Perioli, *Effet of hydrotalcite- like compounds on the aqueous solubility of some poorly water – soluble drugs* .*Journal of pharmaceutical sciences* , Vol.92 ,NO. 7, JULY 2003.
- [62] Shu –Pning Li, *The dynamic process in the formation of Tyr /HDL nanohybrids*. *J. coll & surf* .290 (2006)56-61.
- [63] F.Silverio ,M.J.D. Reis ,j ;Trnto , J.B. Valim , *Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds* .*Appl .Surf.Sci* (2007).
- [64] C.Reibeiro , G.G.C.Arizaga, F.Wypych, M.R. Sierakowski, *Nanocomposites coated with xyloglucan for drug delivery : In vitro studies* , *International journal of pharmaceutics* 367(2009)204-210.

Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico- chimiques de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-CO₃

Dans cette partie, nous présentons la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-CO₃ de rapport molaire égale à 2, et les techniques expérimentales de caractérisation.

II-1 - Préparation de l'hydroxyde double lamellaire :

II-1-1 Zn-Al-CO₃

La synthèse de l' HDL a été réalisée par la Coprécipitation d'une solution de sel de Zn²⁺ et Al³⁺ et une solution basique de NaOH et de Na₂ CO₃ selon la méthode de Youwen et al [1], [2].

A 800 ml de solution de (Zn (Cl)₂ 6 H₂O) (1M,99.0%,ALDRICH) et de Al (Cl)₃ 6 H₂O (97.0%,BIOCHEM) est ajoutée une solution de NaOH (2M,99% ,RECTAPUR) et de Na₂ CO₃ (1M,99.5%,ALDRICH) dissous dans 400 ml d' H₂O distillée.

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante afin de faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) a été chauffé à 65 ± 1°C dans un bain marie durant 18 heures.

Par la suite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium. Après purification, l'échantillon a été séché à 65 °C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

La figure .II-1 résume le protocole de synthèse de l'HDL Zn-Al-CO₃

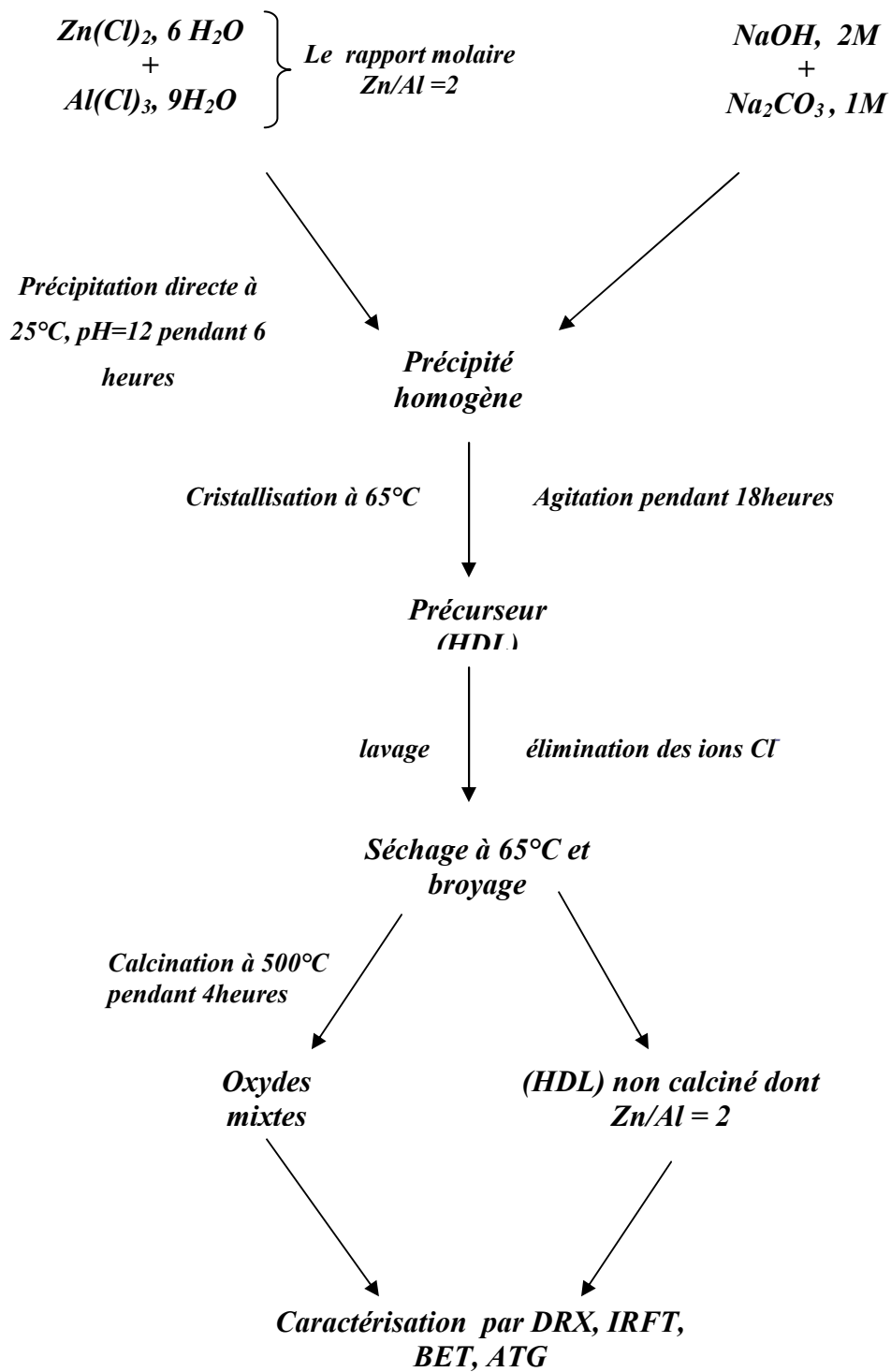


Figure .II-1 : Protocole de synthèse des phases (HDL).

II-1-2. Zn-Al-acides aminés (L-tyrosine et la Phénylalanines) :

Les deux acides aminés la L-tyrosine ($C_9H_{11}NO_3, 10^{-3}M, 99\%$, FLUKA), et la L-phénylalanine ($C_9H_{11}NO_2, 99\%$, FLUKA) ont été intercalées dans l'espace interlamellaire de l'HDL par la méthode de reconstruction. La réaction se fait par la mise en contact d'une solution contenant l'acide aminé avec l'HDL calciné (HTc) durant un temps, un pH, une masse, et une concentration bien choisis (une masse de 40mg, un temps de contact de 3heurs, un pH égale à 6 et une concentration de (1mmol/g)). Les solutions ont été ensuite centrifugées puis séchées à une température ambiante [3], [4].

II-1-3. Préparation de l'HDL calciné (HTc)

Afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange anioniques l'HDL a été calcinée à $500C^0$ avec la même vitesse de chauffe pendant 4 heures [5].

II-2. Techniques d'analyses des (HDL)

Les propriétés texturales et structurales des matériaux peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou sur l'espace interlamellaire. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation. Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (**DRX**), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (**IRTF**), et la technique de mesure de la surface spécifique (**BET**).

II-2-1. Diffraction des rayons X :

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons x par la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, l'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre, les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le phénomène de diffraction x a été découvert par Max von laue (prix noble en 1914) et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix noble commun en 1915).

La diffraction des rayons x est la méthode la plus importante pour la détermination des structures cristallines, et pour identifier les distances inter lamellaires par la mesure des angles

de diffraction dans le plan cristallin. La loi de Bragg très utilisée en cristallographie est comme suit :

La loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$(II-1)

n : nombre entier (1, 2, 3), d : distance inter réticulaire (A^0), θ : demi- angle de déviation, Λ : longueur d'onde des rayons x [7], [8].

II-2-2. Spectroscopie infrarouge :

Comme toute méthode spectroscopique la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge est la plus simple technique utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [8].

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques [10].

Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés : les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF) [11].

Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR [12].

Pour les LDHs cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter lamellaire ainsi que les interactions qui peuvent être existé avec la matrice. De plus cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables via la bande de vibration caractéristique (CO_3) aux alentours de 1360 cm^{-1} .

Dans cette étude les spectres IR ont été obtenus dans le domaine $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ sur un appareil (PERKIN ELMER FT- TR spectromètre SPECTRUM 1000) avec 2% d'argile et 98% KBr.

II-2-3. Mesures texturales (méthode BET) :

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico- chimie, notamment dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption, de la séparation en phase liquide ou gazeuse.

L'aire massique définit en général la surface totale par unité de masse, elle est déduite à partir des isothermes d'adsorption, et aussi est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux. Plusieurs méthodes établissant les isothermes d'adsorption permettent d'atteindre cette surface spécifique [15].

La surface spécifique (m^2/g) est calculée en utilisant la théorie de BRUNAUER, EMETT, TELLER (1938), connue sous le nom de transformée BET. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Des molécules d'azote, donc de dimension moléculaire connue, s'adsorbent à la surface des solides en couches monomoléculaires. En déterminant le nombre des molécules nécessaires pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique S_{BET} (m^2/g) du matériau. Les mesures texturales (les isothermes d'adsorption) ont été effectuées à l'aide d'un appareil CLOUTER SA3100. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 60 minutes à 250 °C.

II-2-3-1. Théorie BET

Les surfaces spécifiques (m^2/g) ont été calculées dans le domaine ($0.05 < P/P_0 < 0.35$)

L'équation BET s'écrit traditionnellement sous la forme : [16]

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m} + \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \dots\dots\dots (II-2)$$

Avec :

V (cm^3/g) : représente le volume adsorbé à la pression relative P/p_0 .

V_m (cm^3/g) : le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

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.

$$C \approx \exp \left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT} \right] \dots\dots\dots (II-3)$$

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = f \left(\frac{p}{p_0} \right).$$

A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « θ » de la droite *BET* on peut alors calculer C et V_M par les relations :

$$C = \frac{\theta + p}{\theta} \quad ; \quad V_M = \frac{1}{\theta + p} \quad \dots\dots\dots (II-4)$$

La surface *BET* est calculée à partir de V_M par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{m \cdot V_M} \quad \dots\dots\dots (II-5)$$

Où

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)

V_M : le volume molaire de N_2 à *TPN* ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

II-2-3-2. Théorie *t*-plot (méthode « *t* » de De Boer)

La détermination du volume microporeux est basée sur la méthode *t*-plot, elle consiste à porter graphiquement la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbant 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 [16].

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

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K, $M=28\text{g/mol}$ et $\rho = 0,809\text{g/cm}^3$.

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

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

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)

$$t(nm) = 0.354 \left[\frac{-5}{\text{Log}\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,333} \dots\dots\dots (II-9)$$

II-2-3-3. Théorie BJH

Pour estimer la distribution de taille des mésopores, on utilise la méthode de *Barrett, Joyner* et *Halenda*, souvent appelée *méthode BJH*. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K, de type *IV*, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H_1 ou H_2 . Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;

➤ la loi de *Kelvin* est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K

➤ appelé « *rayon de Kelvin* » du ménisque liquide formé pour le N_2 adsorbé à 77 K ; la loi de *Kelvin* s'écrit :

$$r_K(\text{nm}) = \frac{-0.415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \dots\dots\dots (II-10)$$

➤ la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (nous utiliserons l'équation de *Harkins* et *Jura* dans l'application suivante)

➤ on admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de N_2 adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact θ est nul ($\cos \theta = 1$) ;

➤ dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore R_p est relié au rayon de *Kelvin* r_K par la relation :

$$r_p(\text{nm}) = r_K + t \dots\dots\dots (II-11)$$

a- Principe du calcul

Hypothèses

➤ On considère que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le N_2 restant à l'état gazeux et le N_2 condensé par capillarité.

➤ On considère que, à la pression relative d'équilibre pour laquelle on observe un palier de saturation sur l'isotherme d'adsorption – désorption, tous les mésopores sont remplis. L'apparition de ce palier est indispensable pour conclure à l'existence de mésopores.

➤ On relève alors sur la courbe de désorption les coordonnées d'un certain nombre de points pour des valeurs de pressions relatives décroissantes en prenant pour premier point celui qui correspond à la saturation des mésopores.

➤ On admet que la différence entre les quantités de gaz adsorbé lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre P_{n-1} et P_n provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire [16].

- Équations utilisées

Nous avons schématisé, figure (II-3), trois catégories de méso pores cylindriques ayant des rayons $r_{p,0}, r_{p,1}, r_{p,2}$, remplis aux pressions relatives d'équilibre (notées p_0, p_1, p_2). Soit p_0 la pression relative à laquelle tous les mésopores sont saturés: elle correspond donc au premier point expérimental, relevé sur la courbe de désorption, à partir de laquelle se fait la première étape de désorption.

La première étape de désorption est effectuée en diminuant la pression relative d'équilibre de p_0 à p_1 ; pour cette première étape, on définit une classe de mésopores caractérisée par le rayon poreux moyen r_{p1} , tel que :

$$\overline{r_{p,1}} = (r_{p,1} + r_{p,0})/2 \dots\dots\dots (II-12)$$

De la même façon, on définira, pour la n^e étape de désorption, une classe de mésopores ayant un rayon mésoporeux moyen r_{pn} : tel que :

$$\overline{r_{p,n}} = (r_{p,n} + r_{p,n-1})/2$$

Dans la première étape, la quantité désorbée $(\delta \frac{n_1^a}{m^0})$ concerne uniquement l'évaporation du diazote qui était condensé par capillarité dans la première classe de mésopores, supposés cylindriques (de longueur ∂l_1 et de rayon poreux moyen r_{p1}). À la pression relative d'équilibre p_1 , l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée sur les parois est t_1 . Le volume de liquide évaporé

$$\delta v_1^l = v_m^l * \delta \frac{n_1^a}{m^0} \quad \text{où } v_m^l \text{ est le volume molaire du diazote liquide à } 77 \text{ K, occupait le volume :}$$

$$\delta v_1^l = \pi (\overline{r_{p,1}} - t_1)^2 \delta l \dots\dots\dots (II-13)$$

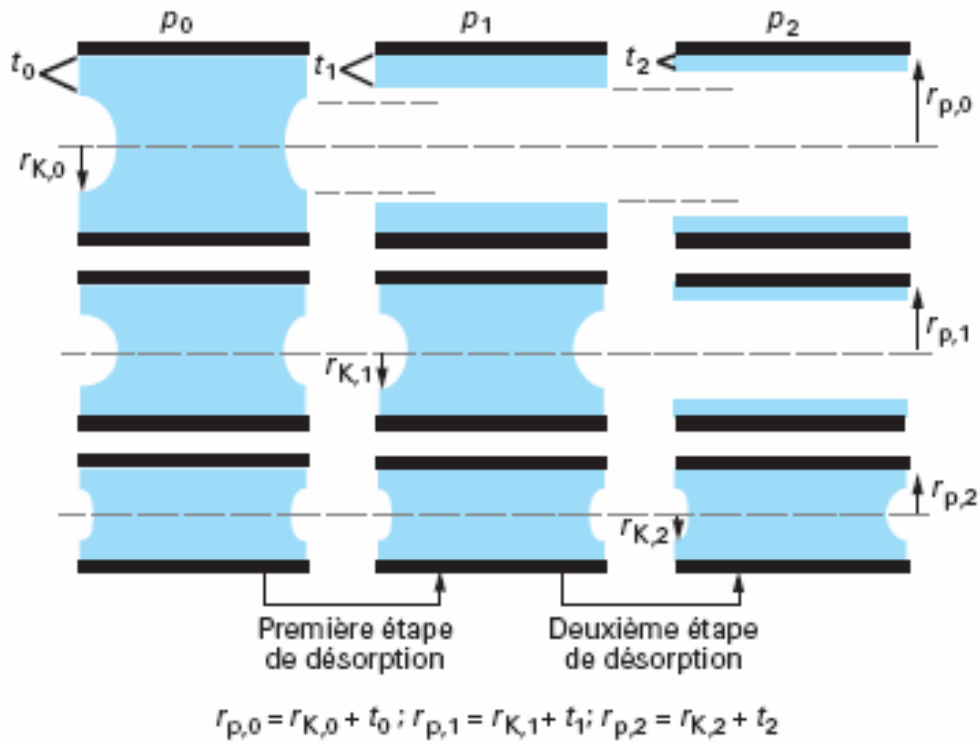


Figure .II-2 : États de remplissage des plus grands pores et premières étapes de désorption

La longueur δl_1 de la première classe de mésopores qui ont un rayon poreux moyen $r_{p,1}$ peut s'exprimer à partir du volume poreux de cette première classe de mésopores, noté $\delta v_{p,1}$

$$\delta l_1 = \delta v_{p,1} / \pi \bar{r}_{p,1}^2 \dots \dots \dots (II-14)$$

On peut alors calculer la valeur du volume poreux de la première classe de mésopores ($\delta v_{p,1}$) :

$$\delta v_{p,1} = \left(\frac{\bar{r}_{p,1}}{r_{p,1} - t_1} \right)^2 [\delta v_1^l] \dots \dots \dots (II-15)$$

Dans la seconde étape de désorption, la quantité désorbée (δn_2^a), correspondant à un volume liquide $\delta v_2^l = v_m^l \delta \frac{n_2^a}{m^s}$, concerne non seulement l'évaporation du diazote qui était condensé dans la seconde classe de mésopores (de rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$) mais aussi la diminution $\delta t_2 (= t_1 - t_2)$ de l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée dans les mésopores de la première classe. Le volume de liquide désorbé, lié à la diminution δt_2 de l'épaisseur de la multicouche adsorbée dans les mésopores de la première classe déjà vidés, recouvrirait la surface d'un cylindre ayant un rayon $\bar{r}_{p,1} - t_2$; on peut donc écrire : **[16]**

$$\delta v_{t,2} = \delta t_2 \times 2\pi(\bar{r}_{p,1} - t_2)\delta l_1 \dots \dots \dots (II-16)$$

avec δl_1 longueur des mésopores de la première classe qui peut s'exprimer en fonction de leur rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,1}$ et de leur surface $\delta a_{p,1}$:

$$\delta l_1 = \delta a_{p,1} / 2\pi\bar{r}_{p,1} \dots \dots \dots (II-17).$$

Il vient alors :

$$\delta v_{t,2} = \left[1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right] \delta t_2 \delta a_{p,1} \dots \dots \dots (II-18)$$

La surface $\delta a_{p,1}$ de la première classe de mésopores peut se calculer à partir du rayon $\bar{r}_{p,1}$ et du volume poreux $\delta v_{p,1}$ calculé précédemment:

$$\delta a_{p,1} = \frac{2\delta v_{p,1}}{\bar{r}_{p,1}} \dots \dots \dots (II-19)$$

Le volume de liquide dû uniquement à l'évaporation du condensat de la seconde classe de mésopores, de rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$, qui occupait un cylindre de rayon $\bar{r}_{p,2} - t_2$ s'exprime en fonction du volume poreux de cette seconde classe $\delta v_{p,2}$ selon :

$$\delta v_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right)^2 \dots \dots \dots (II-20)$$

Ainsi le volume total de liquide désorbé dans la seconde étape est :

$$\delta v_2^l = \delta v_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right)^2 + \delta t_2 \delta a_{p,1} \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \dots \dots \dots (II-21)$$

À partir de cette équation, on peut calculer la valeur du volume poreux des mésopores $\delta v_{p,2}$ de la seconde classe, puisque la grandeur δv_2^l est déduite de la courbe de désorption et que le second terme du second membre de cette équation peut se calculer à partir de la valeur du volume poreux des mésopores de la première classe qui a été calculée précédemment.

On obtient ainsi le volume poreux total des mésopores qui ont un rayon poreux moyen $\bar{r}_{p,2}$:

$$\delta v_{p,2} = \left(\frac{\bar{r}_{p,2}}{\bar{r}_{p,2} - t_2} \right)^2 \left[\delta v_2^l - \delta t_2 \delta a_{p,1} \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \right] \dots \dots \dots (II-22)$$

Dans la troisième étape de désorption, les calculs sont conduits de la même façon que pour la seconde étape à la différence près que la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire se produit dans tous les mésopores qui ont été préalablement vidés de leur condensat capillaire. C'est pourquoi, pour la n^e étape de désorption (avec $n > 2$), il faudra calculer la surface totale concernant toutes les classes précédentes de mésopores (c'est-à-dire jusqu'à $n-1$). On écrira alors :

$$\delta v_{p,n} = \left(\frac{\bar{r}_{p,n}}{r_{p,2} - t_n} \right)^2 \left[\delta v_n^l - \delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} \delta a_{p,i} \left(1 - \frac{t_n}{r_{p,i}} \right) \right] \dots\dots\dots (II-23)$$

On voit qu'il s'agit d'un calcul par récurrence qui tient compte, pour une étape donnée, de tout ce qui s'est passé dans les étapes précédentes.

b- Critique de la méthode BJH

Compte tenu des nombreuses hypothèses et approximations faites lors d'un calcul de répartition de taille des mésopores, il est sage de vérifier la cohérence des résultats obtenus. Rappelons tout d'abord que ces calculs ne sont pleinement justifiés que lorsqu'ils ont été faits sur une isotherme de type IV, présentant une hystérésis du type H₁ ou H₂, caractéristique d'un adsorbant mésoporeux ayant une texture rigide. Dans ce cas, plusieurs observations peuvent permettre de juger de la représentativité de la distribution de taille des mésopores calculée:

- les valeurs de la surface cumulative a_{cum} et de la surface BET, a_{bet} ne doivent pas différer de plus de 10 % ;
- de même, les valeurs du volume cumulatif v_{cum} et du volume de liquide adsorbé à la saturation v_{sat} ne doivent pas différer de plus de 10 % ;
- le rayon poreux le plus représenté doit être du même ordre de grandeur que le volume poreux que l'on peut calculer à partir de la pression relative pour laquelle la branche de désorption a la plus grande pente.

Lorsque $a_{cum} < a_{BET}$, on peut penser que l'aire BET peut être due non seulement aux mésopores, mais aussi à des micropores qui ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'aire cumulative. Dans ce cas, l'observation de l'allure de l'isotherme d'adsorption permet de vérifier cette hypothèse ; l'existence de micropores est confirmée si l'isotherme d'adsorption est une isotherme composite (I + IV).

Dans le cas particulier d'un adsorbant contenant une distribution continue de micropores et de mésopores, le calcul de distribution effectué sur la branche de désorption de N₂ à 77 K

s'arrête nécessairement à 0,42, pression relative au-dessous de laquelle on n'observe habituellement plus d'hystérésis. Ce résultat bien connu, encore mal expliqué, fait apparaître un maximum de distribution pour une valeur de rayon, calculée à partir de la loi de Kelvin et de l'équation de Harkins et Jura, égale à 1,7 nm. Il s'agit bien entendu d'un artéfact qui ne doit pas être pris en considération. L'allure de l'isotherme permet de prévoir les caractéristiques de l'adsorbant ; l'existence de supermicropores est confirmée si l'isotherme d'adsorption est une isotherme composite (I + IV). Dans ce cas, on peut remplacer le diazote par de l'argon, car à 77 K l'hystérésis de la courbe de désorption est observable jusqu'à une pression relative de 0,28, ce qui correspond à un rayon poreux de 1,5 nm.

Il est aussi possible de trouver $a_{cum} < a_{BET}$ lorsque l'hystérésis est du type H₃ : en effet, dans le cas où l'adsorbant contient des mésopores très larges dans lesquels la condensation capillaire se produit à des pressions relatives $> 0,9$, il n'est pas facile de mettre en évidence un palier de saturation indiquant que tous les mésopores sont remplis. Lorsque l'adsorbant contient une distribution continue de mésopores et de macropores, il n'y a pas de palier de saturation. Il en résulte une très grande incertitude sur la valeur de la pression relative à partir de laquelle on peut effectuer le calcul BJH [16].

Lorsque $a_{cum} > a_{BET}$, on peut se demander quelle est la signification du calcul BJH effectué. La première vérification consiste à regarder l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption. Si l'hystérésis est du type H₃, on peut supposer que la texture de l'adsorbant n'est pas rigide et gonfle dans le diazote liquide. Dans ces conditions, le résultat des calculs n'a plus aucune signification physique. L'hystérésis du type H₂ est généralement interprétée par l'existence de pores en intercommunication. Ainsi ce type d'hystérésis peut-il être obtenu dans le cas de solides poreux préparés par compactage de sphères. Dans ces conditions, la géométrie des pores est plus difficile à modéliser et à relier à l'équation de Kelvin. Cependant, le calcul BJH effectué sur la courbe de désorption donne les dimensions caractéristiques des vides laissés entre les sphères. Les calculs ont été présentés pour le cas où les mésopores sont supposés cylindriques. Mais il est possible de choisir une autre géométrie : c'est ainsi que l'on peut envisager, pour les adsorbants carbonés, des mésopores « en fente » situés entre des plans graphitiques. Dans ce cas, le ménisque du liquide qui peut se former par condensation capillaire est hémicylindrique et la largeur de ces mésopores (w_p) se calculera à partir du rayon de courbure r_K qui intervient dans la loi de Kelvin et de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire par la relation : $w_p = r_K + 2t$. Par ailleurs, il n'est plus nécessaire de faire la

correction de courbure dans le calcul du volume de liquide dû à la diminution de la couche multimoléculaire qui s'écrit simplement :

$$\delta v_{i,n} = \delta t \sum_{i=1}^n \delta a_{p,1} \dots \dots \dots (II-24)$$

Nous concluons cette analyse de la mésoporosité en disant que les nombreux travaux qui sont effectués actuellement en simulation dans le domaine de l'adsorption devraient permettre, dans un avenir proche, une meilleure description de la réalité de l'adsorption et ainsi une meilleure description des adsorbants. Ces calculs n'utilisent pas la loi de Kelvin et une équation donnant l'épaisseur de la couche multimoléculaire supposée « universelle » ; ils sont effectués à partir d'un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence calculées, pour un ensemble de pores de différentes tailles, par des méthodes de simulation numérique (Monte-Carlo), ou par la DFT (transformée de Fourier discrète). Ces méthodes prennent en compte de façon globale les deux phénomènes d'adsorption multimoléculaire et de condensation capillaire et utilisent des paramètres énergétiques correspondant à la nature chimique du couple adsorbable/ adsorbant.

II-2-3-4. 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 des hydroxydes doubles lamellaires à travers les isothermes d'adsorption de N₂ avec l'aide des équations de Frankel-Halsey-Hill (F.H.H).

$$\frac{N}{N_m} = \left[RT \ln \frac{P_0}{P} \right]^{-\frac{1}{m}} \dots \dots \dots (II-25)$$

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

P et P₀ représentent respectivement les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbat. La formule linéaire de cette équation sera :

$$\ln \left(\frac{N}{N_m} \right) = -\frac{1}{m} \ln(RT) - \frac{1}{m} \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) \dots \dots \dots (II-26)$$

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

1/ si l'attraction de type Van Der Waals entre le solide et le film adsorbé est le facteur dominant, le facteur D peut être estimé par :

$$D = 3 \left[1 - \frac{1}{m} \right] \dots\dots\dots (II-27)$$

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

$$D = 3 - \frac{1}{m} \dots\dots\dots (II-28)$$

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

Généralement, la dimension de la surface fractale D est comprise entre 2 et 3. Pour une surface régulière et lisse, $D=2$. Des valeurs de D élevées suggèrent des surfaces rudes. A $D=3$, la surface est extrêmement irrégulière. La valeur de D peut être considérée comme une mesure de la rugosité de la surface [17].

II-3. Détermination des propriétés d'intercalation des (HDL)

Nous donnerons dans cette partie les protocoles d'adsorption des deux acides aminé la tyrosine et la phénylalanine par l'hydroxyde double lamellaire et une mise au point bibliographique de la théorie spectrophotométrique Uv-visible .

II-3-1. Courbes d'étalonnages :

Ces courbes sont représentées dans l'annexe II. Elles ont été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de la tyrosine et de la phénylalanine. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 0.8 (mmol/l) à 1(mmol/l) pour la *L-tyrosine* et de 0.1 (mmol/l) à 1(mmol/l) pour la *L-phénylalanine*. Ces solutions ont été préparées à des concentrations inférieurs à la solubilité de la L- tyrosine et la L –phénylalanine. Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert. Les densités ont été obtenues entre 0 et 1.6.

II-3-2. Cinétique d'adsorption (Temps de contact)

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a pour objectif la détermination des quantités fixées de l'adsorbant choisis (*L-tyrosine*) (*L-phénylalanine*) depuis sa mise en contact jusqu'à 3 heures d'agitation à température ambiante.

Les concentrations en *L-tyrosine* et (*L-phénylalanine*) ($10^{-3} M$), les volumes d'adsorbant (50 ml), les masses d'adsorbant (40 mg) et les erlenmeyers sont tous identiques. Les échantillons ont été prélevés à interval de temps bien définis. Les solutions ont été ensuite centrifugées, puis les concentrations en *L-tyrosine* et en *L-phénylalanine* ont été déterminées par spectrométrie d'absorption *UV-Visible*.

Les différents résultats obtenus tracés sous formes de courbes $q_{ads} = f(t)$ et/ou sous forme :

$$\frac{(C_i - C_e)V}{m} = f(t) \dots\dots\dots (II-29)$$

Sachant que $q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$ [18].

C_0 : La concentration initiale d'ions dans la solution aqueuse (mmol/l).

C_t : La concentration d'ions à l'instant t dans la solution aqueuse (mmol/l).

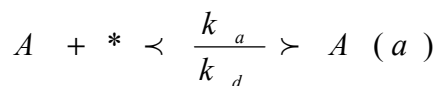
V : Le volume de la solution aqueuse (l).

m : La masse d'argile (g).

II-3-2-1. Modélisation de la cinétique

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de *pseudo-premier ordre*, le modèle de *pseudo-second ordre*, le modèle d'*Elovitch* et le modèle de la *diffusion intraparticule* .

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.

Les vitesses d'adsorption et de désorption sont :

$$v_a = k_a C (1-\theta) \dots\dots\dots (II-30)$$

$$v_d = k_d \theta \dots\dots\dots (II-31)$$

θ : 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 :

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \dots\dots\dots(II-32)$$

Ou bien :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(II-33)$$

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 :

$$C = C_0 - \beta \cdot \theta \dots\dots\dots(II-34)$$

C_0 : la concentration molaire initiale du soluté.

C : la concentration molaire du soluté pendant la réaction.

$$Et : \beta = \frac{m_c \cdot q_m}{M_w \cdot V} \dots\dots\dots(II-35)$$

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).

β peut s'écrire aussi selon l'équation suivante :

$$\beta = \left(\frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \right) \dots\dots\dots(II-36)$$

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

θ_e : le taux de recouvrement à l'équilibre.

En insérant l'équation (II-21) dans l'équation (II-20), on obtient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(II-37)$$

C'est l'équation générale qui est utilisée à différentes conditions pour la dérivation de divers modèles de la cinétique d'adsorption [19].

a- Modèle de pseudo-premier ordre

Si $C_0 \gg \beta\theta$, l'équation (II-24) devient :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \dots\dots\dots(II-38)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \dots\dots\dots(II-39)$$

Par la définition de :

$$f = k_a C_0 \dots\dots\dots(II-40)$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \dots\dots\dots(II-41)$$

En substituant les deux équations (II-27) et (II-28) dans l'équation (II-26), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta \dots\dots\dots(II-42)$$

L'intégration de l'équation (II-29) nous donne:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - k_1 \theta} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(II-43)$$

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{k_1}{f} \theta\right) = -k_1 t \dots\dots\dots(II-44)$$

À partir des équations (II-27) et (II-28), nous aurons:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{k_a C_0 + k_d}{k_a C_0} \dots\dots\dots(II-45)$$

Par définition de la constante d'équilibre : $K = \frac{k_a}{k_d}$, l'équation (II-32) se transforme en :

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \dots\dots\dots(II-46)$$

En insérant les équations (II-32) et (II-33) dans l'équation (II-31), on obtient :

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots (II-47)$$

Sachant que:

$$\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e} \dots\dots\dots (II-48)$$

Donc l'équation (II-33) se transforme à :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -k_1 t \dots\dots\dots (II-49)$$

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

La linéarisation de l'équation de Lagergren (modèle *pseudo-premier ordre*), est exprimée par l'équation suivante : [19], [20]

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 t \dots\dots\dots (II-50)$$

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

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

k_1 : constante de vitesse (*temps⁻¹*).

b- Modèle de pseudo-second ordre

Si la concentration initiale du soluté n'est pas vraiment élevée par rapport à $\beta\theta$ de l'équation (II-24), l'intégration de l'équation (II-24) se fait directement dans ce cas. Par réarrangement de l'équation (II-24), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \beta \theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right) k_a \theta + k_a C_0 \dots\dots\dots (II-51)$$

Ou bien :

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \dots\dots\dots (II-52)$$

D'où : $a = k_a \beta$

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

$$f = k_a C_0$$

Par intégration de l'équation (II-39), on obtient :

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \dots\dots\dots(II-53)$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[\operatorname{Ln} \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} - \operatorname{Ln} \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right] = t \dots\dots\dots(II-54)$$

En mettant :

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \dots\dots\dots(II-55)$$

$$\gamma = b - \lambda \dots\dots\dots(II-56)$$

$$\xi = b + \lambda \dots\dots\dots(II-57)$$

$$\operatorname{Ln} \frac{\gamma}{\xi} = \tau \dots\dots\dots(II-58)$$

L'équation (II-41) se transforme en :

$$\operatorname{Ln} \left(\frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) = \lambda t \dots\dots\dots(II-59)$$

donc:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \dots\dots\dots(II-60)$$

Cette équation représente la variation du taux de recouvrement θ en fonction du temps.

Nous appliquons les conditions aux limites $t=0$ et $t= \infty$ dans l'équation (II-47) à $t=0$, pour vérifier la validité de cette dernière :

$$\theta_0 = \frac{\xi e^\tau - \gamma}{2a(1 - e^\tau)} \dots\dots\dots(II-61)$$

à $t=0, \theta_0 = 0$

à $t \longrightarrow \infty$ (ou bien à l'équilibre), l'équation (II-47) devient:

$$\theta_e = \frac{\xi}{2a} \dots\dots\dots(II-62)$$

ou bien :

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \dots\dots\dots(II-63)$$

Ce qui représente l'isotherme de *Langmuir*.

L'équation (II-46) se transforme par réarrangement à l'équation:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^\tau - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^\tau)} \dots\dots\dots(II-64)$$

En utilisant l'équation (II-45) :

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \dots\dots\dots(II-65)$$

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

$$e^x \approx 1 + x \dots\dots\dots(II-66)$$

En utilisant l'approximation précédente et en remplaçant la valeur de $x = \lambda t$ dans l'équation (II-65) nous obtenons:

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma (1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(II-67)$$

Ou bien :

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma \lambda t}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(II-68)$$

Sachant que à $t=0$, $\theta_0 = 0$ et par la substitution de l'équation (II-49) dans l'équation (II-68) on obtient :

$$\theta \approx -\frac{\theta_e \gamma \lambda t}{(2\gamma - \gamma \lambda t)} \dots\dots\dots(II-69)$$

Le réarrangement de cette dernière donne :

$$\frac{1}{\theta} = -\left(\frac{2}{\gamma \theta_e} \cdot \frac{1}{t}\right) + \frac{1}{\theta_e} \dots\dots\dots(II-70)$$

Ou bien :

$$\frac{1}{\theta} = -\left(\frac{2}{\gamma\theta_e} \cdot \frac{1}{t}\right) + \frac{1}{\theta_e} \dots\dots\dots(II-71)$$

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

$$\frac{t}{q} = -\frac{2}{\gamma q_e} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \dots\dots\dots(II-72)$$

Par définition de K_2

$$k_2 = -\frac{\gamma}{2q_e} \dots\dots\dots(II-73)$$

En substituant l'équation (II-60) dans l'équation (II-59) on obtient le modèle de cinétique de pseudo – second ordre exprimé par la relation suivante

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(II-74)$$

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 (*heures*).

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

c- Modèle d'Élovich : L'équation est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \dots\dots\dots(II-75)$$

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

$$q_t = \beta \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \ln t \dots\dots\dots(II-76)$$

Avec :

α : la quantité initiale adsorbée (*mole/g.min*)

β : la constante de désorption (*mole /g*) [21], [22].

d- Modèle de la diffusion intraparticule

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{0.5} \dots\dots\dots(II-77)$$

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

$$\ln q_t = \ln k_i + 0.5 \ln t \dots\dots\dots(II-78)$$

Avec :

k_i : Taux de diffusion intraparticule ($mol / g \min^{0.5}$) [23].

Pour les 20 minutes on peut utiliser l'équation suivante [24] :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \beta \frac{A}{V} t \dots\dots\dots(II-79)$$

Ou :

C_t : La concentration du soluté à l'instant t (mg/l).

C_0 : La concentration initiale du soluté (mg/l).

β_L : Coefficient de transfert de masse externe (cm/min).

A : Surface externe (m^2/g).

V : Volume par unité de masse.

Pour calculer le coefficient de diffusion intraparticule, on utilise l'équation suivante :

$$F(t) = \frac{C_0 - C_T}{C_0 - C_e} = \frac{q_t}{q_e} \dots\dots\dots(II-80)$$

$$\ln(1 - F(t)^2) = -\frac{\pi^2 D}{r^2} t \dots\dots\dots(II-81)$$

C_t : La concentration du soluté à l'instant t (mg/l).

C_0 : La concentration initiale du soluté (mg/l).

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

D : Coefficient de diffusion intraparticule (m^2/s).

r : Le rayon de la particule solide (m)

II-3-3. Isothermes d'adsorption

Dans une série d'ernemeyers de 50 ml, on met une masse $m=40$ mg de chaque échantillon dans 50 ml de solution de la L-tyrosine et de la L-phénylalanine. Les essais ont été effectués à la température ambiante de 25°C pour la L-tyrosine, et la L-phénylalanine sous une agitation, la concentration initiale varie de $5.10^{-5}M$ à $3.10^{-3}M$. Le temps de contact a été pris égale à 3 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 ($\lambda = 275\text{nm}$) pour la *L-tyrosine* et ($\lambda=256\text{nm}$) pour la *L-phénylalanine* . Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$.

II-3-3-1. Modélisations des isothermes :

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption reposent sur les deux hypothèses suivantes :

- L'équilibre d'adsorption s'établit instantanément ; le mécanisme est totalement réversible.
- Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées

Il existe plusieurs modèles d'adsorption, les plus fréquemment rencontrés sont : l'isotherme de *Langmuir*, de *Freundlich* et de *DKR (Dubinin-kaganer-Radushkevick)* (*Fit linéaire*). Alors que pour les *Fit non linéaire* il y a l'isotherme de *Sips*, de *Langmuir –Freundlich* et l'isotherme de *Redlich –Peterson*.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon le cas avec une quantité satisfaisante et les coefficients de corrélation étant en générale supérieure à 0.99.

Diverses équations ont été proposées en littérature pour décrire les isothermes d'adsorption, les plus utilisées sont les suivantes : [14]

a-. 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 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \right) + \left(\frac{C_e}{q_{\max}} \right) \right] \dots \dots \dots (II-82)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max}}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre : K_L et q_{\max} [24], [25]

b- 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 utilisée pour représenter les données expérimentales Les concentration adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$q_{ads} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (II-83)$$

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 : [14]

$$\ln(q_{ads}) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (II-84)$$

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

c- Modèle de DKR (Dubinin-kaganer-Radushkevick)

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante : [26]

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (II-85)$$

D'où :

q_e : quantité adsorbée en (mmol/kg)

q_m : quantité adsorbée pour former une monocouche (mmol/kg)

β : constante dépend de l'énergie d'adsorption E (mol^2/J^2)

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \dots\dots\dots (II-86)$$

ε : potentiel de Polanyi

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \dots\dots\dots (II-87)$$

d. Modèle de Sips

Pour reconnaître le problème d'augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale dans l'équation de Freundlich, Sips a proposé une équation similaire à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite lorsque la concentration est suffisante dont l'équation est :

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{m_S}}{1 + K_S C_e^{m_S}} \dots\dots\dots (II-88)$$

D'où

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ,

C_e : concentration de l'espèce adsorbée en solution à l'équilibre (mg/l),

q_m : constante de Sips qui exprime la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_S : constante d'équilibre (l/mg)^m [26].

e. Modèle de Langmuir –Freundlich

Le modèle est donné par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}} \dots\dots\dots (II-89)$$

D'où

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mol/g) ,

q_{mLF} : la capacité maximale d'adsorption (mol/g).

C_e : concentration de l'espèce adsorbée en solution à l'équilibre (mol/l),

K_{LF} : constant d'équilibre pour les solides hétérogènes,

m_{LF} : paramètre d'hétérogénéité compris entre (0 < m_{LF}<1)[27].

f. Modèle de Redlich –Peterson

Le modèle de Redlich –Peterson est une isotherme empirique. Il combine les éléments des deux équations Langmuir et Freundlich, et le mécanisme d'adsorption n'est pas monomoléculaire comme le cas de l'isotherme de Langmuir. L'isotherme s'exprime par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^B} \dots\dots\dots(II-90)$$

D'où

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mol/g) ,
 C_e : concentration à l'équilibre liquide- (mol/l) [27].

II-3-4. Influence du pH

Le pH est un facteur très important dans l'adsorption des acides aminés L'adsorption de la *L-tyrosine* et de la *L-phénylalanine* sur la *Zn-Al-CO₃* calcinée a été étudié dans le domaine de pH variant de 4 jusqu'à 9 où la concentration initiale est égale à ($C_0 = 10^{-3}M$).

Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (0,1M) ou de l'acide chlorhydrique (0,1M)

II-3-5. Cinétique en fonction de la concentration

Pour étudier l'effet de la concentration, une série d'expérience a été réalisée à température ambiante avec une masse de 40mg d'HDL calciné et 50ml de la solution de *L-tyrosine* ou *L-phénylalanine* de différentes concentrations ($6 \times 10^{-4} M$, $10^{-4} M$, $10^{-3} M$, $2 \times 10^{-3} M$), Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Après la centrifugation, la concentration d'équilibre a été déterminée par l'*UV-Visible*. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de $q_{ads} = f(t)$.

II-3-6. Cinétique en fonction de la masse

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en variant la masse (20mg, 40mg, 60mg, 100mg). Le solide a été mélangé avec la solution de *L-tyrosine* et la *L-phénylalanine* de volume de 50 ml et de concentration constante ($C_0 = 10^{-3}M$). Les erlenmeyers sont ensuite fermés et agités à une température ambiante Les échantillons ont été

prélevés à intervalle de temps bien définis. Après la centrifugation, la concentration d'équilibre a été déterminée par l'*UV-Visible*. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de $q_{ads}=f(t)$. Le calcul des quantités adsorbées a été réalisé grâce à la mesure des densités optique déterminées par UV visible.

II-3-7. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température, une série d'expérience a été réalisée à différentes températures (288, 308, et 328 K) avec une masse de 40mg d'*HDL* calciné et 50ml de la solution de *L-tyrosine* et de la *L-phénylalanine*, de concentration de $10^{-3}M$ pendant un temps de contact de 3heures. Les énergies d'activation de l'adsorption de *L-tyrosine* et de la *L-phénylalanine* sur *HDL* calcinés ont été calculées par l'utilisation des équations suivantes :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (II-91)$$

Dont la forme linéaire est :

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (II-92)$$

E_a : énergie d'activation.

T : température en *kelvin* (K).

R : constante des gaz parfaits (J/mol.K).

K : constante de vitesse de la cinétique d'adsorption.

II-4. Spectroscopie UV-Visible

Type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés [9].

En langage spectroscopie, 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 énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. A 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 élevée 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 élevé 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



II-4-1. L'absorption moléculaire :

Les molécules subissent des transitions lorsqu'elles sont excitées par un rayonnement ultraviolet visible ou l'infrarouge, pour les rayonnements ultraviolet et visible, l'excitation implique la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire atomique de basse énergie vers une orbitale d'énergie plus élevée. On a déjà noté que l'énergie $h\nu$ du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales. La transition d'un électron entre deux orbitales est appelée une transition électronique et le processus d'absorption est appelé l'absorption électronique.

II-4-2. L'origine d'absorption

L'absorption de la lumière *UV-VIS* par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie, dont la différence correspond à un quantum précis d'énergie : (*relation de Planck*)

$$\Delta E = E - E_1 = h\nu \dots \dots \dots (II-93)$$

Où : E est l'énergie à l'état excité.

E_1 est l'énergie à l'état fondamentale.

h est la constante de *Planck* ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} J.s$)

ν est la fréquence de la radiation, celle-ci est reliée à la longueur d'onde et au nombre d'onde par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots \dots \dots (II-94)$$

Où c est la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 m.s^{-1}$)

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité. Le retour à l'état fondamental se produit

par perte d'énergie sous forme de *transmission* ou bien par *émission* d'un photon (fig II-4)[28].

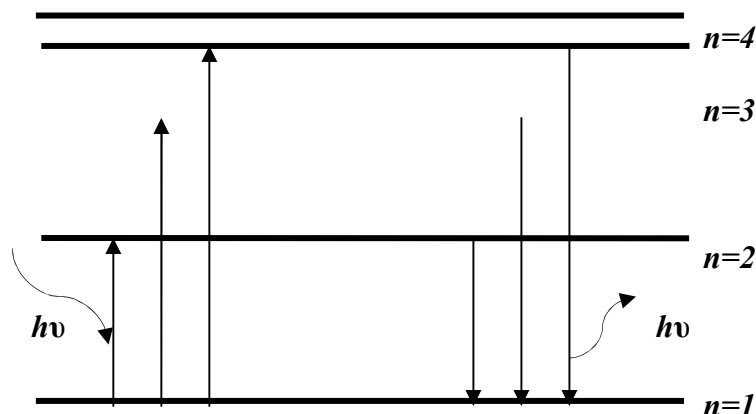


Figure. II-3 : transitions électroniques

II-4-3. Types de transitions électroniques

Les orbitales moléculaires (*OM*) construites à partir des orbitales atomiques (*OA*) *s* et *p* sont de différents types :

- ♣ σ construites à partir d'*OA* ayant un recouvrement axial.
- ♣ π construites à partir d'*OA* ayant un recouvrement latéral.
- ♣ *n* *OM* non liantes.
- ♣ π^* *OM* antiliantes.
- ♣ σ^* *OM* antiliantes.

L'ordre énergétique des transitions électroniques est:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Les orbitaux non liants correspondent aux doublets électroniques des atomes *O*, *N*, *S*, *Cl* avec des énergies peu modifiées par rapport à celles des *OA* parentes.

II-4-4. Les spectres d'absorption :

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

a- La transmittance T : d'une solution est la fraction du rayonnement incident qui est transmise par un échantillon

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (Loi de Lambert) } \dots\dots\dots (II-93)$$

(loi de Lambert)

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

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

T : transmittance, souvent exprimée en %.

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

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T) \text{ (Loi de Beer) } \dots\dots\dots (II-94)$$

Une combinaison de ces deux lois (loi de Beer – loi de Lambert), donne la relation entre l'absorbance A (ou densité optique DO) et la transmittance.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \text{ (Loi de Beer-Lambert) } \dots\dots\dots (II-95)$$

A : Absorbance (sans unité).

ϵ : Coefficient d'absorption ou d'extinction molaire ($d \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol dcm^{-3}).

L : La longueur du trajet lumineux (cm).

Ainsi pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances :

$$A = \sum \epsilon_i.l.C_i \dots\dots\dots (II-96)$$

ϵ_i : Le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i.

C_i : La concentration de l'espèce i (mol / l).

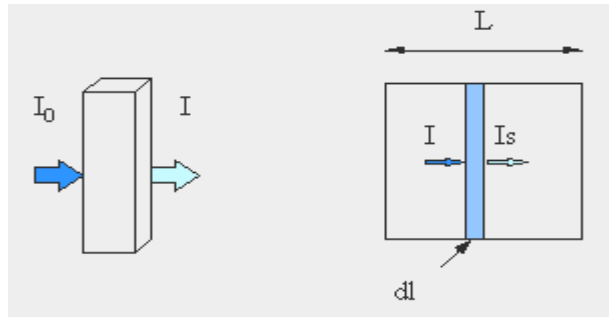


Figure. II-4 : la loi de Beer Lambert.

II-4-5. Les limites de validité de la loi de Beer :

Pour une concentration donnée d'une substance absorbante, la relation linéaire entre l'absorbance et la longueur du trajet d'absorption est une propriété générale à la quelle on ne connaît pratiquement pas d'exception. Par contre, on observe souvent des écarts à la linéarité entre l'absorbance et la concentration. Certains de ces écarts sont fondamentaux et constituent des limitations réelles à la loi. D'autres écarts résultent de la manière d'effectuer les mesures d'absorbance ou de modifications chimiques associés aux variations de concentration.

- Le chapitre suivant portera sur les résultats obtenus et leurs discussions.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics, *J. Mater. Chem* 12 (2002) 907-912.
- [2] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Coll and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161–172.
- [3] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *J. Sol. State Chemistry* 162 (2001) 52-62.
- [4] M. Wei, Q. Yuan, Evans, D.G., Wang, Z.Q., Duan, X, *Layered solids as a “molecular container” for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides*. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1197–1203.
- [5] B-F. Sels, D-E. Devos, P-A. Jacobs, *Catal, Rev . Sci . Eng* 43 (2001)443-488.
- [6] ZAGHOUEANE BOUDIAF HASSINA ; Thèse de magister « Synthèse et caractérisation de montmorillonites organique, application à l’adsorption de micropolluants organiques » ; 2005.
- [7] Jump to, *navigation*, search ; article de wikipédia , l’encyclopédia , l’encyclopédie libre , Diffractométrie de rayons X .
- [8] Karfa Traore, *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso : transformations thermiques et réorganisations structurales*. Thèse de doctorat, Université de Limoges et de Ouagadougou (2003).
- [9] ABBES BOUKHARI; *spectroscopie rappels de cours, exercices et problèmes corrigés* publication de l’université Badji Mokhtar –Annaba.
- [10] T. W. GRAHAM SOLOMONS, GRAIG B. FRYHLE; *chimie organique*; 7^e édition Dunod, Canada, 2000.
- [11] MANFRED HESSE, HERBERT MIER, BERND ZEERT; *méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson, Paris ,1997.
- [12] D.R BROCONING; *méthodes spectroscopiques*, Masson, Paris ,1974.

- [13] Karfa Traore, *Frittage à basse température d'une argile kaolinique du Burkina Faso : transformations thermiques et réorganisations structurales*. Thèse de doctorat, Université de Limoges et de Ouagadougou (2003).
- [14] Marie-Josée Binette, *Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates lamellaires*. Thèse de doctorat, Université d'Ottawa (1999).
- [15] CHEMS EDDINE CHITOUR, *physico- -chimique des surfaces – les interfaces gaz – solide et liquide – solide*, volume 2, S8/ 38434.
- [16] F. Rouquerol, L. Luciana, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P 1050.
- [17] C-C. Wang, L-C. Juang, T-C Hsu, C-K. Lee, J-F Lee, F-C Huang, *Adsorption of basic dyes onto montmorillonite*. J. Coll & Interface Sc 273 (2004) 80–86.
- [18] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, *The removal of uranium (VI) from aqueous solution onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations*. J. Coll and Interface Sci 296(2006) 434-441.
- [19] Saeid Azizian, *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. J. Coll and Interface Sci 276 (2004) 47–52.
- [20] N. K. Lazaridis, D. D. Asouhidou, *Kinetics of sorption removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite*. Water Research 37 (2003) 2875–2882
- [21] Z. Yaneva, B. Koumanova, *Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions*. J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 303–311.
- [22] S. Goswami, U. C. Ghosh, *Studies and adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxyde*. J. Water Research 31 (2005) 597-602.
- [23] L. Lva, J.Hea, M. Weia, D. G. Evansa, X. Duan, *Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies*. Water Research 40 (2006) 735 – 743.
- [24] B. H. Hameed, *Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [25] J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu, *Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber*. J. Hazardous materials 144 (2007) 200-207.

- [26] R. S. Juang, S. H. Lin, K. H. Tsao, *Mechanism of sorption of phenol from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite*. J. Coll and Interface Sci 254 (2002) 234-241.
- [27] O .Hamdaoui, E.Naffrechoux, *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols ontogranular activated carbon Part II. Models with more than two parameters*. J of Hazardous Materials 147 (2007)401-411.
- [28] M. Chavam, A. Jullien, G. J. Beaudorl & E. Mamano, *Chimie organique expérimentale*. 2 édition (1991) 350-370.

Chapitre III : Caractérisation physico –chimique de Zn-Al –CO₃ (HDL)

Introduction

Toute synthèse chimique est suivie par une caractérisation physico –chimique dans le but de :

- ✓ Déterminer les propriétés texturales et structurales des argiles (anionique et cationique) et de corréler ces propriétés aux propriétés physico –chimiques donnés en littérature et d’optimiser les conditions de synthèse.

Les techniques utilisées pour la caractérisation sont les suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Spectroscopie IR a transformée de Fourier (IRTF)
- Physisorption d’azote à -196°C (BET).
- Analyse thermogravimétrique (ATG).

III-1. Diffraction des rayons X (DRX)

a)- L’hydroxyde double lamellaire Zn –Al-CO₃

La figure (III-1), montre le diffractogramme de Zn-Al –CO₃ avant et après calcination.

Dans les tableaux (III-1), (III-2), (II-3), nous avons donné les différents paramètres de la diffraction des rayons X de l'échantillon : *Zn-Al-CO₃ avant et après calcination*.

Ces tableaux regroupent l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de Miller, le pourcentage de l'intensité I, Ces valeurs ont été établis par la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$.

Comme l'hydroxyde double lamellaire cristallise dans une maille hexagonale [1,2] : l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (III-1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) \left(\frac{I^2}{a^2/c^2} \right) \right]}} \dots \dots \dots (III-1)$$

Ces paramètres c et a de la maille ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2 d_{110} \dots \dots \dots (III-2) [2]$$

$$C = d_{003} + 2 d_{006} + 3 d_{012} \dots \dots \dots (III-3) [2]$$

Tableau (III-1) : Paramètre de maille de phases Zn-Al -CO₃ non calciné

Zn/Al	$d_{110}(A^0)$	$a(A^0)$	$d_{003}(A^0)$	$d_{006}(A^0)$	$d_{012}(A^0)$	$C(A^0)$
2	1.53	3.06	7.46	3.74	2.57	22.65

Tableau (III-2) : distance interlamellaire d_{hkl} de la phase Zn /Al non calciné

2θ	hkl	I(%)	$d_{hkl}(A^0)$ calculé
11.83	003	100	7.46
23.78	006	29.85	3.74
34.82	012	32.96	2.57
39.51	015	18.14	2.27
47.18	018	13.64	1.92
60.52	110	7.71	1.52
61.89	113	7.46	1.49

Tableau (III-3) : distance interlamellaire d_{hkl} de la phase Zn/Al calciné

Zn/Al calciné	2θ	I(%)	$d_{hkl}(A^0)$ calculé
d_{200}	32.04	83.31	2.79
d_{220}	36.24	100	2.47

D'après la figure (III-1), de la phase non calcinée nous observons une bonne cristallinité de l'échantillon Zn-Al-CO₃ ;

Selon les plans suivant (003), (006), (110), (113), nous observons des raies symétriques [3].

Alors que les plans (015) (018) (012) correspondant aux raies asymétriques.

Nous constatons aussi sur ce diffractogramme que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte, traduisant une haute cristallinité de la phase étudiée, avec une structure lamellaire bien ordonnée, la valeur calculée de distance inter lamellaires (d_{003}) obtenue est égale a $7.46A^0$ en accord avec celle trouvé en littérature ($d_{003}=7.5A^0$) [4].

La valeur de cette distance est déterminée généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et la taille de l'anion interlamellaire, la valeur de l'épaisseur de la brucite rapportée est de 4.78\AA . La taille de l'anion CO_3^{2-} dans ce cas est donc 2.82\AA .

Après traitement thermique, le spectre de l'échantillon Zn-Al-CO₃ montre que l'allure correspond aux oxydes ZnO, ZnAl₂O₄ [5].

Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature.

Les plans *hkl* correspondant à ces solutions solides sont les plans (200) et (220)

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

a)- L'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-CO₃

La figure (III-2) montre le spectre infrarouge de l'échantillon Zn-Al-CO₃ avant et après calcination.

Afin de faciliter l'interprétation nous avons subdivisé le domaine spectral en 03 parties :

Domaine (2800-3850cm⁻¹)

Le spectre infra rouge de la phase Zn -Al (CO₃) avant la calcination montre une seule bande d'absorption au tour de 3423cm⁻¹.

-Cette large bande est attribuée au mode de vibration de valence des molécules d'eau physisorbées principalement intercalées dans l'espace interlamellaire et / ou au mode de vibration de valence des groupements OH- (M-OH Stretching) liés avec les anions carbonates en présence de cations divalents et trivalents [6].

Après un traitement thermique, on voit une large bande restante dans le domaine (2800-3850cm⁻¹) qui correspond à la bande d'absorption des groupements OH avec une intensité plus faible.

Domaine (1500-2500 cm-1)

La faible bande centrée vers 1640cm⁻¹ correspond au mode de vibration de déformation des molécules d'eau fortement adsorbées (solvation des anions compensateurs entre les feuillets. Après un traitement thermique le spectre IR montre une réduction bien nette pour le pic caractérisant l'existence des anions carbonates à 1403 cm⁻¹

Domaine (500-1200cm-1)

Du point de vue pratique, ces bandes sont très utiles pour détecter la présence des liaisons M^{II}-OH ou M^{III}-OH.

Après calcination, dans le domaine (500-1200cm⁻¹) montrent des pics de vibration caractérisant la formation des oxydes mixtes confirmés par la DRX

III-3. Mesures texturales (BET)

Sur la figure (III-3), nous avons représenté les isothermes d'adsorption de N_2 à 77K sur l'hydroxyde double lamellaire $Zn-Al-CO_3$ rapport non calciné et calciné. Nous remarquons en premier lieu que les isothermes sont de type IV avec hystérésis de type III de la classification BDET ('Brunauer, Deming, Emmet, et Teller) [7]. L'objet de ces mesures a été la détermination des propriétés texturales à savoir : la surface spécifique S_{BET} en m^2/g , la surface externe, la distribution de la taille des pores et la dimension fractale.

Les résultats après dépouillement sont montrés sur le tableau (III-4). Dans ce dernier, figure les paramètres suivants :

- ✓ La nature de l'échantillon
- ✓ Le rapport molaire entre les cations trivalents et divalents
- ✓ La température de traitement thermique pour l'HDL
- ✓ Le volume de la monocouche V_m en (Cm^3/g), la constante C
- ✓ L'énergie d'adsorption (KJ/mole)
- ✓ La surface BET (S_{BET}) en (m^2/g)
- ✓ La surface spécifique externe (a_{ext}) en (m^2/g), la surface des mésopores ($S_{més}$) en (m^2/g)
- ✓ La dimension Fractale (D), la distance interlamellaire, le diamètre des pores

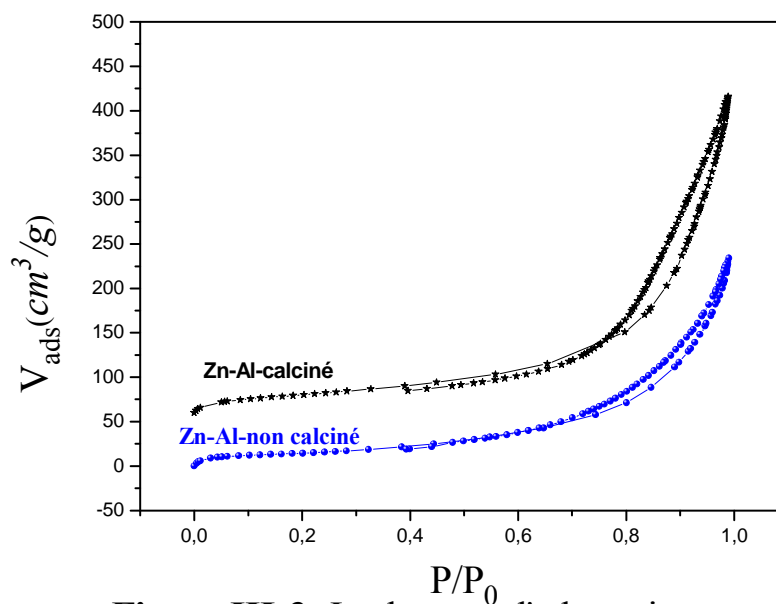


Figure.III-3: Isothermes d'adsorption - désorption de la phase $Zn-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

III -3 -1 Méthde BET

Sur la figure (III-4), nous avons représentés les transformées linéaires des équations BET sur Zn-Al-CO₃ non calciné et calciné.

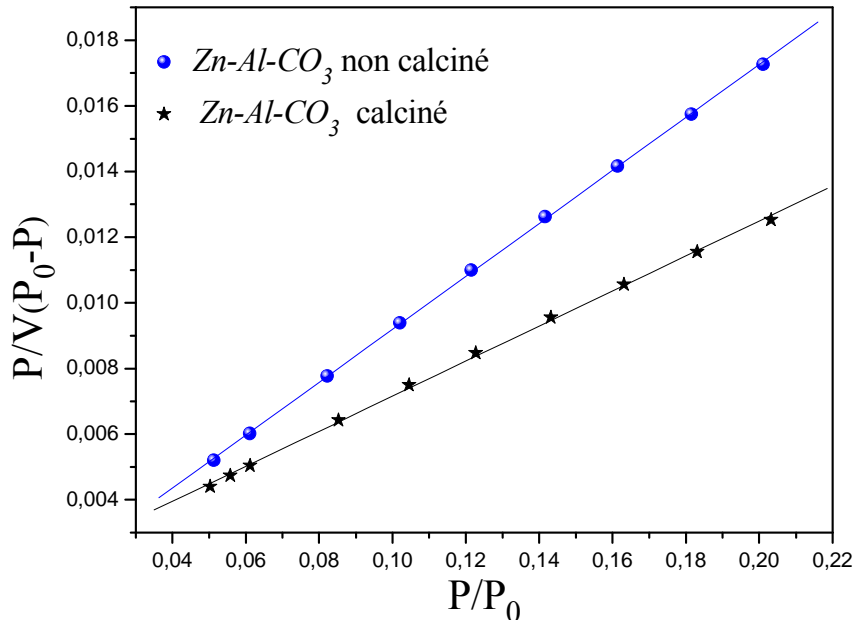


Figure.III-4 : Méthode BET pour les phases Zn₂-Al-CO₃ avant et après calcination

D'après ces figures nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.3 domaine de validité de l'équation BET ; une détermination approchée de la valeur de V_m peut être effectuée en recherchant le point B (qui est au début de la partie quasi linéaire) sur l'isotherme d'adsorption, cette méthode graphique permet d'avoir rapidement un ordre de grandeur de la surface spécifique en écrivant :

$$a \text{ (m}^2\text{/g)} = 0.097V_m$$

D'après les résultats du tableaux (III-4) nous observons que la surface BET de la phase calciné est plus grande que la surface BET de la phase non calciné de Zn -Al -CO₃. Ceci est due au traitement thermique de l'échantillon à 500°C . Ces résultats sont accord avec les études bibliographiques [8],[9].

Le volume de monocouche augmente en fonction de la calcination, alors que la valeur de C diminue légèrement en fonction de la calcination pour l'échantillon Zn-Al-CO₃.

La surface spécifique pour Zn-Al-CO₃ non calciné est 53.17 (m²/g) et 78.83 (m²/g) pour Zn-Al-CO₃ calciné.

III - 3-2. Méthode *t*-plot

Les surfaces externe S_{ext} ont été obtenus en traçant les quantités adsorbées en (cm³/g) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbé en (nm) selon la méthode (t-plot) de De Boer dans le domaine allant de 0.35 à 0.5 , ces courbes sont données dans la figure (III-5)

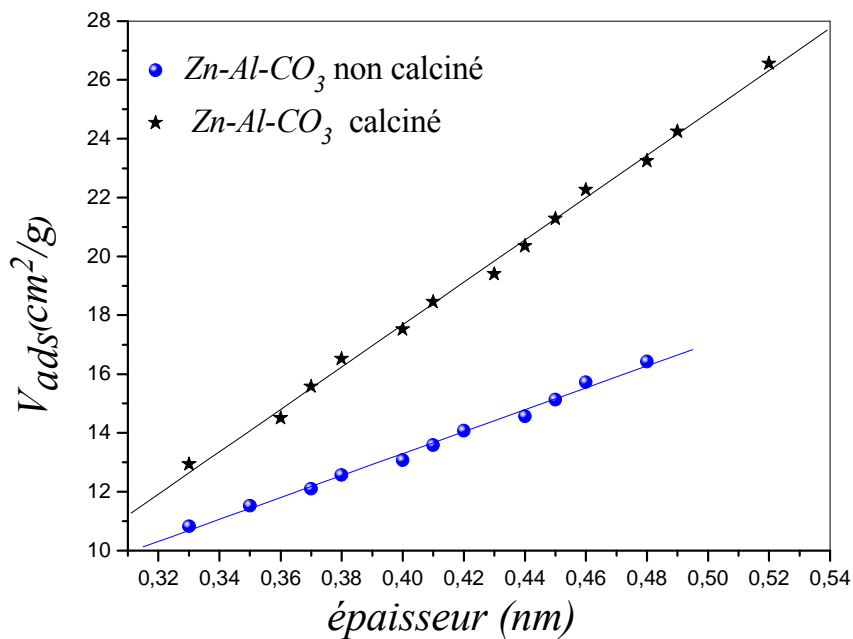


Figure.III-5 : Méthode *t*-plot pour les phases Zn-Al-CO₃ avant et après calcination

On constate que les surfaces externes S_{ext} obtenus par la méthode (t-plot) sont inférieures à celles trouvées par la méthode BET

En générale, on observe pas de microporosité par contre les échantillons présentent un fort pourcentage en mésopores. La contribution des mésopores à la surface est très élevée. [9]

III-3-3. Méthode BJH

Le diamètre de pores des hydroxydes doubles lamellaires de $Zn-Al-CO_3$ rapport 2 avant et après un traitement thermique a été obtenu en appliquant la théorie *BJH*. La figure (III-6) représente les courbes de distribution des volumes poreux en fonction des diamètres des pores. À partir de ces courbes nous avons déterminé les diamètres des pores moyens correspondant aux volumes les plus élevés pour chaque phase [10]

Les diamètres des pores obtenus sont mentionnés dans le tableau (III-4) pour les différents échantillons.

D'après le tableau (III-4) nous remarquons que les échantillons présentent une mésoporosité dans le domaine des diamètres compris entre 2 et 12 nm pour $Zn-Al-CO_3$.

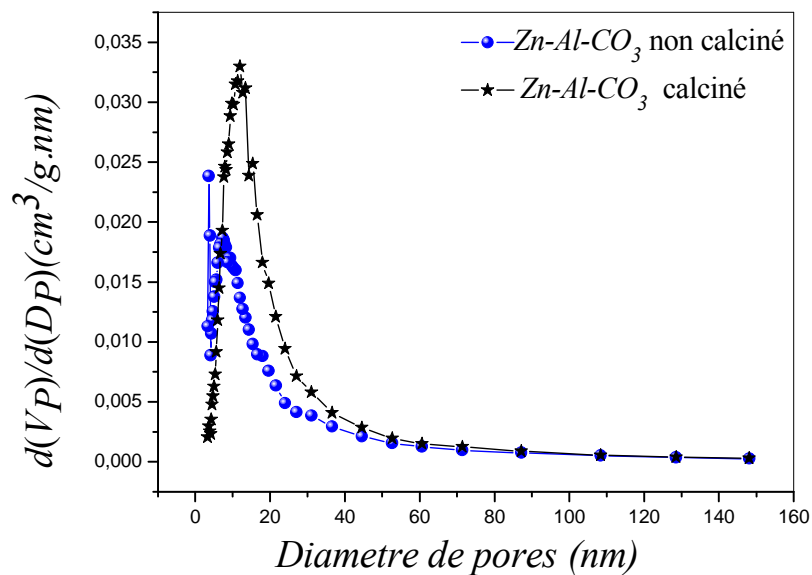


Figure.III-6: Méthode *BJH* pour la phase $Zn-Al-CO_3$ avant et après un traitement thermique à $500^\circ C$

D'autres part, nous observons d'après la figure que le traitement thermique réduit la taille des pores dans l'ensemble mais augmente leur contribution dans la distribution des volumes poreux [11].

III-3-4. Méthode fractale

La méthode fractale est représenté en portant graphiquement $\ln\left[\frac{V}{V_m}\right]$ en fonction de

$$\ln\left[\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right].$$

La pente $-\frac{1}{m}$ nous permet de calculer D.

Les courbes représentatives sont motionnées sur les figures (III-7), les valeurs D obtenus montrent l'effet du traitement thermique. La valeur de la phase Zn-Al non calciné D=2.32 est inférieure a celle obtenus après un traitement thermique D= 2.64, ces changement de D suggèrent que les surfaces sur les plans énergétique sont hétérogène et rugueuses.

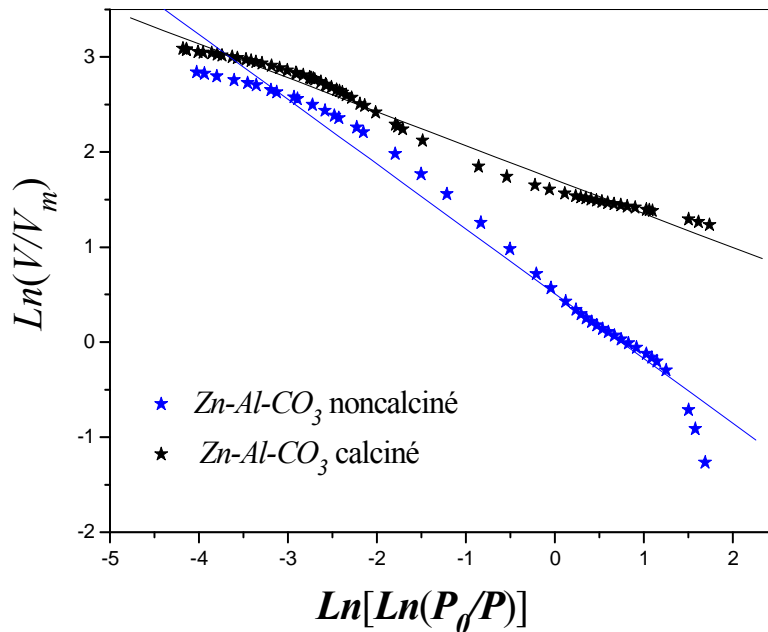


Figure.III-7: Méthode *fractale* pour les phases $Zn_2-Al-CO_3$ avant et après calcination

Le tableau (III-4) résume tous les résultats, indiquant :

- ✓ La nature de l'échantillon
- ✓ Le rapport molaire entre les cations trivalents et divalents
- ✓ La température de traitement thermique pour l'HDL

- ✓ Le volume de la monocouche V_m en (Cm^3/g), la constante C
- ✓ L'énergie d'adsorption (KJ/mole)
- ✓ La surface BET (S_{BET}) en (m^2/g)
- ✓ La surface spécifique externe (a_{ext}) en (m^2/g), la surface des mésopores ($S_{\text{més}}$) en (m^2/g)
- ✓ La dimension Fractale (D), la distance interlamellaire, le diamètre des pores

Tableau (III -4) : Donnés expérimentales des études texturale de Zn –Al et Mont-Na

	Zn-Al non calciné	Zn-Al calciné
$M^{\text{III}}/M^{\text{III}}$	2	2
T cal ($^{\circ}\text{C}$)	/	500
$V_m(\text{Cm}^3/\text{g})$	3.92	18.11
C	73.07	30.40
E_I (KJ/mol)	8.2	8.3
S_{BET} (m^2/g)	53.2	78.8
S_{ext} (t-plot) (m^2/g)	52.4	144.4
S_{up} (m^2/g)	/	/
S_{meso} (%)	100	100
V_p (Cm^3/g)	0.32	0.49
D_{fractal}	2.32	2.64
d_{003} (A°) et d_{001} (A°)	7.46	/
dp(nm)	15.4	21.6

Dans le chapitre suivant, nous présenterons et discuterons les résultats d'intercalation HDL-L-Tyr / HDL- L-Phe en fonction des différents paramètre.

A) L-tyrosine

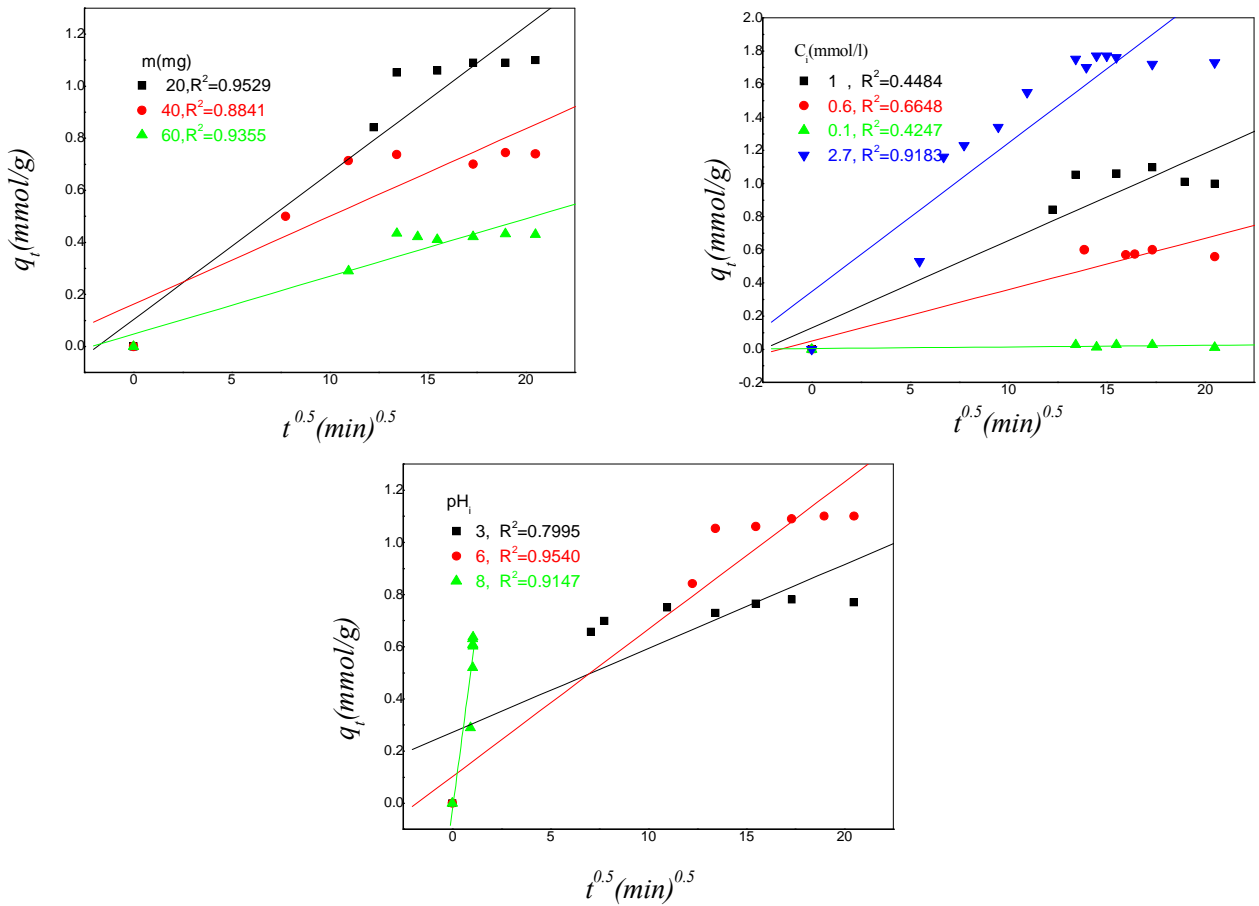


Figure .III-b-17 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (diffusion intraparticulaire) en fonction de la masse, de la concentration du pH.

B) L-phénylalanine

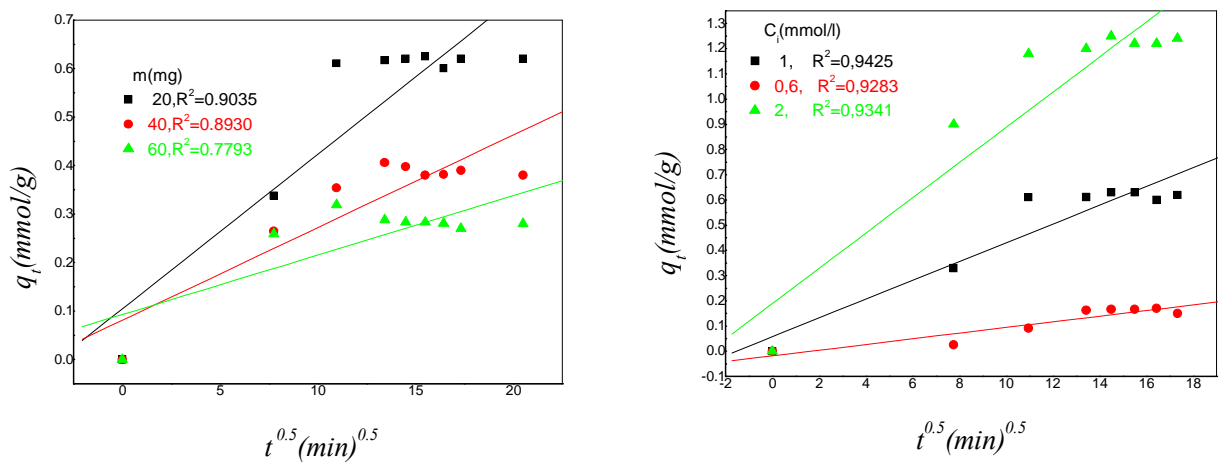


Figure .III-b-18: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique (diffusion intraparticulaire) en fonction de la masse, de la concentration .

En effet, comme c'est le modèle du pseudo second ordre qui explique le mécanisme d'intercalation des acides aminés (L-Tyr et L-Phe), nous voyons les résultats des tableaux (III-b-2 et tableau III-b-3) que les vitesses initiales d'intercalation sont comprises entre 0.01 et 0.08 mmol/g.min. Pour les variables de la cinétique que nous avons étudiée à savoir : la masse, le pH et la concentration, les constantes de vitesses d'intercalation obtenues sont variables et sont comprises dans le domaine 0.02 à 0.6 (g/mmol.min). Les quantités d'acides aminés intercalées dans la matrice Zn-Al obtenues par la modélisation sont très proches des quantités adsorbées expérimentales. Les coefficients de corrélation R^2 sont proches de 1 et ils varient en général entre 0.98 et 0.99. Pour les autres modèles de la cinétique (pseudo premier ordre et Elovich), nous remarquons que les coefficients de corrélation sont beaucoup plus faibles. Pour le modèle de la diffusion intraparticule, nous avons remarqué que la représentation graphique de $q_t = f(t^{1/2})$ montre deux parties linéaires (figure III-b-17, et III-b-18) qui ne passe pas par l'origine. Ceci montre que le mécanisme d'intercalation est très complexe. Plusieurs étapes d'adsorption (diffusion externe, diffusion intraparticule et réaction chimique) concourent à l'intercalation.

III-b-9-2.Détermination de l'énergie d'activation de la cinétique d'intercalation des acides aminés :

L'énergie d'activation peut être calculée à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$K_{2,ad} = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ dont la forme linéaire est : } \ln K_{2,ad} = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}$$

K_2 : Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre.

K_0 : Facteur de fréquence.

E_a : Energie d'activation.

R : Constante universelle =8.32 J/mol.K.

T : Température en kelvin.

Pour le calcul de l'énergie(E_a) nous avons représenté $\ln K_2=f(1/T)$, les constantes de vitesse en fonction de la température ainsi que E_a sont données dans le tableau (III-b-4)

Tableau (III-b -4) : Valeurs expérimentales de k_2 , E_a pour la phase Zn –Al-cal de rapport molaire égale à 2.

	K_2 (g/mmol.min)			E_a (Kj/mol)
	288 K	308 K	328 K	
L-Tyr-Zn-Al-cal	0.031	0.01	0.6	58
L-Phe-Zn-Al-cal	0.109	0.16	0.24	17.2

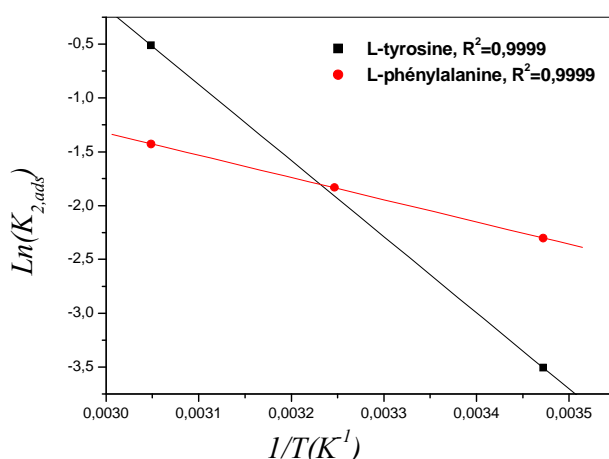


Figure .III-b -19 : Détermination graphique de l'énergie d'activation E_a

La figure (III- b -19) représente les droites avec lesquelles on peut calculer la valeur de (E_a) pour la phase Zn-Al-CO₃

III-b-9-3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les modèles qui ont été utilisés sont : le modèle de *Langmuir*, le modèle de *Freundlich* et le modèle de *DRK* pour le Fit linéaire, alors que pour le Fit non linéaire nous avons appliqué le modèle de *Sips*, le modèle de *Langmuir- Freundlich* et le modèle *Redlich-Peterson*. [22 ,23 ,24 ,25 ,26]. Les résultats sont représentés sur la figure (III-b-19) et les tableaux (III-b-5, et III-b-6).

Nous constatons que les meilleurs modèles pour cette étude sont les modèles de DRK [$0.95 \leq R^2 \leq 0.963$] dans le cas du fit linéaire, et le modèle de Langmuir-Freundlich [$0.972 \leq R^2 \leq 0.956$] dans le cas du fit non linéaire.

Dans le modèle de DRK, les énergies d'adsorption E (kJ/mol) sont comprises entre 0.3 et 0.6 KJ/mole. Ceci montre que l'adsorption se fait par un processus physique car l'énergie E est inférieure à 10 kJ/mole.

En ce qui concerne le modèle de Langmuir-Freundlich qui a été introduit pour expliquer l'hétérogénéité des sites d'adsorption, montre que les quantités adsorbées sont très proches des valeurs théoriques; ces valeurs varient de 1.8 mmol/g à 2.1 mmol/g avec des constantes d'adsorption de l'ordre de 4.4 à 1.3, et de 1.2 à 2.7 respectivement pour les deux acides aminés (L-Tyr et L-Phe). Les coefficients de corrélation sont compris entre 0.956 et 0.972.

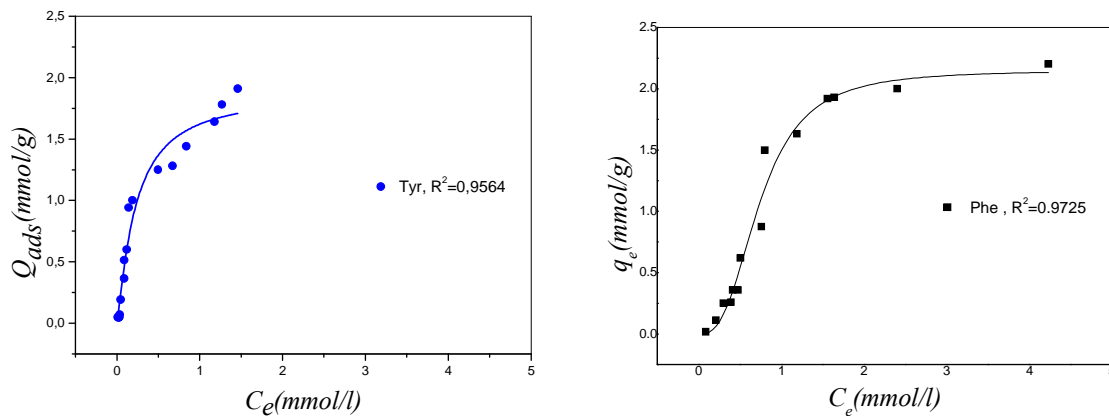


Figure .III-b-20 : Transformation non linéaire de l'isotherme de Langmuir - Freundlich pour la phase Zn-Al-cal à $t=3h$, $T=25^\circ C$, $m=40mg$, $V=50ml$, $pH=6$.

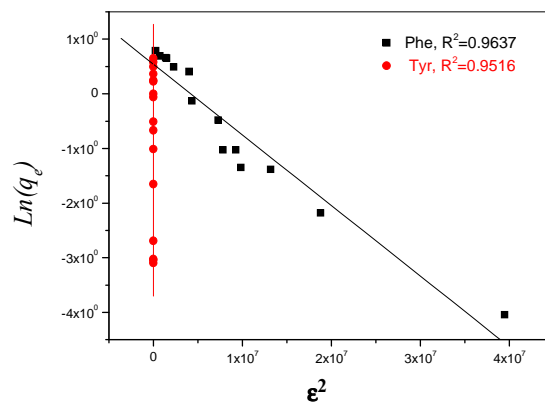


Figure. III-b-21 : Transformation linéaire de l'isotherme de DRK pour la phase Zn-Al-cal à $t=3h$, $T=25^\circ C$, $m=40mg$, $V=50ml$, $pH=6$.

Conclusion

Après étude de la modélisation, nous avons trouvé que le mécanisme d'intercalation est mieux décrit par le modèle de pseudo – second ordre ($0.991 \leq R^2 \leq 0.999$) en dynamique d'adsorption. Pour les études d'équilibre, nous avons constaté que le modèle le plus approprié est le modèle de Langmuir-Freundlich, qui est décrit pour les surfaces hétérogènes ($0.972 \leq R^2 \leq 0.956$).

La diffusion intraparticule n'est pas l'étape limitante en ce qui concerne l'intercalation des acides aminés.

Les références bibliographiques concernant la cinétique et l'isotherme d'équilibre sont pratiquement inexistantes.

Dans la partie suivante, nous détaillons la partie libération des acides aminés intercalés dans les LDHs en confrontant nos résultats avec ceux de la bibliographie.

III-b -10. Acides aminés –Zn-Al LDHs : cinétique et mécanisme de libération

Introduction

Les synthèses à libération des médicaments ont fait l'objet d'intéressées recherches ces dernières années. Le but de ces recherches en génie pharmaceutique est focalisé sur la réduction des effets secondaires des biomolécules et la mise au point d'un système hybride d'intercalation – désintercalation.

De nos jours, divers polymères synthétiques ont été intensivement étudiés et mis au point à l'échelle industrielle comme support à libération des médicaments. Cette recherche a été rendue fructueuse grâce aux propriétés de biocompatibilité, de biodegradabilité et de conservation des médicaments. Cependant les polymères comme le poly lactide (PLA), les poly lactide –CO-glycolide (PLGA) qui ont été utilisés comme hôte d'encapsulation des médicaments ont montrés quelques inconvénients résultant de leur nature hydrophobe . En effet, l'intercalation de médicaments hydrophiles avec des supports de polymères hydrophobes se manifeste par une mauvaise biocompatibilité. En outre, à cause de l'hydrolyse des polymères en monomères d'acide lactique et glycolique, une dégradation indésirable des médicaments a été constatée.

Pour y remédier à ces problèmes, de nouveaux systèmes à libération pour des médicament hydrophile sont nécessaires et à rechercher.

Ainsi , les nano composites organique- inorganique ont fait l'objet d'une grande importance ces dernières années en physico – chimie des matériaux[27] .

Récemment, beaucoup d'efforts a été consacré aux minéraux argileux dans les applications pharmaceutiques parmi ces minéraux : les smectites, les polygorskite , les kaolin et le talc . Ils sont souvent employés comme ingrédients actifs ou excipients dans les formulations pharmaceutiques à cause de leur capacité d'adsorption, leur surface spécifique, leur inertie chimique et leur toxicité faible ou nulle [3].

En particulier, les smectites ont montré de bonnes propriétés comme support pour l'intercalation et la libération des médicaments à cause de leur capacité à intercaler de larges molécules dans l'espace lamellaire des couches alumino silicates et leur désintercalation par échange d'ion. IL a été démontré que l'espace interlamellaire des smectites pourra être exploité pour des biomolécules neutres via des interactions ion –dipôle et molécules cationiques ou biofonctionnelle via un mécanisme d'échange d'ion.

Ces dernières années, les LDHs ont vu beaucoup d'application concernant l'utilisation de ces matériaux comme systèmes de libération des médicaments. Ces nouveaux matériaux ont montré un grand potentiel comme espace hôte de libération dans le domaine pharmaceutique. Dans ce domaine, quelques LDHs ont été synthétisés et étudiés. Les avantages et les inconvénients de ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs publications [16.28].

Les composés de type hydrotalcites sont connus comme des matériaux biocompatible et possédant des applications pharmaceutiques comme antiacides. En outre des molécules médicamenteuses anioniques ont été intercalées dans diverses LDHs dans le but d'étudier ces composés d'intercalation comme matériaux pour le stockage, le transport, et le contrôle précis de la libération des médicaments.

La plupart des études ont porté sur les LDHs de type Mg- Al ; bien que Li Al et Ca Al ont été aussi utilisés pour l'intercalation –désintercalation des médicaments et l'étude de leur libération contrôlée . Récemment, il a été reporté l'étude de l'intercalation de salicylate dans les hydrotalcites Zn-Al. Les anions organiques (DNA), les acides aminés, les pesticides et les médicaments ont été aussi étudiés. Les systèmes hybrides LDH organiques inorganiques contenant des molécules médicamenteuses ont montré des propriétés physico – chimiques importantes telles que les propriétés de dissolution, de stabilité thermique et de contrôle de la vitesse de libération. Une fois encapsulé, les médicaments peuvent être libérés avec une vitesse dépendante du pH du milieu.

III-b -10-1. Études cinétiques de la libération des acides aminés à partir des nanohybrides LDH- Acides aminés

La libération des acides aminés intercalés dans l'espace interfoliaire des hybrides est souvent accomplie par échange d'ion. En général, il a été reporté que l'étape limitante de la vitesse de l'échange d'ion pour les minéraux argileux et les sols, est l'interdiffusion des contre ions [29]. Cependant, la désintercalation des biomolécules des nanohybrides peut être limitée par :

1. La diffusion à travers la couche limite entourant l'adsorbant argileux (film diffusion)
2. Diffusion intraparticule
3. Réaction d'échange chimique.

Protocole expérimental

On prépare des échantillons de Zn –Al intercalés par la *L-tyrosine* et la *L-phénylalanine* par la méthode de reconstruction. On place ces échantillons de mêmes masses (40mg) dans des erlenmeyers, auxquels nous ajoutons 50 ml d'eau distillée.

Les erlenmeyers ont été ensuite fermés, placés sur les agitateurs magnétiques, réglé à la température voulue ($37 \pm 2 \text{ C}^\circ$, température du corps humain) et agité à une vitesse égale à 300(tr/min) pendant un certain temps de contact.

Les mélanges ont été enfin centrifugés, et les surnageants ont été analysés dans les mêmes conditions par spectroscopie *UV Visible* à la longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 275\text{nm}$ pour la *L-tyrosine*) et ($\lambda_{\text{max}} = 256\text{nm}$ pour la *L-phénylalanine*)

En même temps, nous préparons des mélanges mixtes par voie physique d'échantillons Zn –Al-L- Tyr et Zn-Al-L-Phe, dans le but de comparer les vitesses de libération des acides aminés intercalés par reconstruction des phases LDHs et mélangés mécaniquement avec les LDHs. Cette étude a été faite pour les pH, 4 et 7, qui sont les pH des milieux gastrique et intestinale.

Les résultats de l'analyse après libération des acides aminés sont reportés sur les figures (III-b-22) (III-b-23). Nous avons représenté graphiquement les quantités dérobées en fonction du temps selon les expressions suivantes :

$$q_{\text{désorbée}} = C_e * V / m \quad \text{et} \quad R\% = \frac{C_e}{C_0} . 100$$

Les quantités des acides aminés la *tyrosine* et de la *phénylalanine* intercalées par reconstruction ont été estimée à 1.8 mmol/g, 2.20 mmol/g respectivement.

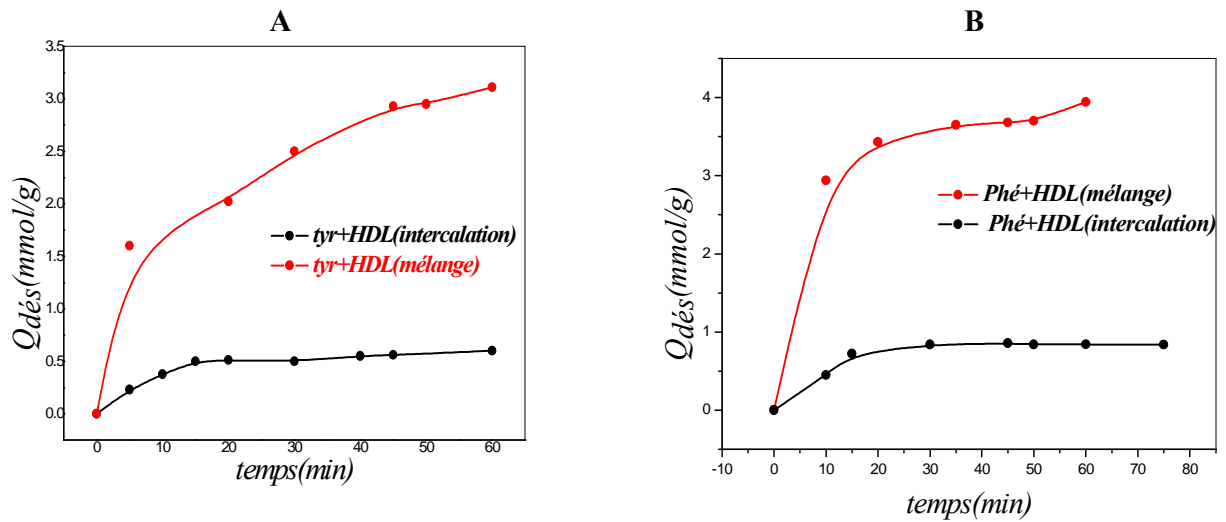


Figure. III-b -22:cinétique de désorption de la -A) L-tyrosine, B')L-phénylalanine sur Zn-Al-CO₃ à pH =4 , T=37°C, m=40mg,v=300tr/min.

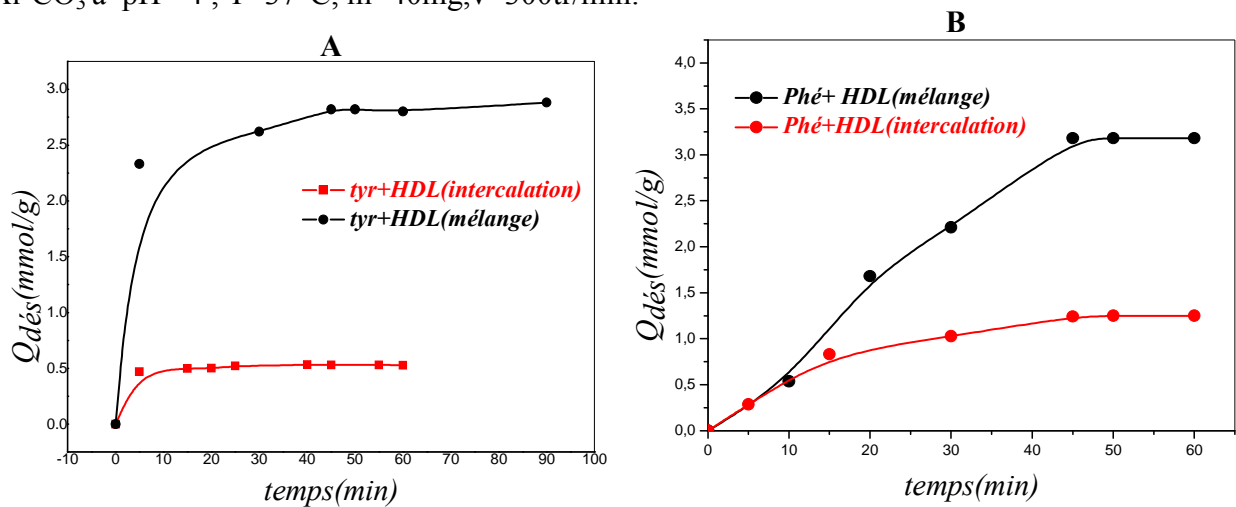


Figure. III-b -23:cinétique de désorption de la -A) l-tyrosine, B) L-phénylalanine sur Zn-Al-CO₃ à pH =7, T=37°C, m=40mg, v=300tr/min.

Après analyse des courbes, nous remarquons en premier lieu que les vitesses de libération des acides aminés des mélanges physiques sont plus élevées que les mélanges obtenus par reconstruction. En effet, les quantités désorbées en mélange physiques sont respectivement

pour les pH 4 et 7 et pour 10 min de contact : 1.5 et 2.5 mmol/g (L- tyrosine) et 3 et 0.5 mmol/g (L-phénylalanine) .

Les quantités désorbées de la L-tyrosine et la L-phénylalanine intercalées par reconstruction sont respectivement pour un temps de 15min, 0.50 mmol/g et 0.72 mmol/g pour un pH= 4, Alors que pour un pH neutre, les quantités désorbées sont respectivement 0.35 et 0.83 mmol/g pour la L-tyrosine et la L-phénylalanine.

Pour un temps de contact de 60min, nous observons des quantités désintercalées de l'ordre de 0.60 mmol/g et 0.5 mmol/g respectivement pour les pH 4 et 7 pour la L-tyrosine et 0.8 mmol/g 1.3 mmol/g pour la L-phénylalanine.

Nous savons qu'à pH acide, la fonction $-COOH$ ne peut pas être ionisée par contre l'ionisation de la fonction $-NH_2$ est favorisée ($pK_b=9,1$) d'où une protonation de l'acide aminé qui induit une répulsion électrostatique entre les couches d'argiles et les acides aminés impliquant rapidement la désintercalation de l'acide dans la solution [16].

Dans ce domaine de pH, nous constatons que le pH final après l'équilibre croit. Cette augmentation de pH_e est due probablement à la destruction des feuillets des argiles par l'effet de l'acide. Dans le domaine intermédiaire qui est proche du point isoélectrique nous constatons une réduction de la vitesse de libération de l'acide aminé [16, 22, 28].

III-b-10-2. Modélisation mathématique des profils de libération

Quatre modèles de cinétique qui expliquent la libération des biomolécules des hybrides ont été utilisés : Premier ordre, équation d'Elovich, diffusion parabolique et la fonction power. Le modèle du premier ordre a été décrit pour la diffusion à travers le minéral argileux par la réaction d'adsorption –désorption du potassium K. Cependant, il a été montré qu'il est improbable que la réaction chimique soit la vitesse limitante à cause de l'échange de cation qui est souvent très rapide. L'équation d'Elovich est l'une des expressions de diffusion pour les réactions chimiques lentes. Le modèle de la diffusion parabolique pourrait expliquer la limitation de la diffusion intraparticule. La fonction power a été utilisée pour décrire le mécanisme d'échange du potassium des sols.

Les quatre modèles de cinétique sont: [29]

- | | |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| 1. Premier ordre | $\log_{10} (1-K_t / K_{eq}) = k' t$ |
| 2. Equation d'Elovich | $K_t = a + b \ln t$ |
| 3. Diffusion parabolique | $K_t / K_{eq} = R t^{1/2} + \text{constant}$ |
| 4. fonction Power | $\ln K_t = \ln a + b \ln t$ |

Ou:

K_t est la quantité totale des biomolécules libérée de l'hybride à l'instant t .

K_{eq} est la quantité totale des biomolécules libérées à l'équilibre.

k' est le coefficient de vitesse apparente d'adsorption défini comme $Kk_{eq}/2.303$;

R est la constante de diffusion.

a et b sont des constantes. Pour la fonction power a et b représentent la vitesse initiale et la constante de vitesse de la réaction, respectivement.

Le fitting des données de ces quatre modèles mathématiques a été évalué par la méthode des moindres carrés : Dans cette étude, nous considérons les meilleurs fits ou $0.95 \leq R^2 \leq 0.99$

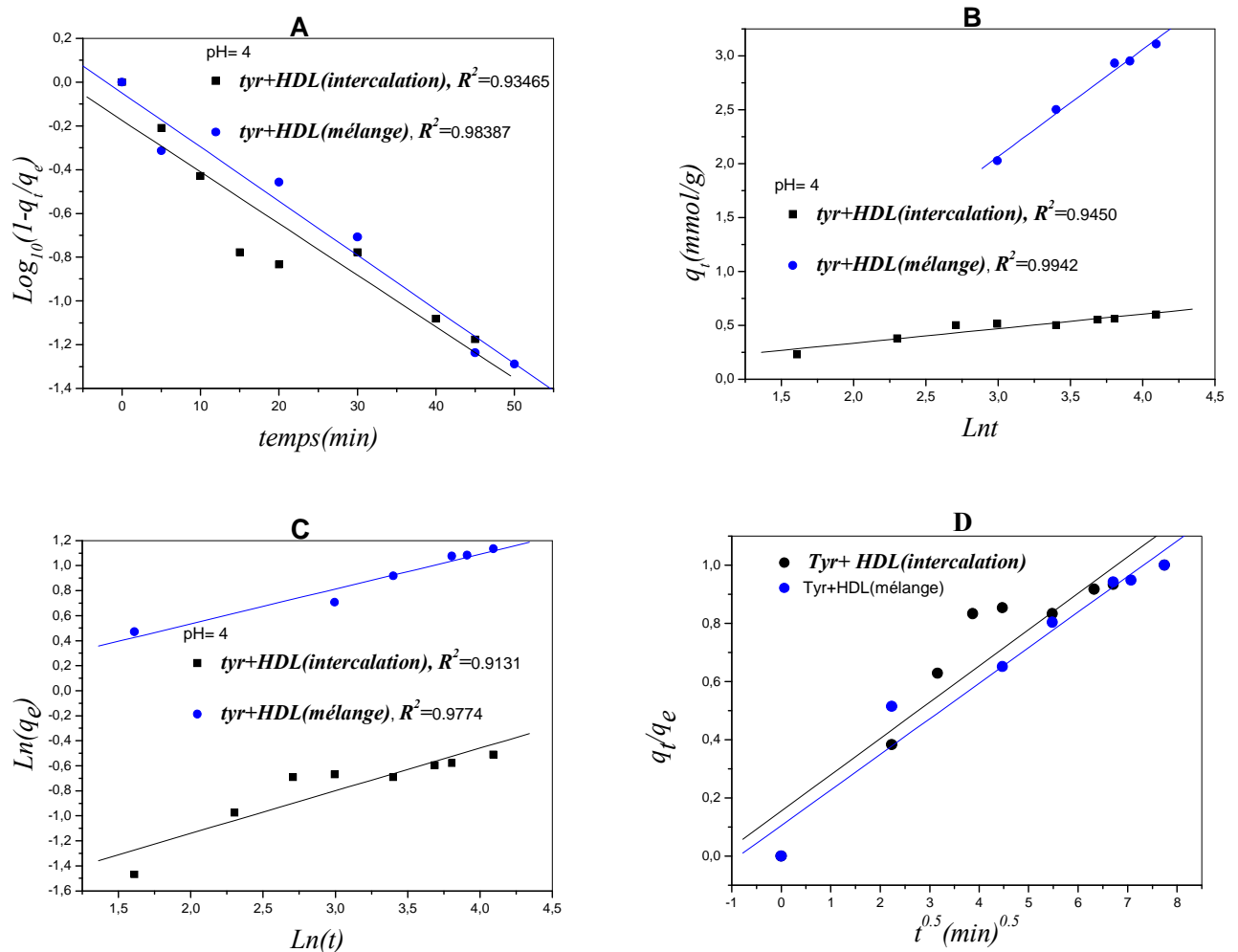


Figure.III-b-24 : Cinétiques de désintercalation de la L-tyrosine pour un pH= 4 ,A) Pseudo premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power D) Diffusion parabolique.

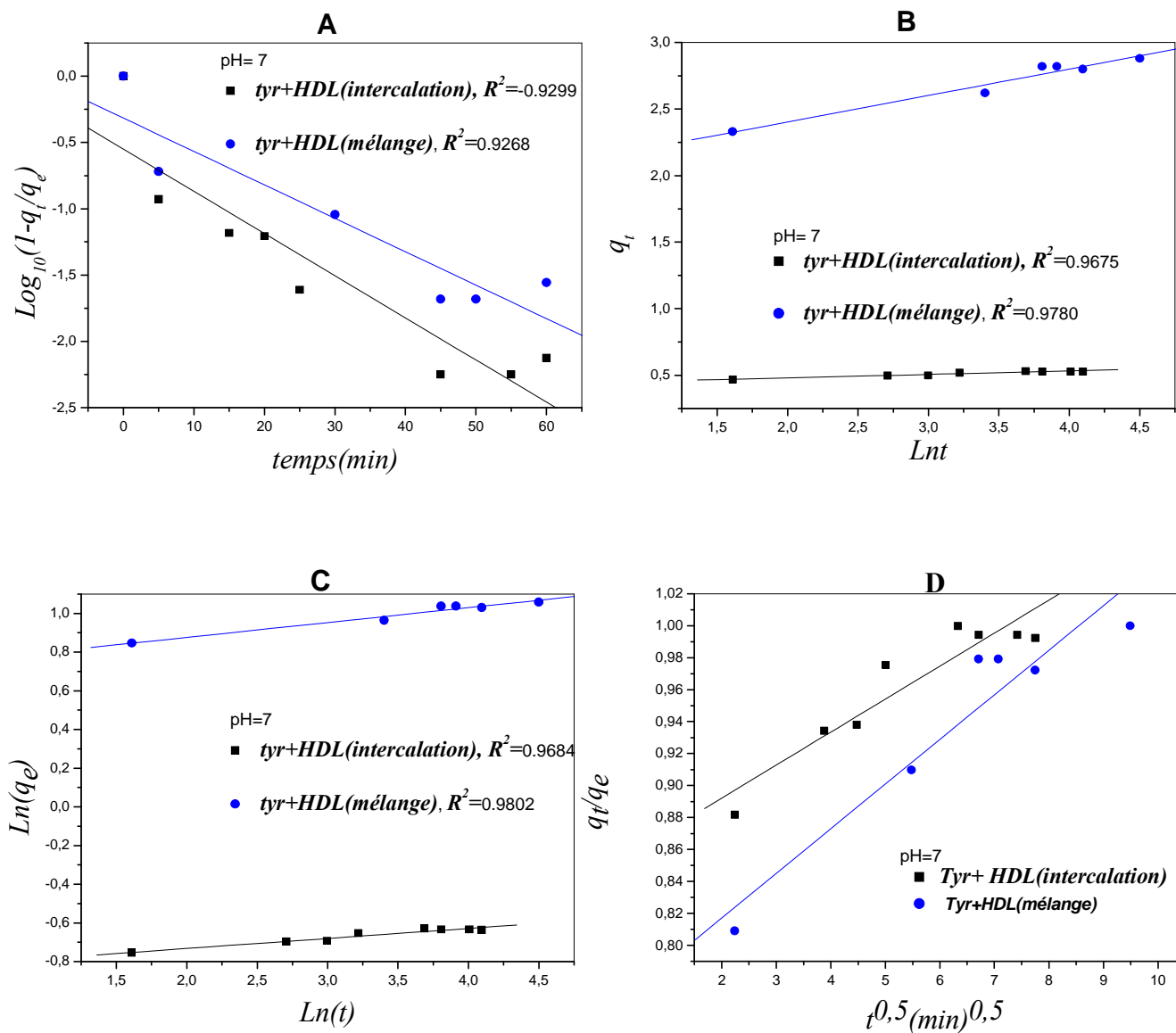


Figure.III-b-25 : Cinétiques de désintercalation de la L-tyrosine pour un pH= 7 , A) Pseudo premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power D) Diffusion parabolique.

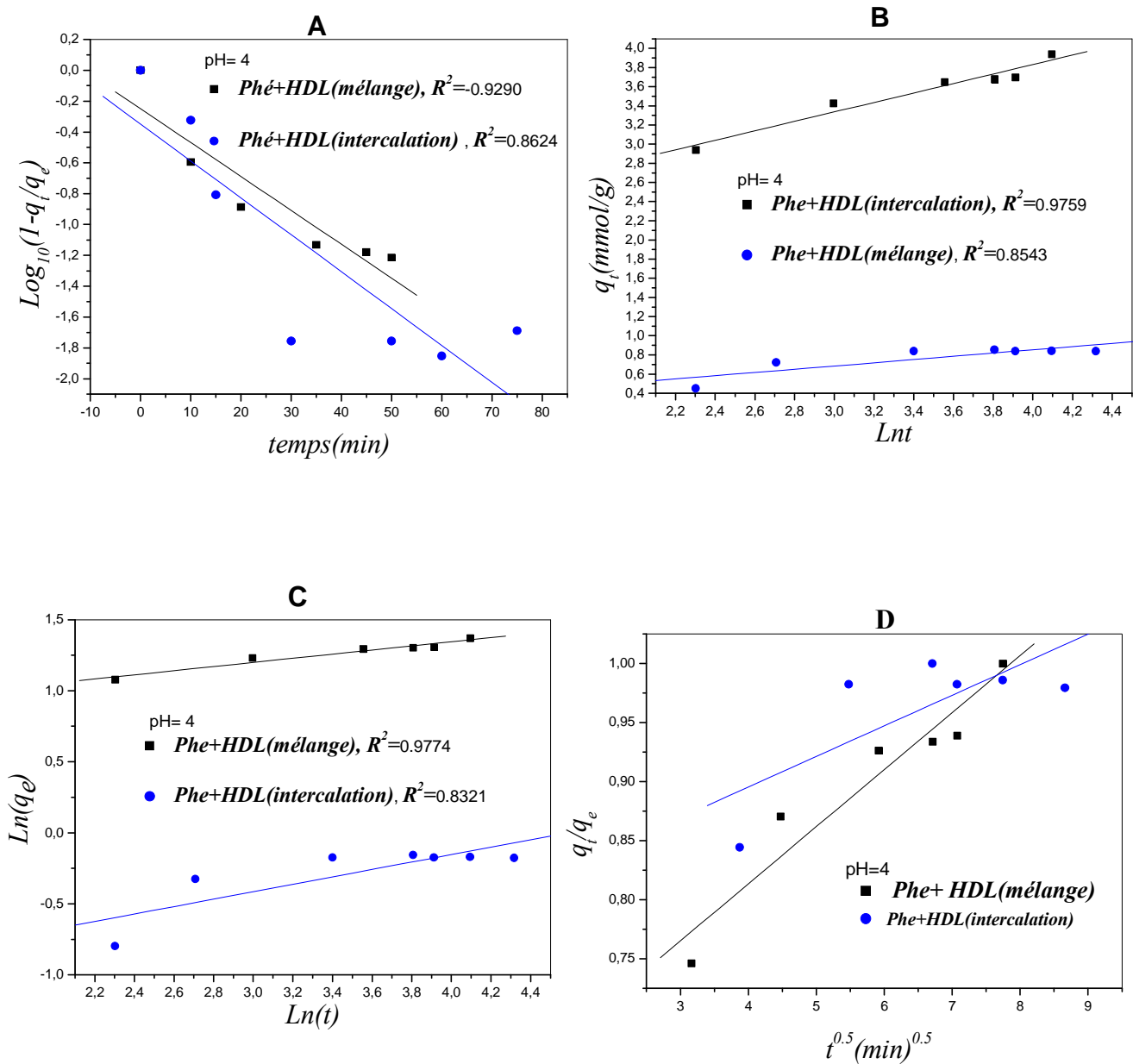


Figure.III-b-26 : Cinétiques de désintercalation de la L-phénylalanine pour un pH= 4, A) Pseudo-premier -ordre , B)Modèle d'Elovich , C) fonction power, D) Diffusion parabolique.

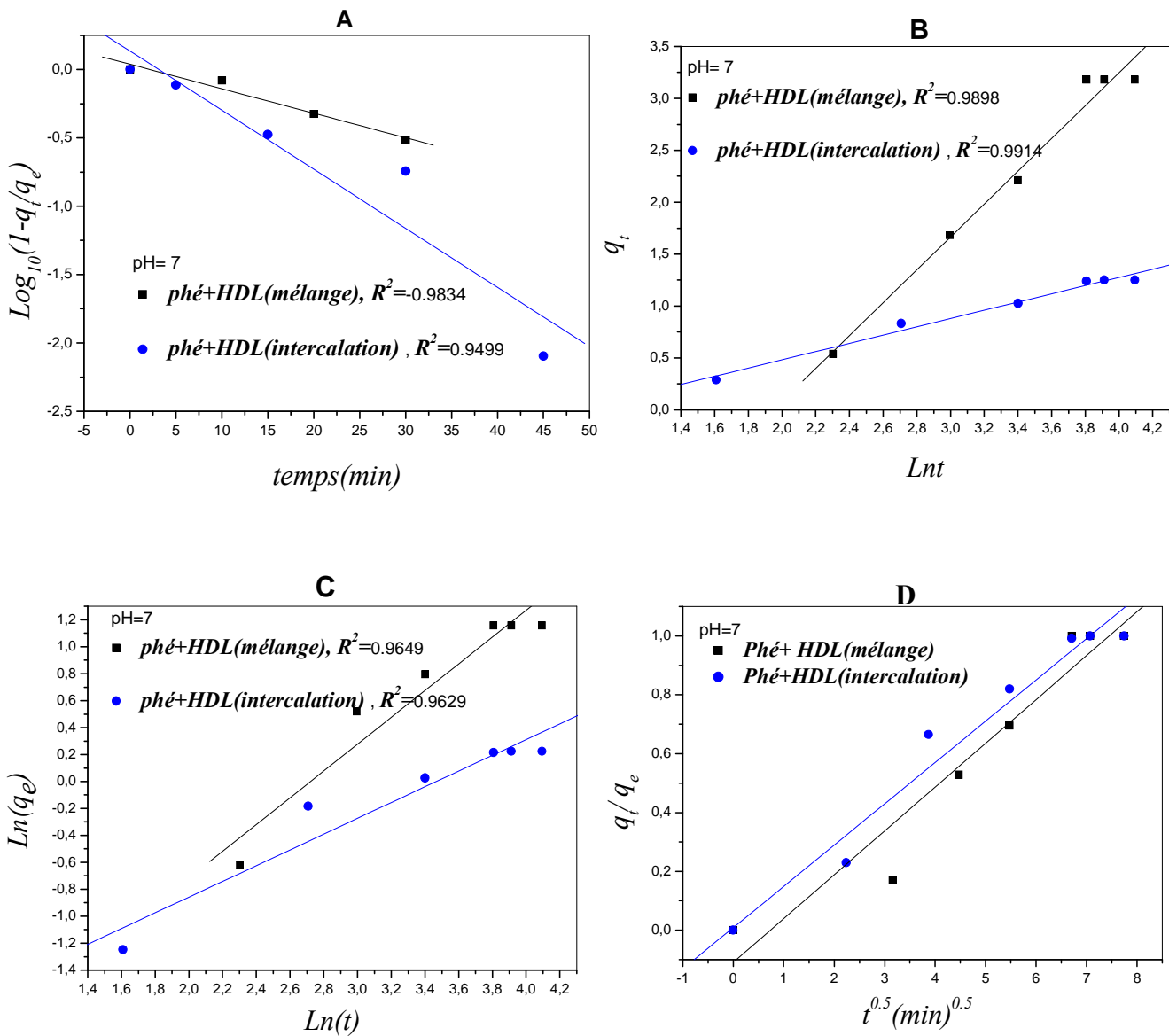


Figure.III-b-27: Cinétiques de désintercalation de la L-phénylalanine pour un pH= 7 , A) Pseudo-premier -ordre, B) Modèle d'Elovich, C) fonction power, D) Diffusion parabolique.

Dans le tableau (III-b-7), nous avons représenté les résultats de la modélisation cinétique concernant la libération des acides aminés intercalés et mélangés physiquement avec les LDHs Zn –Al en fonction du pH du milieu.

Nous constatons d'après les résultats du tableau que le meilleur modèle est le modèle d'Elovich pour la libération des acides aminés intercalés où les coefficients de corrélation R^2 sont compris entre 0.95 et 0.99.

Plusieurs investigations ont rapportées que la libération à partir des argiles est gouvernée par un mécanisme de diffusion, qui pourrait décrire l'équation du premier ordre [29]. Cependant, l'équation d'Elovich a été utilisée pour expliquer l'adsorption et la désorption des cations dans les sols. En effet, nos résultats expérimentaux sont bien expliqués par le modèle d'Elovich où R^2 est très élevée. Dans ce modèle, le mécanisme de la libération est exprimé par un processus de diffusion hétérogène. Afin de confirmer ce mécanisme nous avons appliqué le modèle hétérogène de AHARONI et SPARKS, qui est souvent appliqué aux processus de la diffusion hétérogène. Sur la figure III-b- 28 nous avons représenté

$\frac{q_t}{q_\infty} = f(\ln t)$. Nous remarquons que R^2 est ≥ 0.90

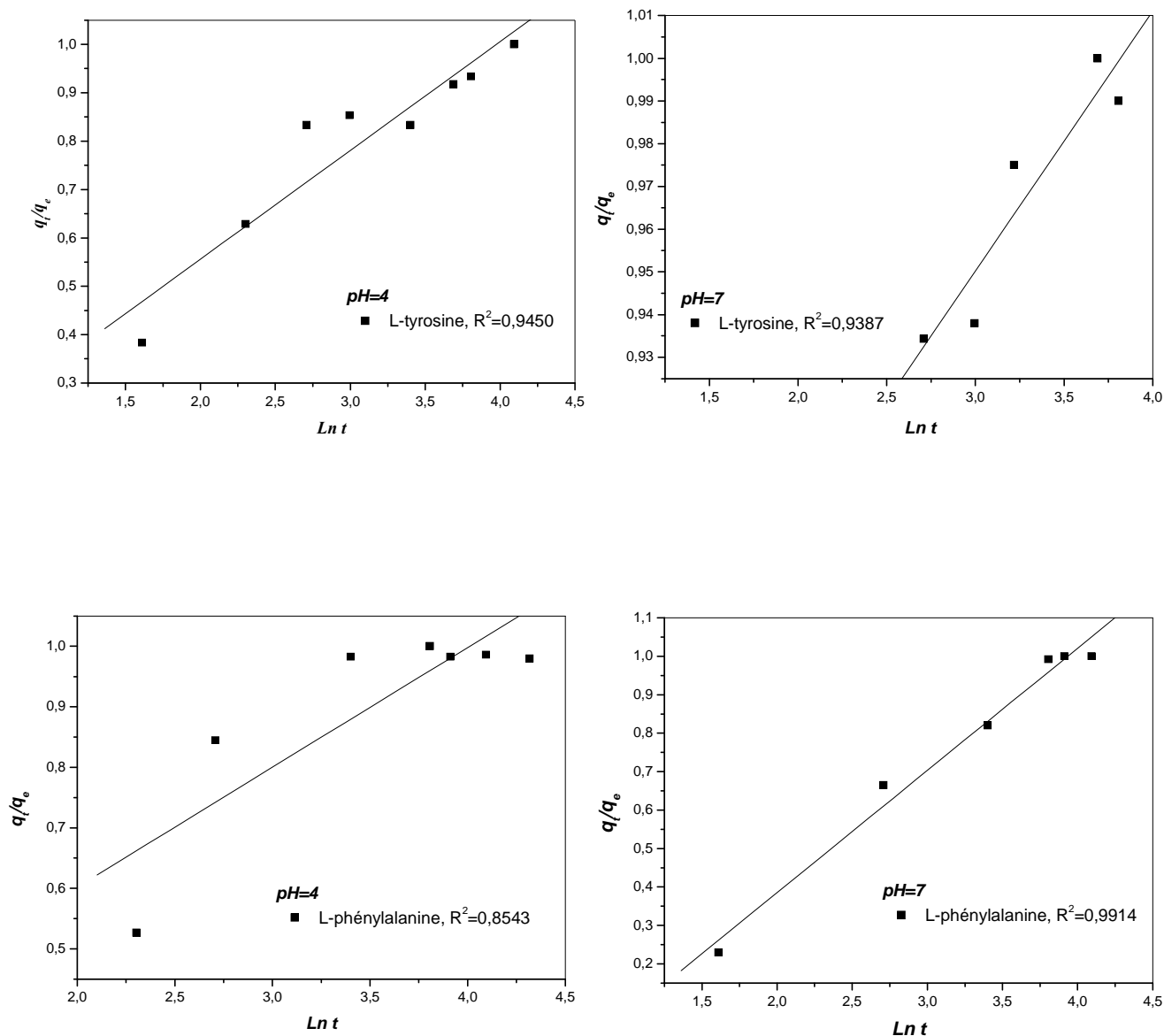


Figure.III-b-28: Le modèle hétérogène de AHARONI et SPARKS, pour un pH =4 et 7 de la L-tyrosine et la L-phénylalanine .

Références bibliographiques du chapitre III (a et b)

- [1] Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance, *Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays*. *Env. Tech.*22 (2001) 1447-1457.
- [2] Y.W.You, G. F. Vance, H.T.Zhao, *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides*. *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 13–25.
- [3] Chunxia Liu , Wanguo Hou , Lifang Li , Yan Li , Shaogjie Liu , *Synthesis and characterisation of 5- fluorocytosine intercalated Zn –Al layered double hydroxide*. *Journal of solid state chemistry* 181 (2008) 1792-1797.
- [4] FengYang , Bo Yu Xie , Jing Zhi Sun ,Mang Wang , *Preparation and suitability of Zn-Al Layered double hydroxide film directly grown on highly porous anodic alumina oxide template*. *Materials letters* 62(2008)1302-1304.
- [5] NASSIMA LAMI, *Thèse de magister, Synthèse et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires MgX-Al-CO₃ : Intercalation de la L-tyrosine par reconstruction* (2008).
- [6] R.Rojas, Delgado,C.P. Dpauli,C.Barriga carrasco,M.J.Avena, *Influence of M^{II}/M^{III} ration surface-charging behavior of Zn-Al Layerddouble hydroxides* .*Applied clay science* 40(2008)27-37
- [7] F. Prinetto , G. Ghiotti, P. Graffin, D.Tichit, *Microporous & mésoporous* *Materials*39(2000)229-247
- [8] F.Rouquerol, L.Luciana, P.Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, *Texturedes matériaux pulvérulents ou poreux*. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation* P1050.
- [9] C.C. Wang, L.C.Jjuang, T.C. Hsu, C.K.Lee &FC.Hang,*Adsorption of basic dyes onto montmorillonite* .*J.Coll & Science interface* 273 (2004) 80-86.
- [10] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi , D. Shoro, M. Honda , K. Takaki, *Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg–Al mixed oxide*. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 92–104.
- [11] M.K. Purkait, A. Maiti , S. DasGupta, S. De, *Removal of congo red using activated carbon and its regeneration*. *J. Hazard. Mater.* (2006).
- [12] Y.W.You, G. F. Vance, H.T.Zhao, *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides*. *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 13–25.

- [13] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuchioka, *Intercalation of amino acids and peptides into Mg- Al layered double hydroxide by reconstruction method*. Inter. J. Pharm. 296 (2004) 469- 478.
- [14] Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance, *Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide*. Appl. Clay Sci. 21 (2002) 217–226.
- [15] M. Wei, Q.Yuan, Evans, D.G., Wang, Z.Q., Duan, X, *Layered solids as a “molecular container” for pharmaceutical agents: L-tyrosine-intercalated layered double hydroxides*. J. Mater. Chem. 15 (2005) 1197–1203.
- [16] Shu-Ping Li, *The dynamic process in the formation of Tyr/LDH nanohybrids*. J.coll & surf. 290 (2006) 56-61.
- [17] J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valin, *Studies of the intercalation and “in vitro” liberation of amino acids in magnesium aluminium layered double hydroxides*. Mol. Cryst. 390 (2003) 79-89.
- [18] A. F udala , I.Palinko, I. Kiricsi , *Amino acids , precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials* .J of molecular structure 482-483(1999) 33-37.
- [19] A. Fudala, I.Palinko, and I. Kiricsi, *Preparation and characterization of hybrid-Inorganique Composite Materials using the amphoteric Property of Amino Acids: Amino acid Intercalated Layered Double Hydroxides and montmorillonite* . Inorg ;Chem.1999, 38, 3453, 4658.
- [20] B. H. Hameed, *Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [21] J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu, *Analysis of adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber*. J. Hazardous materials 144 (2007) 200-207.
- [22] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, *Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (2) (1966) 212–223.
- [23] S. Goswami, U. C. Ghosh, *Studies and adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide*. J. Water Research 31 (2005) 597-602.

- [24] R. S. Juang, S. H. Lin, K. H. Tsao, *Mechanism of sorption of phenol from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite*. J. Coll and Interface Sci 254 (2002) 234-241.
- [25] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, *The removal of uranium (VI) from aqueous solution onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations*. J. Coll and Interface Sci 296(2006) 434-441.
- [26] L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, Z. Zhoua, *Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies*. Water Research 41 (2007) 1534– 1542.
- [27] : C.Reibeiro , G.G.C.Arizaga, F.Wypych, M.R. Sierakowski, *Nanocomposites coated with xyloglucan for drug delivery : In vitro studies* , International journal of pharmaceutics 367(2009)204-210.
- [28] : J. H. Choy, S. Y. Kwak, Y.J.Jeong, J.S. Park, *Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors*. Angew Chem., Int. Ed. Engl. 39 (2000)4041-4045;
- [29] : H. Jung , H.Mi Kim ,Y. Bin Choy, S.Ju Hawang, *Itraconazole- Laponite : Kinetics and mechanisme of drug release* . Applied Clay Science 6(2007).

Conclusion générale

Le travail que nous venons de présenter dans ce présent mémoire avait comme objectif la maîtrise de la méthodologie de synthèse et la recherche de nouveaux matériaux hybrides organiques inorganiques dont les matériaux hôtes sont les hydroxydes doubles lamellaires (*HDL*). Cette étude a été réalisée au laboratoire de génies des procédés chimiques (*LGPC*), ayant pour objectif principal le mode de préparation et l'application des (*HDL*) dans l'intercalation des biomolécules. La *L-tyrosine* et la *L-phénylalanine* étant les biomolécules qui ont été étudiées dans ce travail.

Le matériau hôte (*HDL*) a été préparé par coprécipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. L' (*HDL*) synthétisé est de type *Zn-Al-CO₃* dont le rapport molaire a été fixé à 2. L'intercalation de (*HDL*) par la *L-tyrosine* et la *L-phénylalanine* a été suivie par adsorption par la méthode de reconstruction.

L' (*HDL*) obtenu a été caractérisé par différentes techniques (*DRX*, *IRTR*, et *BET*). Les résultats de différentes caractérisations montrent que le *Zn-Al-CO₃* synthétisé appartient à la famille des hydrotalcites. Les principaux résultats acquis au cours de ce travail se résument comme suit :

Par diffraction des rayons *X*, La distance interlamellaires d_{003} obtenue est 7.46 \AA pour la phase *Zn-Al-CO₃*. Après calcination de ce matériau à $500^\circ\text{C} / 4\text{h}$, nous avons observé dans le spectre *DRX* l'apparition de raies caractéristiques des oxydes de métaux (*ZnO*, *ZnAl₂O₄*).

Les analyses texturales par adsorption de *N₂* montrent une surface spécifique très importante après calcination de l' (*HDL*). En effet, les aires spécifiques varient de 53.2 à $78.8 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la phases *Zn-Al-CO₃* de rapport molaire 2 avant et après calcination,. Ceci montre que le traitement thermique favorise l'augmentation des aires spécifiques. Après dépouillement des résultats par les méthodes *t-plot* et *BJH*, nous avons constaté que les surfaces sont constituées principalement de mésopores.

Par spectroscopie infrarouge, on a mis en évidence les bandes de vibration caractérisant l'espace interlamellaire, les anions compensateurs et les feuillettes de la brucite. Après calcination, nous avons observé la disparition et l'apparition de certaines bandes conforme à la bibliographie.

L'intercalation de la *tyrosine* et la L-phénylalanine par la méthode de reconstruction a été suivie en fonctions des facteurs physico-chimiques tels que : la concentration initiale C_0 , le *pH* et la masse. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'intercalation de la *tyrosine* et la L-phénylalanine.

Différents modèles mathématiques tels que (*Langmuir, Freundlich, DRK, pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, Elovitch et la diffusion intra particule*) ont été appliqués. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- Le point isoélectrique de l' (*HDL*) qui exprime l'électroneutralité est proche de 8.8
- Le *pH* le plus favorable pour les mesures d'adsorption avoisine la valeur de 6
- Le temps d'équilibre a été estimé à 3 heures dont la capacité d'intercalation la plus élevée de l'ordre de 1.8 mmol/g a été trouvée pour la concentration 2.7 (mmol/l) pour la -L-tyrosine et 2.20 (mmol/g) pour une concentration égale à 4 (mmol/l) pour la L-phénylalanine. Des valeurs qui sont proches de la CEC de l'HDL (2-5 mmol/g)
- La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir- Freundlich est le modèle le plus plausible pour décrire l'isotherme. Le modèle de Langmuir – Freundlich a été introduit pour expliquer l'hétérogénéité des sites d'adsorption, les valeurs des quantités adsorbées varient de 1.8 mmol/g à 2.1 mmol/g avec des constantes d'adsorption de l'ordre de 4.4 à 1.3 et de 1.2 à 2.7 respectivement pour la L-tyrosine et la L-phénylalanine.
- Les mesures des diffractions des rayons X montrent bien l'intercalation des acides aminés car l'espace interlamellaire augmente. Nous passons de 7.5 Å à 17.5 et 15.9 Å respectivement pour HDL -L-tyr et HDL -L-Phe.
- La modélisation de la cinétique a montré que le modèle de pseudo second ordre (*Fit linéaire*) est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption de La L- tyrosine et la L-phénylalanine sur l' (*HDL*). Dans ce modèle, les coefficients de corrélation sont proches de 0.99.

- Le processus de la désintercalation a été suivi en fonction du pH et à température contrôlée $37^{\circ}C$ proche de la température du corps humain. Ces pH sont les pH du milieu gastrique et intestinal.

Les modèles qui ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la libération des acides aminés sont les suivantes : modèle de pseudo- premier ordre, modèle d'Elovich, modèle de diffusion parabolique et le modèle de la fonction Power. Le meilleur model dont le coefficient de corrélation $R^2 \geq 0.95$, qui décrit mieux nos résultats expérimentaux de libération des acides aminés et le model d'Elovich qui est gouverné par le processus de la diffusion.

De cette étude, nous pouvons conclure que les LDHs peuvent être utilisés comme système hôte d'encapsulation et de libération des biomolécules. Ils seraient plus importantes d'essayer de synthétiser d'autre matrices en faisant varier la nature des cations bivalents et trivalents, le rapport molaire de ces derniers et la méthode d'intercalation.

Résumé :

L'application des argiles dans la médecine et la pharmacie a connu un regain d'intérêt du fait de leurs propriétés d'intercalation originales et leur surface importante.

Notre présent travail a pour objectif principale le mode de préparation et l'application des argiles anioniques dans l'adsorption des molécules biologiques. L'influence des différents paramètres tels que le pH, la concentration initiale, la masse, et le temps de contact ont été étudiés pour effectuer ce travail.

Les molécules qui ont été étudiées dans ce travail sont la L-tyrosine et la L-phénylalanine. Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser, à partir des sels métalliques (trivalent et divalents), Zn - Al-CO₃. Ce solide a été caractérisé par différentes techniques (DRX, IRTR, BET, UV visible). Les résultats obtenus montrent que l'argile anionique appartient à la famille de l'hydrotalcite. L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement que la surface est élevée. Nous avons suivi par IR la bande CO₃²⁻ après adsorption des ions L-tyrosine et l-phénylalanine, nous avons remarqué que cette bande diminue en fonction de la concentration des ions L-tyrosine, et l-phénylalanine ceci montre l'intercalation et l'adsorption de ces derniers dans l'espace interlamellaire.

Mots clés : acides aminés, L-tyrosine, l-phénylalanine, hydroxyde double lamellaire (LDH), intercalation, adsorption

Resume:

The application of clays in medicine and pharmacy has been a renewed interest because of their properties and their intercalation original surface area. Our present work was the main objective the method of preparation and application of cationic and anionic clays in the adsorption of biological molecules. The influence of various parameters such as pH, initial concentration, mass, and the contact time was studied in this work to improve it, and we have studied the L-tyrosine and L-phenylalanine. We have shown that it is possible to synthesize, from the metal salts (divalent and trivalent), Zn-Al-CO₃. This solid was characterized by different techniques (XRD, IRTR, BET, and UV-visible). The results show that the anionic clay is a family of the hydrotalcite. The textural analysis by the BET method allowed us to confirm really elevated surfaces. We followed by the IR band after adsorption CO₃²⁻-ion L-tyrosine and l-phenylalanine, we noticed that this band decreases with the concentration of ions L-tyrosine and phenylalanine.

Keywords: amino acids, L-tyrosine, l-phenylalanine, lamellar double hydroxide (LDH), intercalation, adsorption .

ملخص:

تطبيق الطين في مجال الطب والصيدلة قد وجد الاهتمام لما لها من خصائص وإحكام مساحتها الأصلية. وكان الهدف الرئيسي هو طريقة إعداد الطين الأيوني .

الاحمضاض الامينية المستعملة لهذه الدراسة هو L- tyrosine و L-phénylalanine. تحضير الطين الأيوني يتم عن طريق مزج الأملاح المعدنية (ثلاثي التكافؤ وثنائي التكافؤ) ، Zn-Al-CO₃، هو الطين الأيوني المحصل عليه. تحدد مميزات و خصائص هذا الطين عن طريق تقنيات مختلفة (DRX, IRTR ,et BET). النتائج التي تم التوصل إليها تبين أن الطين ينتمي إلى أسرة hydrotalcite.

مفتاح: الأحماض الأمينية، الادمصاص، الطين الأيوني ، L-tyrosine , L-phénylalanine .