

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET  
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DES SCIENCES EXACTES**

**MEMOIRE**

Pour obtenir le diplôme de

**MAGISTER**

**Spécialité : Chimie**

**Option: Solides divisés**

Soutenu le 27 novembre 2005

**THEME**

**ADSORPTION DU GLUCOSE PAR UNE  
MONTMORILLONITE ECHANGEE AU Fe(II)**

Présenté par

**M<sup>elle</sup>: Torkia BOUMETHRED**

**Sous la direction de Mr:** Professeur A.HAOUZI , Université Ibn Khaldoun Tiaret

**Soutenu publiquement devant le jury:**

**Président** M.RAHMOUNI, Professeur, Université Ibn Khaldoun Tiaret

**Examineurs** H.BELARBI, Professeur, Université Ibn Khaldoun Tiaret

A.SASSI, chargé de cours, Université Ibn KhaldounTiaret

# **DEDICACES**

**A mon père**

**A ma mère**

**A mes frères et soeurs**

**A tous ceux qui me sont chers**

## Avant propos

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont contribué au travail de thèse présenté dans ce mémoire.

Ma profonde gratitude s'adresse tout particulièrement à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur A.Haouzi, qui m'a accordé sa confiance dans l'élaboration de cette thèse tout en suivant de près ma démarche scientifique, il m'a prodigué de précieux conseils et encouragements pour mener à bien ce travail.

Mes sincères remerciements vont à mes enseignants " Université Ibn Khaldoun Tiaret" pour leur dévouement et leur abnégation tout au long de l'année de formation théorique.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur M.Rahmouni, directeur de laboratoire "Synthèse et Catalyse" pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail, en acceptant la présidence de ce jury et pour ses orientations, ses remarques fructueuses et l'aide précieuse qu'il m'a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier très vivement messieurs: *Pr* H.Belarbi; *Dr* A.Sassi; pour leur consentement de faire partie du jury d'examination.

Mes remerciements s'adressent également à *Mr* K. Allali et *Mr* M.Makhloufia (laboratoire de chimie organique) du centre universitaire de Saida , pour leur assistance soutenue quant à l'analyse IR

Je voudrais remercier également Mesdemoiselles S.Chaib;S.Chahbar et *Mr* B.Mehdaoui techniciens au laboratoire" Phetotechnie et Biochimie" (ITMA) pour l'aide qu'ils m'ont apporté et leur disponibilité lors des analyses UV-visible, sans oublier les membres de laboratoire de graduation " tronc commun" de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel de la bibliothèque de l'institut agronomiques (ITMA) de l'université Ibn Khaldoun Tiaret, ainsi qu'à tout le personnel de la bibliothèque de l'institut de " chimie industrielle & biologie" de l'université d'Oran (USTO).

Je remercie et je rend hommage à l'ensemble des enseignants: *Mr* B.Ouarab; *Mr* A.Dellal; *Mr* M. Ait Hammou; *Mr* H.Chadli; *Mr* H.Aggad

et Melle S.Miloudi, pour leurs aides et encouragements durant les différentes étapes de la réalisation de ce mémoire.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes amis, mes collègues particulièrement boubaker, et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pu entreprendre ces études. A toutes et à tous je leur dis merci.

## Résumé

Des montmorillonites KSF -Fe<sup>2+</sup> ont été préparées, en variant le temps d'échange (3h,8h,11h). Ces échantillons sont référenciés par FCM<sub>3</sub>, FCM<sub>8</sub> et FCM<sub>11</sub>. La cinétique d'adsorption du glucose par ces échantillons montre que le FCM<sub>8</sub> donne une meilleure fixation du glucose. La méthode de dosage du glucose utilisée est la méthode biochimique «enzymatique». La diffraction des rayons X nous a permis de voir l'évolution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  au cours de l'échange cationique. La spectroscopie IR nous a informé, sur la structure des composés chimiques et sur les différentes bandes de vibrations.

**Mots clés:** montmorillonite KSF, adsorption, glucose, ion ferreux.

## Abstract

The  $\text{Fe}^{2+}$ - KSF montmorillonites have been prepared by varying the exchange time ( 3h,8h,11h). These samples are referencied by  $\text{FCM}_3$   $\text{FCM}_8$  and  $\text{FCM}_{11}$ .The kinetic of the glucose adsorption by these samples shows that  $\text{FCM}_8$  has a high percentage glucose capture. The quantitative determination of glucose in solution was performed through an “enzymatic” technique

X-ray diffraction ( XRD) gives the evolution of basal spacing  $d_{001}$  during the cationic exchange.

The infrared spectroscopy used to gather information of chemical component structure and different vibration bands.

**Key words:** montmorillonite KSF, adsorption, glucose, ferrous ion

## ملخص

قمنا بتحضير مادة طينية KSF بإدخال شوارد ثنائي الحديد مع تغيير الزمن (3 سا , 8 سا , 11 سا) و تحصلنا على : FCM<sub>11</sub>, FCM<sub>8</sub>, FCM<sub>3</sub> سرعة تفاعل إد مصاص الغلوكوز بهذه العينات مكنتنا بتحديد مقدار الارتباط الأقصى ، من بين هذه العينات.

طريقة تحديد كمية الغلوكوز تمت بوسيلة بيو كيميائية ( أنزيمية ) لاحظنا من خلال دراسة خصائص هذه العينات بواسطة الأشعة السينية ازدياد في مسافة البعد بين الطبقات وأما مطيافية تحت الحمراء اظهرت لنا بنية المركبات الكيميائية و سمحت لنا بتحديد مختلف مجال الا هتزاز للمواد المدروسة.

### الكلمات الجوهرية:

مادة طينية KSF ، الإد مصاص ، الغلوكوز ، أيونات ثنائي الحديد.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES ARGILES</b> .....	4
1.1 Introduction .....	4
I.2 Définition .....	5
I.3 Structure des minéraux argileux .....	5
I.3.1 Structure cristalline du feuillet élémentaire .....	6
I.3.2 Liaisons entre les éléments d'une particule argileuse.....	8
I.4. Classification des minéraux argileux .....	8
I.4.1 Les argiles phylliteuses.....	9
I.4.2 Les argiles fibreuses .....	9
I.4.3 Les argiles interstratifiées .....	9
I.5 Minéraux associés aux argiles.....	10
I.6 Structure de la montmorillonite .....	11
I.7 Les propriétés des argiles .....	14
I.7.1 Capacité d'échange cationique (C.E.C).....	15
I.7.2 Propriété de gonflement .....	16
I.7.3 Propriété colloïdale .....	17
I.8 Analyses thermiques .....	17
I.8.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	17
I.8.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	18
I.9 Tests de comportement .....	18
I.9.1 Test de gonflement.....	18
I.9.2 Test au KCL.....	19
I.9.3 Test de Klemen Hoffmann .....	19



I.10 Conclusion.....	20
Références bibliographiques .....	21

**CHAPITRE II : LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....22**

II.1 Introduction .....	22
II.2 Définition .....	22
II.2.1 Adsorption.....	22
II.2.2 Adsorbants.....	22
II.3 Différents types d'adsorption.....	23
II.3.1 Adsorption physique.....	23
II.3.2 Adsorption chimique .....	23
II.4 Les processus de fixation.....	24
II.5 Cinétique d'adsorption .....	24
II.6. Les modèles d'adsorption .....	26
II.6.1 Modèle de Langmuir.....	26
II.6.2.Modèle de Freundlich .....	27
II.7 Classification des isothermes d'adsorption .....	27
II.8 Mécanismes d'adsorption.....	30
II.8.1. Système à forte interaction adsorbât-adsorbant .....	30
II.8.2. Système à faible interaction adsorbât-adsorbant.....	30
II.9 Conclusion .....	32
Références bibliographiques .....	33

**CHAPITRE III: LES GLUCIDES.....35**

III. 1. Introduction .....	35
III.2.Origine des glucides.....	36
III.2.1.Photosynthèse .....	36
III.2.2. Répartition dans la nature.....	36
III.3. Classification des glucides .....	37

III 3.1. Monosaccharides: les oses.....	37
III.3.2 .Polysaccharides: les osides.....	40
III.4. Propriétés physico-chimiques.....	43
III.4.1. Propriétés physiques.....	43
III.4.2. Activité optique.....	44
III.5. Définition du D-glucose.....	45
III.6. Structure du D-glucose.....	45
III.7. Différentes représentations du D –glucose.....	46
III.7.1. Représentation de Cram.....	47
III.7.2. Projections de Fisher.....	47
III.7.3. Représentation conformationnelle des cycles.....	48
III.7.4. Projection de Haworth.....	48
III.8 .Propriétés physiques du glucose.....	49
III.9. Propriétés chimiques du glucose.....	51
III.10.Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

## **CHAPITRE IV: PARITE EXPERIMENTALE.....56**

IV.II.1.Introduction.....	62
IV.II.2.Méthode de dosage.....	62
IV.II.2.1.Méthode biochimique "enzymatique".....	62
IV.II.2.2. Spectroscopie UV-visible.....	65
IV.II.2.3.Resultats du dosage et choix du cation.....	65
IV.II.2.4.Discussions.....	67
IV.II.2.5.Caractérisation du glucose.....	67
Spectroscopie IR.....	67
IV.II.2.6.Caractérisation du complexe $Fe^{2+}$ -glucose.....	70
Spectroscopie IR.....	70
IV.II.3. Préparation des adsorbants.....	72

IV.II.3.1. Mesure de l'acidité.....	72
IV.II.3.2. Mesure de la CEC .....	72
Méthode au bleu de bleu de méthylène .....	72
IV.II.3.3 Caractérisation de la KSF naturelle (MN).....	75
a) Diffraction des rayons X .....	75
b) Spectroscopie infrarouge .....	76
IV.II.4 Les échanges .....	77
IV.II.4.1. Echange par $\text{Ca}^{2+}$ .....	78
IV.II.4.1.1. Caractérisation de la montmorillonite CM .....	80
a) Diffraction des rayons X .....	80
b) Spectroscopie infrarouge .....	81
IV.II.4.2. Echange par $\text{Fe}^{2+}$ .....	84
IV.II.4.2.1. Caractérisation de la montmorillonite $\text{FCM}_3$ .....	86
a) Diffraction des rayons X.....	86
b) Spectroscopie infrarouge .....	87
IV.II.4.2.2. Caractérisation de la montmorillonite $\text{FCM}_8$ .....	90
a) Diffraction des rayons X.....	90
b) Spectroscopie infrarouge .....	91
IV.II.4.2.3. Caractérisation de la montmorillonite $\text{FCM}_{11}$ .....	94
a) Diffraction des rayons.....	94
b) Spectroscopie infrarouge .....	95
IV.II.4.3. Cinétique d'adsorption .....	97
IV.II.4.3.1. Résultats et discussions.....	98
Conclusion.....	102
Références bibliographiques .....	103

**CONCLUSION GENERALE.....**

# Liste des abréviations

**A:** absorbance

**ATD:** Analyse thermique différentielle

**ATG:** Analyse thermogravimétrique

**b:** Constante d'équilibre

**BM:** bleu de méthylène

**C :** Constante, fonction de l'énergie de désorption de la 1<sup>ème</sup> couche et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'adsorbat

**CE:** Cation échangeable.

**CEC:** Capacité d'échange cationique

**CM:** Montmorillonite naturelle échangée au  $\text{Ca}^{2+}$

**DRX:** Diffraction des rayons X

**$d_{hkl}$  :** Espacement entre 2 plans parallèles d'une même famille du réseau cristallin,

**FCM<sub>3</sub>:** Montmorillonite calcique échangée au  $\text{Fe}^{2+}$  avec un temps d'échange 3h

**FCM<sub>8</sub>:** Montmorillonite calcique échangée au  $\text{Fe}^{2+}$  avec un temps d'échange 8h .

**FCM<sub>11</sub>:** Montmorillonite calcique échangée au  $\text{Fe}^{2+}$  avec un temps d'échange 11h

**IR:** Infrarouge

**$k_1$  :** Constante de vitesse d'adsorption

**$k_2$  :** Constante de vitesse de désorption

**$K_f$  :** Coefficient de Freundlich

**L:** longueur du parcours optique en cm

**$\lambda$ :** Longueur d'onde de la source,

**MN:** Montmorillonite KSF naturelle

**nm:** Nanomètre

**1/n:** Paramètre énergétique de Freundlich

**$q_m$  :** Capacité maximale d'adsorption

**R:** Cation divalent

**Tr:** Tour

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans.

x: Nombre de cations échangeables

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau (I.1): Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces .....	10
Tableau (I.2): Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux .....	15
Tableau (I.3): Gonflement de la montmorillonite du Wyoming .....	16
Tableau (III.1): Classification de monosaccharide basée sur le nombre de carbone .....	39
Tableau (III.2): Quelques propriétés physiques des oses .....	43
Tableau (III.3): Quelques propriétés physiques des diholosides .....	44
Tableau (III.4): Le pouvoir rotatoire de quelques glucides .....	45
Tableau (III.5) : Caractéristique physiques du glucose .....	50
Tableau (IV.II.1): Réactifs pour le dosage de glucose .....	63
Tableau (IV.II.2): Procédure et conditions du dosage du glucose .....	64
Tableau (IV.II.3) : Le taux de fixation du glucose avec les différents cations utilisés .....	66
Tableau (IV.II.4): Assignement des bandes IR du glucose .....	68
Tableau (IV.II.5) : Assignement des bandes IR du complexe (Fe <sup>2+</sup> -glucose) .....	70
Tableau (IV.II.6): Composition chimique de la montmorillonite KSF .....	72
Tableau (IV.II.7): Résultats obtenus de l'adsorption du bleu de méthylène Sur une argile sodée.....	73
Tableau (IV.II.8):: Assignement des bandes IR de MN .....	76
Tableau (IV.II.9): Assignement des bandes IR de CM .....	81
Tableau (IV.II.10):: Assignement des bandes IR de FCM <sub>3</sub> .....	87
Tableau (IV.II.11): Assignement des bandes IR de FCM <sub>8</sub> .....	91
Tableau (IV.II.12):Assignement des bandes IR de FCM <sub>11</sub> .....	95

Tableau (IV.II.13): Taux d'adsorption du glucose par les différents matériaux utilisés .....	98
Tableau (IV.II.14) : Temps d'équilibre et taux de fixation du glucose sur différents matériaux utilisés.....	101

## LISTE DES FIGURES

Figure (I.1): Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets .....	6
Figure (I.2) : Unité structurale des minéraux argileux .....	6
Figure (I.3): Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi de leur agencement en couches.....	7
Figure (I.4) : Structure de la montmorillonite [Grim, 1968].....	12
Figure (I.5): Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une monmorillonite.....	13
Figure (I.6) : Les différentes surfaces des argiles .....	14
Figure (II.1): Les quatre étapes du mécanisme d'adsorption .....	25
Figure (II.2): Allure des différents types d'isothermes .....	29
Figure (III.1) : Schéma simplifié de la classification des glucides .....	37
Figure (III.2): La structure du glucose $C_6H_{12}O_6$ .....	46
Figure (III.3): Le phénomène de mutarotation du glucose .....	49
Figure (III.4): Diagramme montrant les différentes réactions chimiques du glucose.....	52
Figure( IV.I .1): Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg.....	57
Figure (IV.I.2): Schématisation du principe de la spectroscopie UV-Visible .....	60
Figure (IV.II.1) : Taux de fixation du glucose par les différents cations utilisés .....	66
Figure (IV.II.2) : Spectre infrarouge du glucose.....	68
Figure (IV.II.3) : Spectre infrarouge du complexe ( $Fe^{2+}$ -glucose).....	71



Figure (IV.II.4) : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur montmorillonite sodée.....	74
Figure (IV.II.5) : Spectre de diffraction des rayons X de MN.....	75
Figure (IV.II.6) : Spectre infrarouge de MN.....	77
Figure (IV.II.7): Organigramme montrant la procédure de préparation d'une montmorillonite calcique .....	79
Figure (IV.II.8): Spectre de diffraction des rayons X de CM.....	80
Figure (IV.II.9) : Spectre infrarouge de CM.....	82
Figure (IV.II.10) : Organigramme montrant la procédure de préparation des montmorillonites échangées par les ions ferreux en variant le temps d'échange.....	85
Figure (IV.II.11) : Spectre de diffraction des rayons X de FCM <sub>3</sub> .....	86
Figure (IV.II.12) : Spectre infrarouge de FCM <sub>3</sub> .....	88
Figure (IV.II.13) : Spectre de diffraction des rayons X de FCM <sub>8</sub> .....	90
Figure (IV.II.14) : Spectre infrarouge de FCM <sub>8</sub> .....	92
Figure (IV.II.15) : Spectre de diffraction des rayons X de FCM <sub>11</sub> .....	94
Figure (IV.II.16): Spectre infrarouge de FCM <sub>11</sub> .....	96
Figure (IV.II.17) : Cinétique d'adsorption du glucose par FCM <sub>3</sub> .....	99
Figure (IV.II.18) : Cinétique d'adsorption du glucose par FCM <sub>8</sub> .....	100
Figure (IV.II.19) : Cinétique d'adsorption du glucose par FCM <sub>11</sub> .....	100

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

"Il n'y a pas de meilleur remède que celui qui réussit". Ce vieux proverbe comme tant d'autres- au coin du bon sens, garde encore aujourd'hui toute sa justesse et s'applique admirablement à cette véritable "terre de santé" qu'est l'argile, sans doute l'une des plus actuelles de nos thérapeutiques naturelles ancestrales.

Il est certain que l'argile n'est ni un produit miraculeux, ni une panacée, comme divers auteurs pas trop partiels et peu raisonnables persistent encore à vouloir la présenter de nos jours. Il n'en reste pas moins vrai qu'elle représente une thérapeutique naturelle souvent très efficace, et toujours utile, dans maintes indications ou elle reste irremplaçable grâce à ses multiples propriétés qui sont désormais scientifiquement démontrées.

L'argile est l'exemple type- parmi bien d'autres dans le domaine thérapeutique- ou la science contemporaine rejoint l'empirisme des anciens. Voilà un produit d'usage millénaire qui, après avoir été étudié avec les méthodes d'analyse les plus modernes, et expérimenté cliniquement dans les conditions irréprochables, s'est enfin vu décerner son "brevet" de parfaite honorabilité thérapeutique, l'étude rationnelle de ses propriétés ayant confirmé que l'ensemble des vertus que lui prêtait l'antique tradition étaient toutes entièrement fondées.

D'ailleurs, depuis plus de trente ans, l'argile est de prescription courante dans la médecine du fait de ses très bons résultats et de son excellente tolérance. Et pourtant, combien de médecins sourient encore d'un air dédaigneux quand on leur parle d'argile, alors qu'ils en prescrivent journellement avec une totale satisfaction- mais sans le savoir comme Monsieur Jourdain faisait de la prose- sous forme de spécialités pharmaceutiques qui font seulement apparaître les termes savants d'attapulгите, de kaolinite, de beidellite, de montmorillonite, etc., qui sont tout simplement des minéraux argileux parmi les plus communément rencontrés, c'est-à-dire, en fait, de l'argile au sens générique utilisé habituellement dans le langage courant. Les argiles s'intègrent donc

parfaitement à l'arsenal thérapeutique naturel, seules ou associées à un traitement global.

L'argile, en effet, n'est pas une substance unique. Il existe une très grande variété de roches argileuses- selon leur structure minéralogique et leur composition- dont seulement quelques unes sont utilisées en thérapeutique médicale. Chacune de ces argiles peut avoir, et a souvent, certaines vertus plus spécifiques, mais elles possèdent toutes en communs un certain nombre de propriétés identiques qui les caractérisent globalement.

Les montmorillonites qui nous intéressent plus particulièrement dans ce travail, sont des argiles colloïdales qui ont reçu de multiples usages, en raison de leur capacité élevée d'échange et de gonflement ainsi que leurs propriétés rhéologiques particulières ( thixotropie ). Elles ont de ce fait de larges applications toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, pharmacie,.....etc.).

Notre travail se compose de quatre chapitres:

- Le premier chapitre consiste à une étude bibliographique sur l'argile en général à savoir la structure, la classification, les propriétés et les méthodes d'analyses.
- Le deuxième chapitre présente l'une de leurs principales propriétés; l'adsorption. Nous décrivons alors les phénomènes d'adsorption sur les surfaces en général. On citera les différents types d'isothermes existants, un rappel sur les principaux modèles d'adsorption est donné en fin du chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à des notions de base concernant les glucides à savoir la structure, la classification et les propriétés. Une description plus particulière a porté sur le glucose, molécule qui nous intéresse dans ce travail.
- Le quatrième chapitre est divisé en deux parties, la première partie résume les différentes techniques de caractérisation utilisées et la deuxième partie rapporte le protocole expérimental et les résultats. Nous avons pu choisir le matériau ainsi que le cation compensateur avec lesquels la rétention du glucose est la plus importante ( $\text{Fe}^{2+}$ -KSF). La cinétique de contact de l'argile

avec les solutions du glucose nous a permis de connaître la durée avec laquelle on obtient une meilleure rétention.

## **CHAPITRE I**

# **Généralités sur les argiles**

## 1.1. Introduction

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer aussi bien les récipients nécessaires à la vie quotidienne que la statuette du sorcier. Le mot est cependant plus récent ; il vient du grec argilos dérivé de "Argos" qui veut dire blanc ou du latin argilla ; il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. Nous aborderons au cours de ce chapitre la description structurale de ces matériaux, leurs principales propriétés ainsi que les différentes techniques utilisées pour les caractériser (ATD, ATG... etc.)

## **I.2. Définition**

L'argile est une roche sédimentaire détrique, composée essentiellement de minéraux silico-alumineux, résultant de la décomposition de roches silicatées (granites, schistes...etc.), soumises aux intempéries et notamment à l'action de l'eau et du gaz carbonique, ces roches silicatées s'altèrent et se désintègrent.

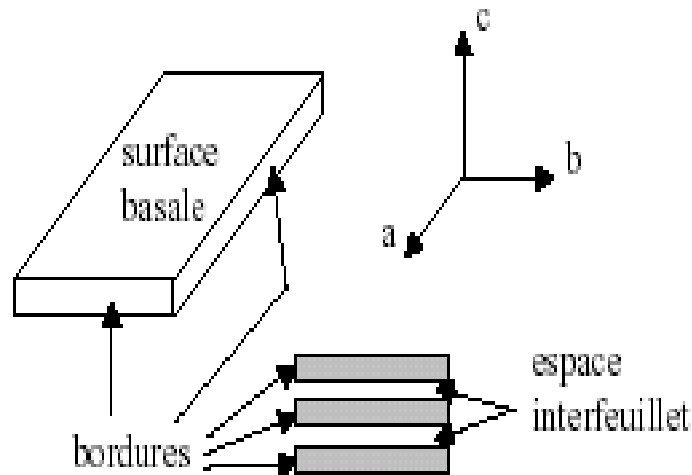
Le terme d'"argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses.

## **I.3. Structure des minéraux argileux :**

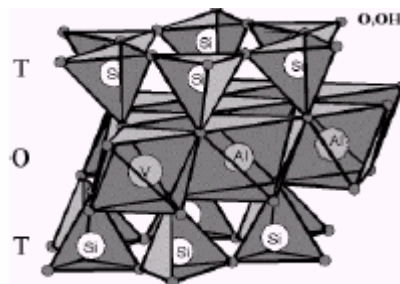
Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates hydratés lamellaires caractérisée par la superposition de feuillet, d'où leur nom de phyllites. Ces feuillets sont séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espaces interfoliaires, pouvant renfermer des cations. L'empilement de ces feuillets unitaires forment spatialement une structure de types "jeu de cartes" **Figure (I.1)**





**Figure (I.1).** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale voir **Figure (I.2)**



**Figure (I.2) :** Unité structurale des minéraux argileux.

### I.3.1. Structure cristalline du feuillet élémentaire

Les feuillets constitutifs des phyllosilicates sont formés par un empilement de couches tétraédriques de silicium ( $\text{SiO}_4$ ), et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium  $\text{Al}(\text{MgO-OH})_6$ , reliées par les atomes O et OH mis en commun. Les couches tétraédriques sont formées par un enchaînement de tétraèdres d'atomes d'oxygènes avec un atome de silice au centre. Tandis que les couches octaédriques sont formées par l'accolement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par deux ions oxygènes et quatre groupements OH. Cependant leurs centres sont

occupés par des cations trivalents tels que :  $Al^{3+}$  ou divalents  $Mg^{2+}$ , voir **Figure (I.3)**

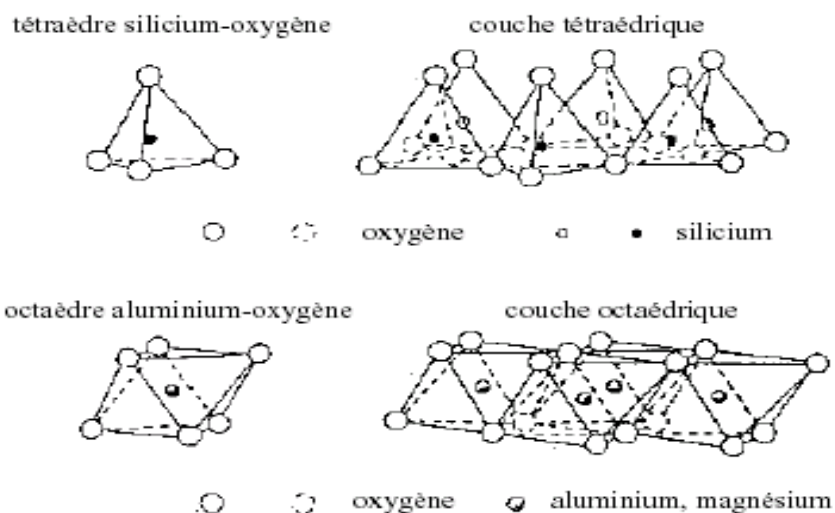
Les cavités tétraédriques sont occupées par des cations métalliques. Par contre deux types d'occupations possibles pour les cavités octaédriques [3].

On distingue :

- Les phyllosilicates dioctaédriques pour lesquels deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des ions trivalents.
- Les phyllosilicates trioctaédriques pour lesquels toutes les cavités octaédriques sont occupées par des ions bivalents.

Les feuillets des minéraux argileux ainsi constitués se présentent selon trois types de configurations [2]

1. absence de cations compensateurs dans l'espace compris entre deux feuillets consécutifs (électriquement neutres),
2. présence élevée en cations compensateurs, tels que  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  dans l'espacement interfoliaire, ce qui confère des liaisons très fortes au sein de la structure,
3. présence de peu de cations dans l'espace interfeuille et une possibilité de pénétration de molécules d'eau.



**Figure (I.3):** Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi de leur agencement en couches.

### **I.3.2. Liaisons entre les éléments d'une particule argileuse**

Pour une particule argileuse, on distingue deux types de liaisons entre les éléments :

- Les liaisons covalentes ou ioniques existantes entre les éléments Si et O ou AL et O, qui constituent des liaisons très fortes et peuvent difficilement être rompues.
- Les liaisons interfoliaires et interparticulaires, regroupant les liaisons suivantes classées par intensité décroissante :

Les liaisons colombiennes (interfoliaire), les liaisons d'hydrogènes entre les ions  $H^+$ , et les forces de van der waals.

### **I.4. Classification des minéraux argileux**

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH).

Ainsi, l'unité élémentaire est formée par plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions a et b et empilés les uns sur les autres dans la direction c. Le **Tableau (I.1)** montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces. Il existe donc plusieurs familles d'argiles différenciées par leurs compositions chimiques, la manière dont sont empilés les feuillets tétraédriques et octaédriques qui les constituent, la nature et l'épaisseur de l'espace interfoliaire. On peut classer les grandes catégories des minéraux argileux [4], en fonction de la composition chimique et de l'épaisseur des feuillets élémentaires [1]

#### **1.4.1. Les argiles phylliteuses**

Elles sont les plus répandues, formées par l'empilement de feuillets, chaque feuillet est lui-même constitué de plusieurs couches. Il existe trois familles d'argiles phylliteuses.

##### **a- minéraux à 7 Å (type 1/1)**

Cette famille est caractérisée par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Kaolinite, Hallogsite, Antigorite).

##### **b- minéraux à 10 Å (type 2/1)**

Les exemples les plus connus sont les smectites, parmi eux la montmorillonite et la beidellite. Le feuillet de ce groupe est formé d'une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques.

##### **c- minéraux à 14 Å (2/1/1)**

Chaque feuillet de type 2/1 est lié à une couche octaédrique supplémentaire, isolée dans l'espace interfoliaire, la chlorite appartient à cette catégorie de minéraux.

#### **1.4.2 Les argiles fibreuses**

Elles sont formées par une série de rubans et sont caractérisées par un réseau monodimensionnel, exemple : les sépiolites et les paligorskites.

#### **1.4.3 Les argiles inter stratifiées**

Elles sont formées par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux feuillets, ces derniers s'alternent de différentes manières :

Irrégulière : exemple : la tosudite ( chlorite-montmorillonite)

Régulière : exemple : la bravaisite ( illite-montmorillonite).

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T – couche de tétraèdres O – couche d’octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↑ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 2px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px;">T-O-T</div> </div>

**Tableau (I.1):** Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).

### I.5. Minéraux associés au argiles

Les impuretés rencontrées dans les argiles sont généralement :

- Minéraux ferriques : (hématite FeO<sub>3</sub> , magnétite FeO<sub>4</sub>)
- Hydroxyde d’aluminium : ( gibbsite Al(OH)<sub>3</sub>)
- Oxyde et hydroxyde de silicium: les plus fréquemment rencontrés sont le Quartz et la cristobalite
- Carbonates : (calcite CaCO<sub>3</sub>, dolomite (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MgCa))
- Oxyde de manganèse : ( polianite MnO<sub>2</sub>)
- Matières organiques

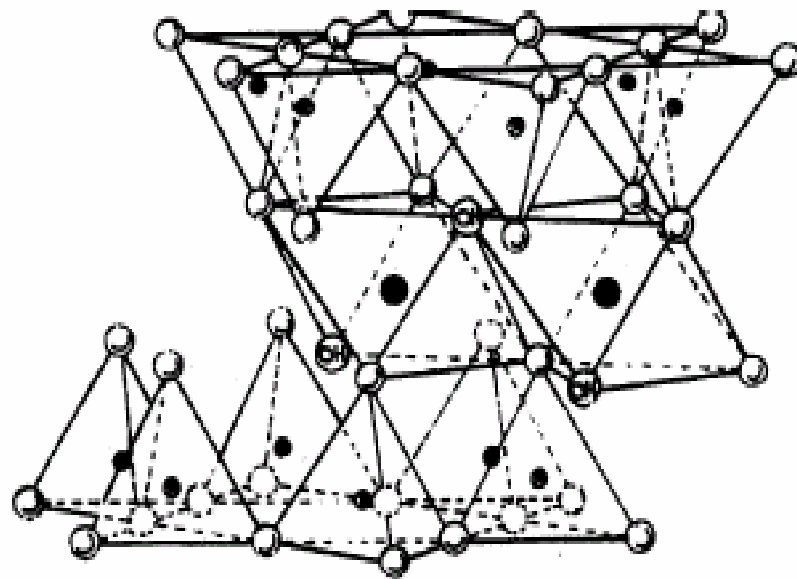
## 1.6. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite fut découverte dans la région de montmorillon dans la vienne (France) et décrite par Damour et Salvat (1847) [5], son nom commercial Bentonite dérive de Fort Benton dans le Wyoming (USA). Sa structure a été établie à partir des travaux de Hoffman et al [6], Marshall [7] et Hendricks[8].

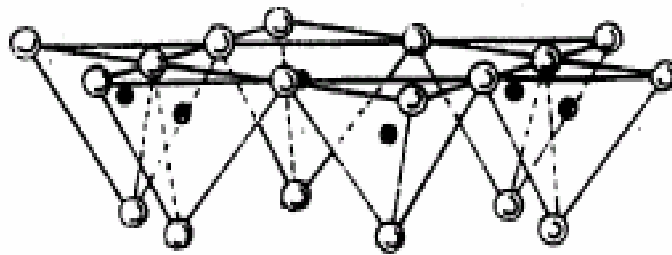
La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé de feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau plus les cations échangeables. Le cristal est constitué par une couche octaédrique insérée entre deux couches tétraédriques.

Les ions de silicium sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygènes.

Les ions d'aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyle, une représentation schématique de la structure de montmorillonite ainsi que l'empilement des feuillets unitaires est donné dans la **Figure (I.4)** et la **Figure (I.5)**, respectivement:

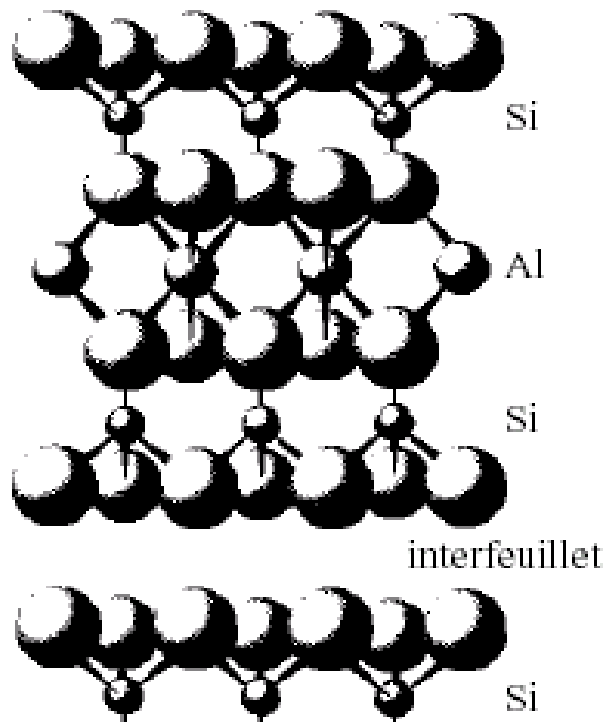


Cations échangeables  
x. H<sub>2</sub>O



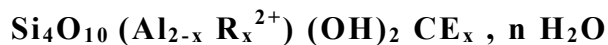
○ Oxygène ⊕ Hydroxyle ● Aluminium, Fer, Magnésium  
● et ● Silicium, occasionnellement Aluminium

Figure (I.4) : Structure de la montmorillonite [Grim, 1968]



**Figure (I.5).** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite.

Le modèle structural pour la demi maille est sous la forme suivante:



**R:** cation divalent ( Mg, Fe, Mn), se loge dans la couche octaédrique.

**CE:** cation échangeable,

**x:** nombre de cations échangeables,

Les paramètres de maille sont [6,7]

$$a = 5,33 \text{ \AA} \quad b = 9,05 \text{ \AA} \quad c = 9,6 \text{ \AA}$$

Les paramètres a et b dépendent de la nature des cations octaédriques et le paramètre c varie selon la nature du cation compensateur et de l'espèce échangée.

L'épaisseur du feuillet est d'environ 10Å, ce qui confère à ces argiles une surface spécifique totale d'environ 810 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>[8] .

On définit trois types de surfaces:

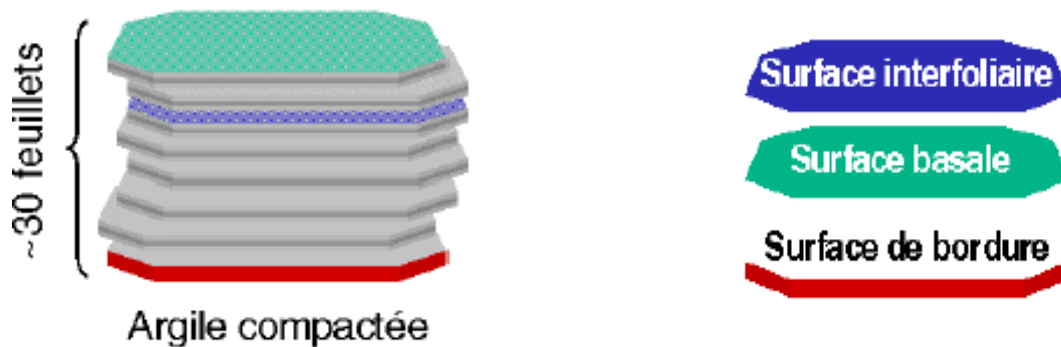
Les surfaces latérales, les surfaces basales et les surfaces internes (interfeuillets) voir **Figure (I.6)**. L'étendue des surfaces latérales est pratiquement négligeable devant la somme des étendues des surfaces



externes et internes. Les surfaces externes et internes sont structurellement identiques, mais les premières étant plus aisément accessibles que les secondes.

Les montmorillonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange cationique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie...)

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On cite en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes



**Figure (I.6) :** Les différentes surfaces des argiles

### **I.7. Les propriétés des argiles**

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement, afin de donner une image assez claire des principales propriétés des argiles et de la relation existant entre celles-ci, nous allons

exposer dans ce qui suit, certaines propriétés des argiles de types montmorillonite.

### I.7.1.Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La substitution dans la couche tétraédrique ou la couche octaédrique par des cations de valence inférieure à celle des cations  $Si^{4+}$  ou  $Al^{3+}$ , crée un déficit de charges positives et confère au feuillet une charge négative. Ce déficit est compensé par des cations échangeables ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$  etc.) localisés dans l'espace interfoliaire. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC) ; elle est généralement exprimée en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile anhydre.

Pour la montmorillonite, la CEC est importante, elle peut varier de 65 à 130 meq/100g [9]. Par contre, elle reste faible pour le kaolin, où elle ne dépasse pas 20 meq/100g [9]. Le **Tableau (I.2)** résume les capacités d'échanges des différentes catégories des argiles selon Morel.[ 10-11]

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	C.E.C. (milliéquivalent/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

**Tableau (I.2):** Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux

### I.7.2. Propriété de gonflement

L'introduction de molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente l'espace interfoliaire [12]. Grim et Badely [13-14 ] ont montré que le phénomène de gonflement est lié à la concentration et à la nature des cations échangeables situés dans l'espace interfoliaire, et que des couches d'eau peuvent être introduites dans l'espace interfoliaire, ce qui fait gonfler ces argiles et forme des hydrates distincts à 1,2,3 et 4 couches moléculaires d'eau. Les variations de la distance réticulaire en fonction du coefficient d'hydratation d'une montmorillonite sont rassemblées dans le **Tableau (I.3)** Il existe des argiles à caractère gonflant telles que la montmorillonite etc. et d'autres non gonflantes comme le kaolin.

Nombre de couches d'eau	Espace interfoliaire (Å)
0	9,6
1	12,5
2	15,5
3	18,5
4	21,5

**Tableau (I.3):** Gonflement de la montmorillonite du Wyoming d'après Grim et Badely

### **I.7.3. propriété colloïdale**

La propriété colloïdale des particules argileuses est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile en suspension. Grâce aux forces de répulsion entre les grains argileux chargés négativement, on a la formation de suspension stable.

Cette propriété est très importante dans les procédés de purification des argiles, car elle permet d'éliminer des impuretés non argileuses par sédimentation.

### **I.8. Analyses thermiques**

L'analyse thermique est une technique, au cours de laquelle les propriétés chimiques ou physiques d'une substance, d'un mélange de substances ou d'une suite de réactions sont mesurées en fonction de la température.

#### **I.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les minéraux argileux comprennent différents types d'eau ou d'ions OH dans leur structure, caractérisés par leur énergie de liaison.

L'analyse thermo-gravimétrique consiste à suivre la perte en poids d'un minéral argileux en fonction de la température de chauffe. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau:

- perte de l'eau adsorbée, généralement vers 80-90°C, correspondant à une perte en poids de 1%;
- perte de l'eau zéolitique c-à-d l'eau comprise dans les canaux des argiles fibreuses, il s'agit d'une quantité fixée et limitée se produisant vers 100-150°C;
- perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en 1 ou 2 couches, vers 100-200°C;
- perte de l'eau cristalline c-à-d des ions OH de la structure, débute à partir de 500°C.

Cette méthode donc permet de localiser les températures de déshydratation des argiles ainsi que la décomposition des espèces intercalaires [15]

### **1.8.2. Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé. Les variations de températures sont reportées en fonction du temps et de la température. La courbe enregistre les pertes d'eau (réactions endothermiques généralement) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques).

Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement [16-17], c'est une technique qui permet de détecter les températures d'apparitions de caractère endothermique et exothermique et d'évaluer les énergies mises en jeu. Les courbes ATD se caractérisent par des pics endothermiques et exothermiques.[18]

## **1.9. Tests de comportement**

Les tests de comportement permettent de déterminer le type d'argiles en se basant sur leurs propriétés de gonflement. On emploie alors des traitements de l'argile à l'éthylène glycol, au KCl ainsi que la réalisation du test de Hoffmann-Klemen.

### **1.9.1. Test de gonflement**

Un traitement classique consiste à imprégner l'échantillon ( smectite) de vapeurs d'éthylène glycol pour savoir si on est en présence d'une smectite ou pas. Cette molécule organique remplace l'eau interfoliaire dans les minéraux de type 2/1 en formant un complexe de couches. La diffraction des RX met en évidence le gonflement par augmentation de la distance interfoliaire qui augmente de 10Å à 17Å après traitement.

### **I.9.2. Test au KCL**

Ce traitement est utilisé pour différencier les smectites des vermiculites. L'argile saturée au minimum trois fois par KCL(1M) pendant une heure est séchée à 25°C, puis chauffée à 110°C. Par la diffraction des RX, on observe une fermeture des feuillets à 12 Å attribuée aux smectites, alors que les vermiculites sont fermées à 10Å.

### **I.9.3. Test de Klemen Hoffmann**

Ce test permet de distinguer parmi les smectites, un minéral dioctaédrique d'un autre trioctaédrique. Le procédé consiste à saturer l'argile par le lithium suivi d'une calcination à 300°C. Le matériau obtenu est ensuite traité par l'éthylène glycol. La fermeture irréversible à 9.6 Å de feuillets d'une smectite gonflante indique qu'il s'agit d'un minéral dioctaédrique. Ce résultat est expliqué par la migration du lithium dans les sites octaédriques vacants compensant ainsi le déficit de charges positives du cristal.

## **I.10. Conclusion**

A travers ce chapitre, nous avons développé les différentes propriétés des argiles (CEC, gonflement, colloïdalité...) et leurs structures qui ont permis leur classification en famille.

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux qui permet de différencier ces minéraux selon les températures des départs d'eau spécifique à chaque espèce minérale. Il est aussi possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG). Ces analyses restent parfois insuffisantes et nécessitent le recours à d'autres essais, comme les tests de comportement.

## **CHAPITRE II**

# **Phénomène d'adsorption**



## II.1. Introduction

Après avoir vu un aperçu sur les argiles dans le Chapitre I, nous développerons au cours de celui-ci l'une de leurs principales propriétés ; l'adsorption. Nous décrivons alors les phénomènes d'adsorption sur les surfaces en général, nous donnerons les différents types d'isothermes existants ainsi qu'un rappel sur les principaux modèles d'adsorption.

Les interactions des molécules organiques avec les surfaces argileuses sont également abordées dans cette partie.

## II.2. Définition

### II.2.1. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser [1], en 1881, pour différencier une condensation à la surface d'une adsorption de gaz. Il est encore utilisé de nos jours mais dans un sens plus général, il signifie la rétention d'un soluté à l'interface entre un solide et un fluide. Donc l'adsorption est un phénomène d'interface, commun à toutes les surfaces (Weber [2] : "tout solide est un adsorbant potentiel"). Il s'agit d'une séparation de substance dans une phase gazeuse ou liquide accompagnée de son accumulation sur la surface solide. La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis à vis d'un corps déterminé dépend de [3] :

- la surface développée du matériau,
- la composition de la substance en solution,
- l'énergie de la liaison, qui dépend de l'affinité de la surface pour les substances choisies, cette dernière est souvent fonction de pH.

## **II.2.2. Adsorbants**

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que la superficie et la polarité. Une grande surface spécifique est préférable pour fournir une grande capacité d'adsorption.

La polarité extérieure de ces surfaces est liée à leurs affinités pour les substances polaires telles que l'eau ou les alcools par exemples. Les adsorbants polaires sont dits « hydrophile » tels que les aluminosilicates, le gel de silice et les zéolithes. Les adsorbants non polaires sont généralement « hydrophobes ». Les adsorbants carbonés, les polymères et les silicates sont des adsorbants non polaires typiques.

## **II.3. Différents types d'adsorption**

Suivant l'importance des énergies mises en jeu, l'adsorption peut être classée en adsorption physique ou chimique.

### **II.3.1. Adsorption physique**

Dans la physisorption, des forces électrostatiques d'attraction-répulsion agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ils peuvent être dus à des forces ioniques, dipôle-dipôle ou de van der waals [4]. Ce processus est généralement exothermique, favorisé par un abaissement de la température et réversible du fait d'une énergie d'interaction faible de l'ordre de quelques Kilojoules (8 et 21 KJ/mole) [5-6]. L'observation expérimentale du phénomène d'adsorption permet de mesurer la surface spécifique [7].

### **II.3.2. Adsorption chimique :**

En chimisorption, les liaisons chimiques qui s'établissent entre la substance adsorbée et l'adsorbant (entre atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbées) sont de types covalentes ou ioniques. Ceci s'accompagne d'une forte variation d'énergie et la désorption est plutôt difficile [8]. Durant ce processus généralement irréversible, l'enthalpie libérée par mole est comprise entre 40 et 200 KJ/mole [5 ].

Expérimentalement, il est habituellement possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. Toutefois, ces deux types d'adsorption apparaissent couramment de façon simultanée, dans beaucoup de processus physico-chimiques.

## II.4. Les processus de fixation

Ils peuvent se définir comme étant l'accumulation de substances organiques ou inorganiques à l'interface entre la surface d'un solide et la solution environnante. C'est un phénomène qui inclut les processus à deux et à trois dimensions : l'insertion, l'échange ionique, l'adsorption, la micro précipitation et la diffusion dans un solide [9].

La fixation est un terme général, utilisé lorsque les mécanismes de surface ne sont pas connus, alors que l'adsorption est un processus particulier qui affecte les propriétés électrostatiques des particules et des colloïdales. Dans ce dernier cas, les forces qui interviennent sont :

- ❖ faibles, pour la physisorption (forces de Van Der Waals) ou l'échange ionique.
- ❖ fortes, pour les interactions chimiques incluant les mécanismes d'échanges, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les liaisons covalentes.

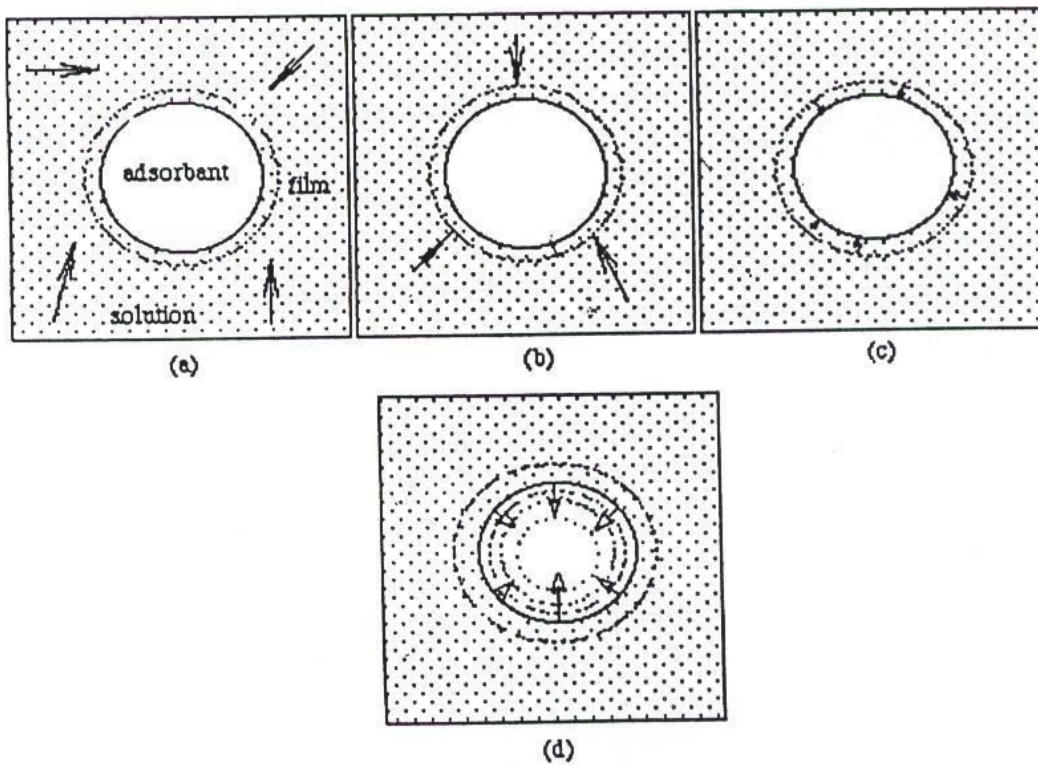
## II.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau et la solution à adsorber, elle exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément (correspondant à la différence des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) en fonction du temps [10].

Les quatre étapes [9] de la cinétique d'adsorption généralement citées dans la littérature sont représentées sur la **Figure (II.1)**

1. diffusion externe qui correspond au transfert du soluté, au sein de la solution à la surface externe des particules.
2. diffusion interne qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.

3. réaction de surface qui correspond à l'adsorption du soluté sur la surface du solide.
4. migration en surface qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée. A noter que la capacité d'adsorption dépend de certains facteurs [9] :
  - de la concentrations de la substance à adsorber,
  - de la nature de l'adsorbant,
  - des dimensions de l'ion ou de la molécule,
  - de la valence,
  - de l'affinité substance-adsorbant qui dépend du pH,



**Figure (II.1):** Les quatre étapes du mécanisme d'adsorption

## II.6. Les modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être décrit par les modèles tels que ceux de Langmuir et de Freundlich

### II.6.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption s'effectue à partir de la théorie de Bohart-Adams [11] et Thomas [3], elle repose sur l'équation suivante :

$$dq/dt = K_1 C(q_m - q) - K_2 q \quad (\text{II.1})$$

Avec  $k_1$  et  $k_2$ , les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement. A l'équilibre, on obtient l'équation de Langmuir. Le modèle de Langmuir suppose une distribution homogène des sites d'adsorption énergiquement équivalents et sans interactions mutuelles. Il correspond à un mode d'adsorption en monocouche selon l'équation suivante :

$$q = bq_m Ce / (1 + bCe) \quad (\text{II.2})$$

Avec

$q$  : la capacité d'adsorption en ( mg.g<sup>-1</sup>),

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption en ( mg.g<sup>-1</sup>),

$Ce$  : la concentration résiduelle en (mg.l<sup>-1</sup>),

$b$  : la constante d'équilibre égale au rapport des constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$ .

Pour de faibles concentrations en soluté ( $Ce \ll 1/b$ ), la fraction adsorbée est directement proportionnelle à la fraction libre ( $q = bq_m Ce$ ). Il s'agit d'une isotherme d'adsorption linéaire. Lorsque cette concentration augmente ( $Ce \gg 1/b$ ),  $q$  tend vers la capacité maximale  $q_m$ .

## II.6.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ce modèle est décrit par la formule suivante :

$$x/m = K_f C_e^{1/n} \quad (II.3)$$

Avec

$x/m$ : la capacité de l'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant en ( mg.g<sup>-1</sup>)

$K_f$  : la constante de Freundlich.

$C_e$ : la concentration résiduelle en (mg.l<sup>-1</sup>)

$1/n$ : le paramètre énergétique de Freundlich, c'est à dire l'affinité du soluté vis à vis de l'adsorbant

La détermination de  $n$  permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption du support considéré.

Ainsi pour  $n < 1$ , l'adsorbant est considéré comme faible.

## II.7. Classification des isothermes d'adsorption

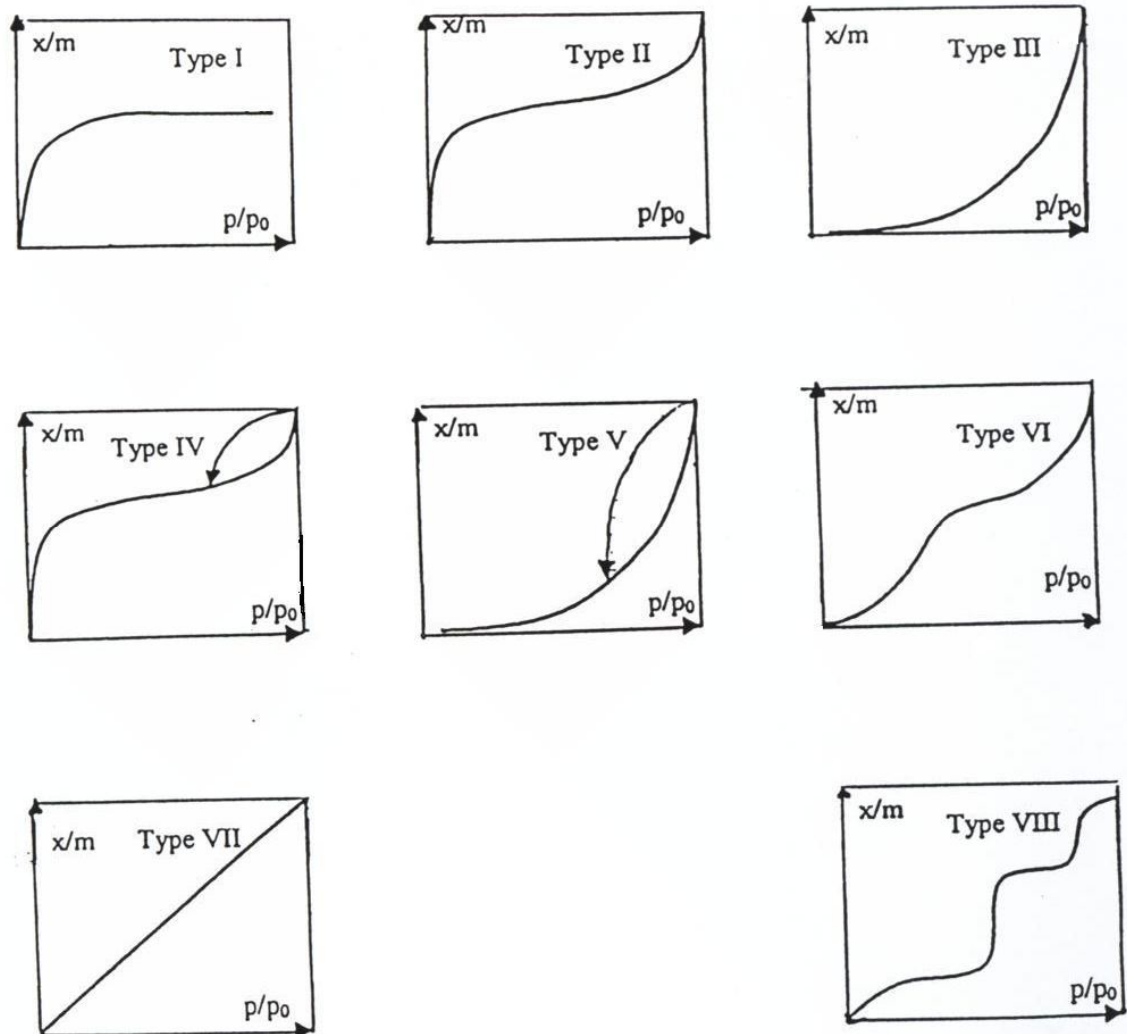
Brunauer, Deming et Teller [12] ont classé les isothermes en 5 types auxquelles se sont ajoutées 3 autres proposées par Javanovic [13], qui s'est basé sur les résultats proposés par Pierre [14], Young [15] et Letort [16].

L'allure des isothermes d'adsorption est représentée sur la **Figure (II.2)** [6]

- **Isotherme de type I** : Cette isotherme traduit l'adsorption d'une ou deux couches monomoléculaires complète sur un solide microporeux. Ce nombre limité est dû à l'effet de l'encombrement stérique. L'isotherme de type I est caractérisée par l'apparition d'un plateau d'adsorption relatif à la saturation de la surface du solide. Elle est rencontrée aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.
- **Isotherme de type II** : Cette isotherme est rencontrée également dans les solides microporeux et caractérise les fortes interactions adsorbât-adsorbant. Le point d'inflexion qu'elle présente indique que

la première couche est saturée, la polycouche est représentée alors par la deuxième branche qui se forme au fur et à mesure que la pression augmente.

- **Isotherme de type III** : Ce type d'isotherme représente les faibles interactions adsorbât-adsorbant. Elle indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant la formation d'une couche monomoléculaire complète. Ce comportement est dû au fait que les interactions adsorbât-adsorbât sont plus fortes que les interactions adsorbât-adsorbant.
- **Isotherme de type IV** : Cette isotherme est analogue à l'isotherme de type II. Lorsque la couche polymoléculaire se forme, nous assistons à partir d'un certain nombre de couches formées à une condensation capillaire dans le pore du solide d'où l'apparition d'une hystérésis lors de la désorption.
- **Isotherme de type V** : Celle-ci est analogue à l'isotherme de type III, avec apparition d'une condensation capillaire entraînant un hystérésis.
- **Isotherme de type VI** : elle est caractérisée par une portion initiale convexe qui devient concave à pression moyenne, et redevient convexe, quand  $p/p_0$  tend vers 1. elle représente l'adsorption sur une surface très active. Elle est observée lors de l'adsorption de l'eau sur le charbon.
- **Isotherme de type VII** : Cette isotherme est représentée par une droite linéaire, correspondant à l'adsorption sur une grande surface, peu active.
- **Isotherme de type VIII** : Elle représente le phénomène de condensation sur la surface d'un solide. Elle est souvent rencontrée dans les solides de structure lamellaire. Les paliers en marches correspondent à la formation de couche mono-moléculaire successive sur la surface du solide.



**Figure (II.2):** Allure des différents types d'isothermes



## **II.8. Mécanismes d'adsorption**

D'une façon générale les molécules organiques interagissent avec la surface des argiles minérales soit par échange ionique, réactions de type ion-dipôle, liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals, ou par des liaisons hydrophobes [17,18,19,20]

L'adsorption des molécules organiques ioniques sur les différentes surfaces solides présente des différences bien distinctes des molécules organiques non ioniques.

Selon la nature, les interactions adsorbât-adsorbant, on distingue les systèmes ayant une grande affinité entre la surface et la molécule organique et les systèmes ayant une faible interaction molécule surface.

### **II.8.1. Système à forte interaction adsorbât-adsorbant**

- **Adsorption des molécules ioniques**

Des interactions électrostatiques s'établissent entre les molécules organiques ioniques et les sites d'adsorption de charges opposées. La plus grande adsorption se fait par l'échange de cations inorganiques.

Par contre si les molécules possèdent des charges de même signe, elles sont repoussées à l'interface du solide. Ainsi les composés chargés négativement ne sont pas adsorbés sur la montmorillonite chargée négativement.

### **II.8.2. Système à faible interaction adsorbât-adsorbant**

- **Adsorption des composés neutres**

Les molécules neutres non chargées, montrent une faible interaction avec la charge négative de la montmorillonite et avec la charge positive des cations associés.

L'adsorption de tels composés dépend beaucoup de l'état et du type de la surface, en effet un grand nombre de surfaces comportent des groupements hydroxyles qui forment avec les composés adjacents des liaisons hydrogènes. Il apparaît selon différentes études que le phénomène d'adsorption de composés non ioniques sur les surfaces est généralement endothermique [17].

Les composés solubles avec un poids moléculaire au dessus de 150g, chargés ou non sont souvent adsorbés par la montmorillonite. Ceci est dû à leur solubilité réduite dans l'eau [21].

Les composés organiques ayant un poids moléculaire en dessous de 150g sont ainsi faiblement adsorbés ou non par la montmorillonite pure sauf s'ils portent une charge positive et peuvent entrer dans des réactions d'échange d'ions. Autrement dit ces composés sont faiblement adsorbés. Dans ce cas les molécules d'eau rentrent en compétition avec les molécules non ioniques pour les mêmes sites d'adsorption. L'adsorption de molécules non ioniques devient d'autant plus difficile qu'il faille d'abord désorber les molécules d'eau de ces positions.

## II.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons défini le phénomène d'adsorption comme une accumulation de substances gazeuses ou liquides sur une surface solide. Les liaisons adsorbât-adsorbant formées nécessitent la mise en jeu d'énergie. L'importance de cette dernière permet de distinguer une adsorption physique d'une autre chimique.

Ensuite, nous avons examiné les différents isothermes d'adsorption et pour finir nous avons vu les deux modèles d'adsorption tels que : Langmuir et Freundlich.

Cependant, le mécanisme d'adsorption des solutés sur une surface solide dépend fortement de leurs natures et leurs propriétés.

## **CHAPITRE III**

# **Les glucides**

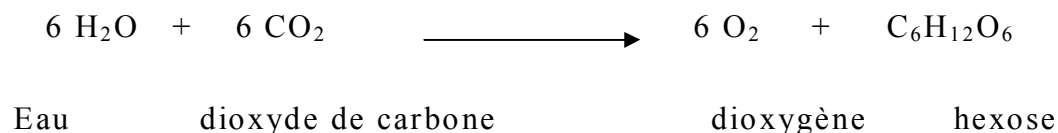
### III. 1. Introduction

Les glucides sont les substances biochimiques qui apparaissent au cours de la photosynthèse végétale et ils se représentent sous forme de sucre et d'amidon, une bonne partie de l'alimentation de l'homme, des animaux et de nombreux micro-organismes [1]. Ils constituent un ensemble de substances dont les unités de base sont les sucres simples ou monosaccharides. Ce sont des composés hydrosolubles et réducteurs. Ils réduisent en particulier les solutions cuproalcalines (liqueur de Fehling) [2]. Le sucre en morceaux, les fibres végétales, l'amidon, tous ont une structure chimique comparable et sont naturellement présents dans le monde vivant. Nous étudierons d'abord l'origine de ces glucides et les différents types de sucres. Ensuite nous examinerons les différentes propriétés physico-chimiques des glucides, et pour finir nous verrons quelques notions de base sur la structure de glucose, molécule qui nous intéresse dans ce travail.

## III.2. Origine des glucides

### III.2.1. Photosynthèse

Les glucides ou sucres sont des polyhydroxy-aldéhydes ou cétones. Ce sont des substances organiques ternaires non azotés (carbone, hydrogène, oxygène) de formule générale  $C_n(H_2O)_n$ . Les glucides, le glucose en particulier, représentent pour l'ensemble des organismes, qu'ils soient autotrophes ou hétérotrophes, la source d'énergie chimique fondamentale [3]. Les végétaux chlorophylliens sont la principale source des glucides, ils produisent des oses (principalement le glucose) par photosynthèse à partir de l'eau puisée dans le sol et du dioxyde de carbone de l'air. Le mécanisme est complexe et fait notamment intervenir une excitation des électrons de la chlorophylle par la lumière, le bilan de cette réaction et le suivant [4]:



Les oses ainsi obtenus sont ensuite stockés par la plante soit sous cette forme, soit sous forme de polymères d'oses appelés osides (comme le saccharose et l'amidon).

### III.2.2. Répartition dans la nature

Les glucides sont des composés naturels largement répandus chez tous les êtres vivants :

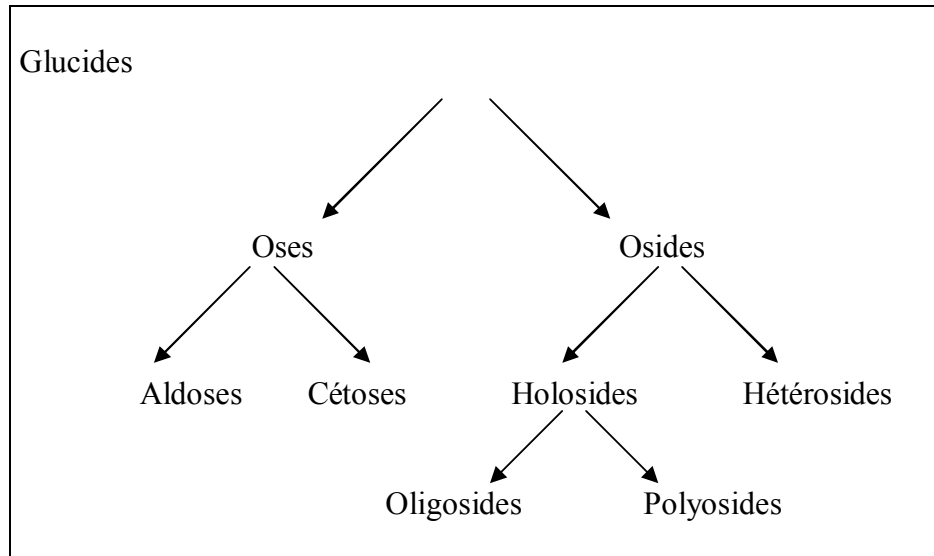
- soit comme éléments de structure : cellulose des végétaux, chitine des invertébrés, ou polysides des parois ectoplasmiques des bactéries,
- soit comme réserves énergétiques : glycogène des animaux,
- soit comme composants de métabolites fondamentaux : glucides qui entrent dans la construction des acides nucléiques.

Ils jouent plusieurs rôles cruciaux dans la cellule. Ce sont des molécules partiellement réduites dont l'oxydation fournit l'énergie qui

entraîne les processus métaboliques, ils servent donc de réserve d'énergie [5-6].

### III.3. Classification des glucides

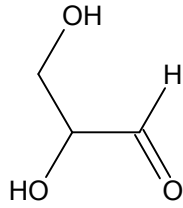
Ces substances de réserve énergétique sont divisées en deux grandes classes, oses et osides, comme l'indique la **Figure (III.1)**



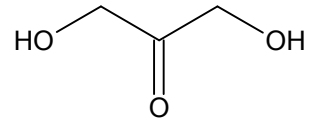
**Figure (III.1)** : Schéma simplifié de la classification des glucides [5]

#### III 3.1. Monosaccharides: les oses

Un monosaccharide est une chaîne carbonée comportant une fonction carbonyle et au moins deux groupes hydroxyle. C'est un sucre simple qui contient de trois à six atomes de carbone [7]. Il représente un polyalcool monoaldéhyde ou monocétone [8]. On différencie les monosaccharides comportant une fonction aldéhyde de ceux comportant une fonction cétone, les premiers sont appelés aldoses (ou sucres réducteurs) et les seconds sont des cétooses. Il existe une nomenclature spécifique aux oses, ceux-ci sont nommés d'après leur nature (aldose ou cétoose), et la longueur de la chaîne carbonée (tri, tétra, pent,...) [9]. Les glucides les plus simples sont les trioses.

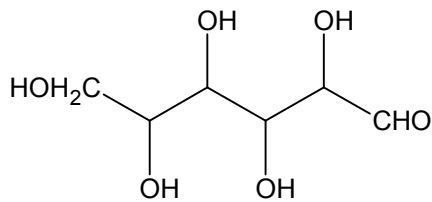


Un aldotriose  
Glycéraldéhyde

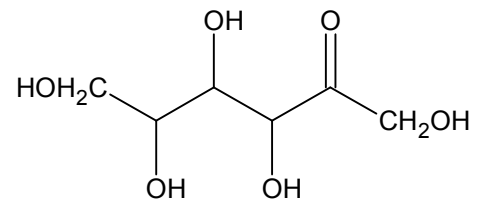


Un cétotriose  
dihydroxyacétone

Le glucose (ou dextrose) est le glucide le plus courant, c'est un aldohexose qui constitue le principal nutriment des cellules nerveuses et sanguines. Le fructose est le cétohexose correspondant au glucose, il est présent dans les fruits et le miel et possède un très grand pouvoir sucrant (c'est l'édulcorant naturel le plus fort).



Glucose



Fructose

Les oses représentent la majeure partie de la substance organique à la surface terrestre [4]. Ils proviennent presque essentiellement des plantes et forment la composante principale de l'alimentation de nombreux animaux et de l'homme.



Leur classification est basée sur le nombre n de carbones de la chaîne sucre, Le **Tableau (III.1)** indique les noms des principaux oses rencontrés [10].

Nombre de carbone	Nom de l'ose		Substance apparente aux oses	Polymère
	Alodose	Cétose		
n=3 triose	Glycéraldéhyde	dihydroxyacétone	Glycérol	
n=4 tétrose	Erythrose			
n=5 pentose	Ribose	Ribulose	Désoxyribose	Xylane Arabinane
	Xylose	Xylulose		
	Arabinose			
n=6 hexose	Glucose	Fructose	Acide glucuronique Acide ascorbique	Cellulose Amidon
	Mannose			
	Galactose		Galacturonique	Galactane
n=7 heptose		Sédoheptulose		

**Tableau (III.1):** Classification de monosaccharide basée sur le nombre de carbone.

### III.3.2. Polysaccharides: les osides

Ce sont des combinaisons résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses, avec éventuellement des substances non glucidiques. Les holosides résultent exclusivement de la combinaison de plusieurs molécules d'oses par des liaisons glycosidique. On les subdivise selon leur degré de polymérisation:

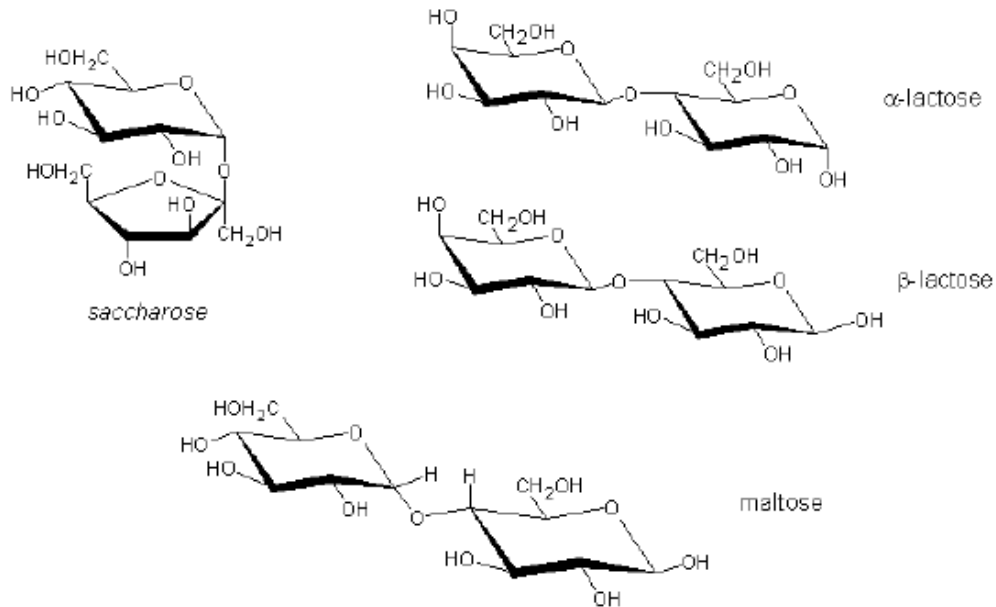
- Les oligosides : 2 à 10 molécules d'oses.
- Les polyosides : plus de 10 molécules d'oses.

Les hétérosides résultent de la combinaison d'une ou de plusieurs molécules d'oses avec une fraction non glucidique appelée aglycone [11]. Les polysaccharides ont deux fonctions biologiques majeures : ils représentent une forme de réserve énergétique. Dans la biosphère, les glucides représentent probablement à eux seuls une masse plus importante que tous les autres composés organiques réunis, et ceci en raison de l'abondance chez les végétaux de deux polymères du D-glucose, l'amidon et la cellulose.

L'amidon se trouve en très grande quantité dans le règne végétal, dont il représente la réserve énergétique majeure. La cellulose est le composé de structure extracellulaire prédominant des tissus fibreux et des bois végétaux. Ils sont en outre des constituants importants des parois bactériennes rigides et de l'enveloppe souple qui revêt la face extracellulaire des membranes plasmiques animales [12]. Les polysaccharides sont formés de plusieurs oses (sous forme cyclique) liés entre eux par des ponts éthers, une grande partie des glucides sont donc des dimères, des trimères, ou polymères.

## A/ diholosides

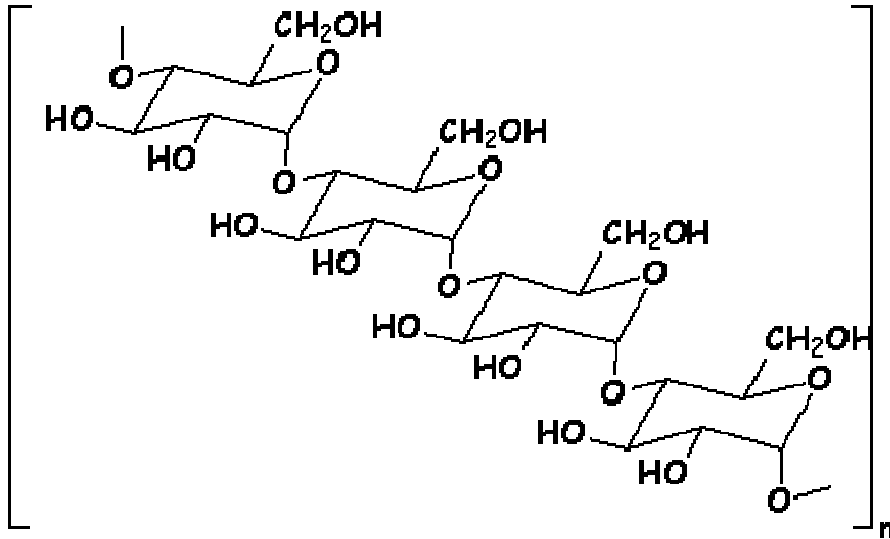
Les diholosides sont des glucides constitués par deux oses [12], le plus courant est le sucre de table (saccharose) constitué de glucose et de fructose, extrêmement abondant dans la règne végétal. Le lactose, principal sucre du lait, est également un disaccharide composé de glucose et de galactose, le maltose (sucre de malt) est formé de deux molécules de glucose.



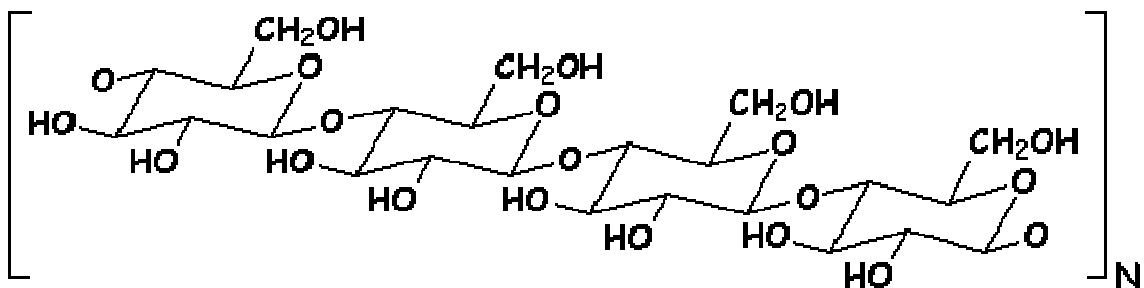
## B/polyosides

La plupart des glucides se présentent à l'état naturel sous forme de polyosides de haut poids moléculaire, qui sont des enchaînements de plusieurs centaines ou milliers d'oses, les chaînes peuvent être linéaires ou ramifiées. On distingue les polyholosides constitués uniquement d'oses et les poly hétérosides qui sont formés de dérivés d'oses (nitrés, sulfatés, acides carboxyliques,...) ou d'un mélange d'oses et d'autres molécules. Le D-glucose est le constituant majeur des polyosides, mais il en existe aussi qui sont formés de D-mannose, de D-fructose etc [12]. L'amidon et le glycogène qui forment des chaînes linéaires ou bidimensionnelles de molécules de glucose sous la forme  $\alpha$

Ce sont les seuls acétals hydrolysables par l'amylase, enzyme salivaire :



La cellulose forme la matière solide des végétaux. Elle est formée d'un assemblage de milliers de monomères glucose reliés par des ponts oxygène entre le carbone 1 sous l'anométrie  $\beta$  et le carbone 4 de l'autre glucose. Ces acétals ne peuvent être hydrolysés par la salive, mais peuvent l'être par la maltase que l'on trouve dans la levure de bière :



### III.4. Propriétés physico-chimiques

#### III.4.1. Propriétés physiques

##### a) oses

Les oses purs sont généralement sous forme de solides blancs à température ambiante, incolores, cristallisés, décomposés par la chaleur. Ils ont une saveur sucrée [13-14].

Les oses sont très solubles dans l'eau. Ils cristallisent difficilement en solution aqueuse, mais cette cristallisation est favorisée par la présence d'un alcool. Ils sont peu solubles dans l'éthanol, mais ils sont plus facilement solubles dans le méthanol et dans la pyridine [15]

Ils n'absorbent pas dans l'ultraviolet, mais possèdent un spectre infrarouge caractéristique.

Les oses possèdent deux propriétés fondamentales utiles à leur identification courante :

Leur pouvoir rotatoire spécifique,

Leur comportement chromatographique [5].

Le point de fusion varie suivant la longueur de la chaîne carbonée et la structure de la molécule sous sa forme cristalline (**Tableau III.2**).

	D-glucose	D-fructose
Forme cristallisée	$\alpha$ -pyranose	$\beta$ - pyranose
Point de fusion ( °C)	150	103
Solubilité dans l'eau à 20 °C	850g/L	Très grande

**Tableau (III.2):** Quelques propriétés physiques des oses.

## B) diholosides

Les diholosides ont des propriétés qui varient en fonction des oses qui les constituent et de la forme sous laquelle ces oses sont liés (furannose ou pyranose), cependant on observe toujours une solubilité dans l'eau et une forme cristalline sous une configuration unique blanche à incolore (**Tableau III.3**).

	Saccharose	$\alpha$ -lactose
Oses constitutifs	$\alpha$ -D-glucopyranose $\beta$ -D-fructofurannose	$\beta$ -D-galactopyranose $\beta$ -D-glucopyranose
Point de fusion (°C)	170 à 180	202
Solubilité dans l'eau à 20 °C	670g/L	170g/L

**Tableau (III.3):** Quelques propriétés physiques des diholosides

## C) Glucides complexes

Les propriétés des polysaccharides sont extrêmement variables suivant le nombre d'oses qui les constituent, la nature des oses, l'existence ou non de ramifications dans la chaîne du polymère. Ainsi il est possible de séparer les deux constituants des grains d'amidon (amylose et amylopectine) grâce à leur différence de solubilité : les deux sont solubles dans l'eau chaudes, mais alors que l'amylopectine reste soluble dans l'eau froide (empois d'amidon) l'amylose y est très peu soluble.

### III.4.2. Activité optique

Les glucides comportant des centres d'asymétrie, ils sont donc capable de dévier de la lumière polarisée soit de façon dextrogyre (+) soit de façon lévogyre (-), voir **Tableau (III.4)**.

	Glucose	Fructose	Saccharose	Lactose
Pouvoir rotatoire à 20°C (en °dm <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> )	+ 52.7	- 93	+ 66.5	+ 55

**Tableau (III.4):** Le pouvoir rotatoire de quelques glucides.

### III.5. Définition du D-glucose

On peut considérer tous les glucides naturels comme dérivés métaboliques de l'ose le plus abondant, le D-glucose, qui contient 6 carbones. Aliment énergétique majeur des cellules, il représente l'unité structurale ou le précurseur des polysides les plus répandus dans la nature tels que l'amidon ou la cellulose [5]. Extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal à l'état libre ou combiné à d'autres oses, sous forme phosphorylé ou non [16]. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal). Le glucose est un constituant de toutes les cellules animales et végétales.

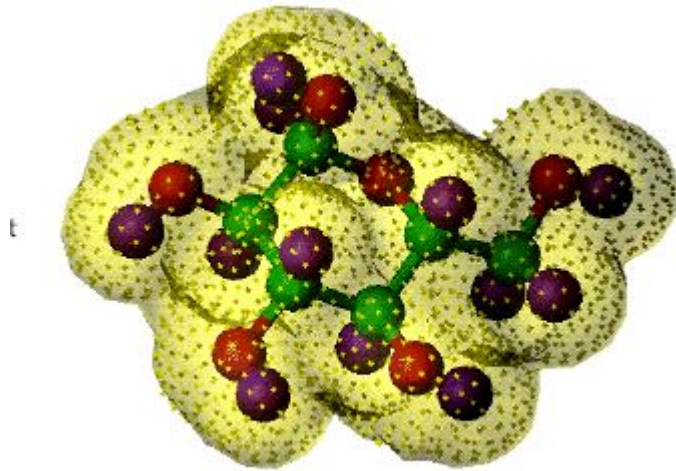
C'est la molécule carburant" du monde vivant, d'ailleurs 80% à 90% de l'énergie fournie par les hydrates de carbone est absorbée sous forme de glucose [17-18]. Il est abondant à l'état libre dans le miel et les fruits [19].

Chez l'homme, il représente la quasi-totalité des oses réducteurs du sang et du liquide céphalorachidien. On donne le nom de glycémie au taux de glucose sanguin ; sa valeur est relativement fixe et se situe, à jeun, aux environs de 1 g/L, dans le diabète pancréatique cette glycémie est généralement au dessus de 1.8g/L [20-21].

### III.6. Structure du D-glucose

Le glucose est un exemple d'un hydrate de carbone qui est généralement produit. C'est un ose le plus commun et classifié comme monosaccharide, un aldose, un hexose. On le connaît également comme sucre de sang et dextrose, parce qu'il est dextrogyre (la signification qui pendant qu'un isomère optique est tourne la lumière polarisée) [22]. Sa formule chimique est C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. La

masse molaire du glucose est de 180.156 g/mol.. Sa structure est présentée sur la **Figure (III.2)**



**Figure (III.2):** La structure du glucose  $C_6H_{12}O_6$

Il s'agit donc d'un glucide réducteur. Le glucose est une molécule polaire (grâce à ses groupements alcools), c'est pourquoi il est soluble dans l'eau.

### **III.7. Différentes représentations du D –glucose :**

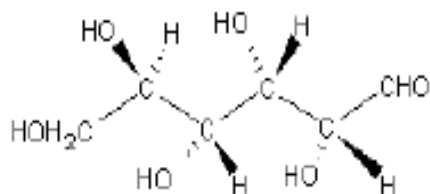
Le D-glucose est le plus commun des oses: il figure à l'état libre dans le sang et sous formes de polymère. Il constitue, entre autres, l'amidon et la cellulose. Les plantes et les bactéries photosynthétiques fabriquent chaque année des dizaines de millions de tonnes de ses polyholosides (polysaccharides). Cela justifie un examen détaillé de la structure du glucose: en outre, bien des traits de structure des monosaccharides (oses) se retrouvent dans l'exemple du glucose [23].

La représentation de la structure des oses est rendue complexe par l'existence de nombreux stéréo-isomères et de formes cyclisées. Nous allons étudier les différentes représentations utilisées en prenant l'exemple d'un hexose: le glucose.



### III.7.1. Représentation de Cram

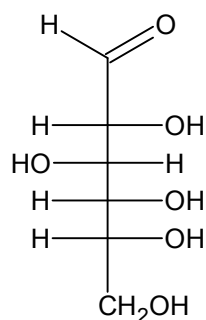
C'est la représentation classique dans l'espace utilisée pour les composés organiques, elle est rarement utilisée pour les oses car d'autres représentations plus pratiques ont été mises en place.



D-Glucose

### III.7.2. Projections de Fisher

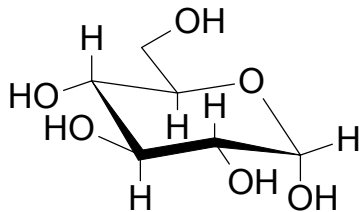
Dans la représentation de Fisher tous les atomes de carbones sont alignés sur une ligne verticale, la fonction carbonyle étant placée en haut, les groupes placés horizontalement à gauche de cette ligne peuvent être considérés comme en avant du plan et ceux situés à droite comme en arrière du plan. Cette représentation permet ainsi de classer les oses en deux catégories en fonction de la configuration du carbone asymétrique le plus élevé (le plus éloigné du carbonyle), lorsque celui-ci est de configuration R on a un ose de la série D, lorsqu'il est de configuration S on a un ose de la série L. La formule du D-glucose définie en projection de Fischer, est dite structure linéaire ou aliphatique, ou encore structure à chaîne ouverte. Cette structure n'apparaît qu'en solution [1].



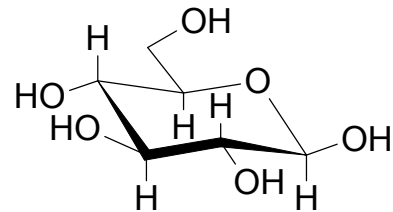
Représentation de Fischer  
du D-glucose

### III.7.3. Représentation conformationnelle des cycles

La conformation des oses sous forme cyclique, peut être représentée avec les positions axiales et équatoriales des substituants à partir d'une conformation de type " chaîne " pour le cycle.



$\alpha$ -D-glucopyranose

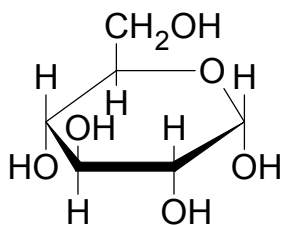


$\beta$ -D-glucopyranose

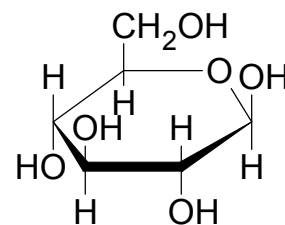
### III.7.4. Projection de Haworth

La projection de Haworth permet la représentation des oses sous formes cycliques, l'éther cyclique est représenté sous forme d'hexagone ou de pentagone et les substituants sont positionnés verticalement sur le cycle. Dans cette représentation l'oxygène de l'éther est toujours placé en haut, et le carbone anomérique (celui qui portait le carbonyle avant la cyclisation) est situé à droite de l'atome d'oxygène.

Il existe également deux formes cristallines du D-glucose, dites  $\alpha$  et  $\beta$ , caractérisées par des activités optiques différentes quand elles sont dissoutes [9]. Les études de diffractions aux rayons X ont confirmé les indications chimiques d'après lesquelles l'  $\alpha$ - D-glucose et le  $\beta$ -D-glucose sont des structures contenant un cycle de cinq atomes de carbone et d'un atome d'oxygène [1]:



$\alpha$ -D-glucose



$\beta$ -D-glucose

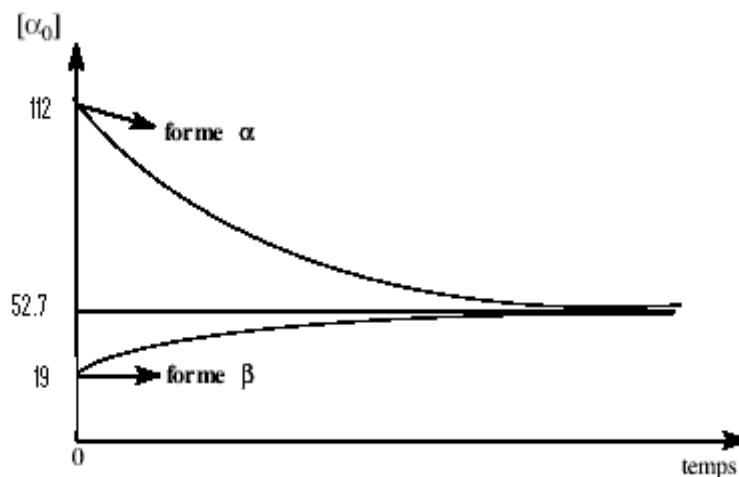
Les structures ainsi schématisées sont appelées projections de Haworth. Ces dernières ne représentent pas la forme réelle des molécules, mais elles donnent la configuration de chaque atome chiral. Quand l'  $\alpha$ -D-glucose ou le  $\beta$ -D-glucose est dissous dans l'eau, le cycle s'ouvre et la structure linéaire se forme.

### III.8. Propriétés physiques du glucose

- **Phénomène de mutarotation**

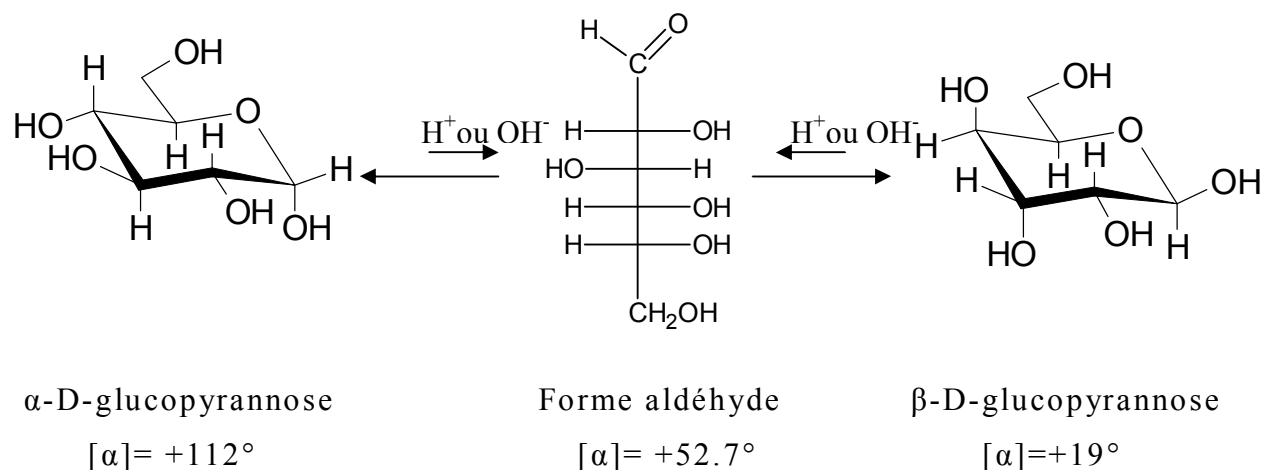
La cristallisation du D-glucose dans des solvants différents (éthanol, pyrimidine) conduit non pas à un seul produit mais à deux produits dont les pouvoirs rotatoires sont différents. Ces deux formes ont été qualifiées de forme  $\alpha$  ( $+112^\circ$ ), cristallisation dans l'éthanol, et de forme  $\beta$  ( $+19^\circ$ ), cristallisation dans la pyrimidine. Ces deux formes sont dites anomères [[9]

On observe pour chacune des formes mises en solution aqueuse, en fonction du temps, l'évolution du pouvoir rotatoire qui atteint pour chacune des formes la même valeur  $+52,7^\circ$ . C'est le phénomène de mutarotation voir la **Figure (III.3)**



**Figure (III.3):** Le phénomène de mutarotation du glucose

Donc la mutarotation est une interconversion entre deux anomères en passant par la forme acyclique. Cette réaction est catalysée par une base ou un acide, dans l'eau on obtient l'équilibre suivant [24]:



Ce phénomène intervient pour tous les oses possédant des formes cycliques lorsqu'ils sont en solution, les proportions des anomères étant variables pour chaque ose. Les principales caractéristiques physiques du glucose sont résumées dans le **Tableau (III.5)**

Caractéristiques physiques du glucose	
Masse moléculaire	180.16g/mol
Point de fusion	150°C
Densité	1.5620 g/cm <sup>3</sup> ( 18°C)
Pouvoir rotatoire $[\alpha]^{20}_D$	+52.7 °dm <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup>
Solubilité dans	
Eau	Très soluble
Ethanol	Peu soluble
Ether	Insoluble
Pyrimidine	Soluble

**Tableau (III.5) :** Caractéristique physiques du glucose [23]

### III.9. Propriétés chimiques

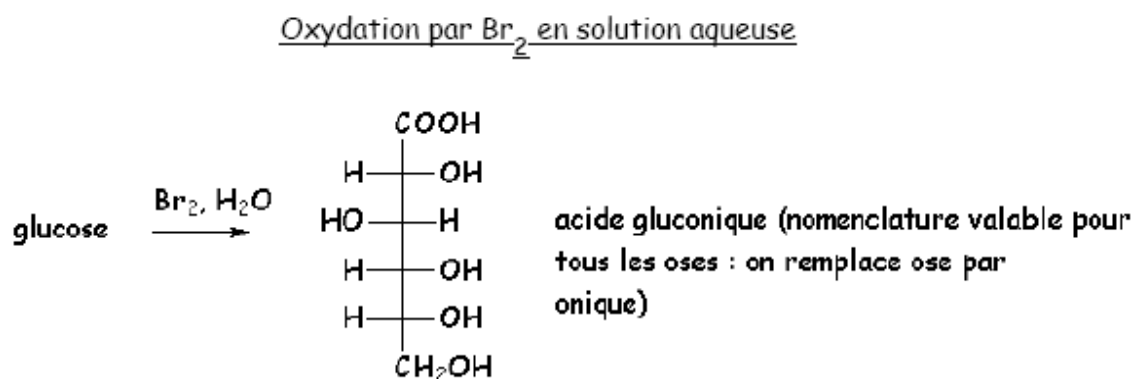
- Propriétés liées au groupement réducteur

#### 1. Réaction d'oxydation

Les oses sont des réducteurs plus faibles que les aldéhydes ou les cétones vrais. Les résultats d'oxydation dépendent des conditions de cette oxydation [25]

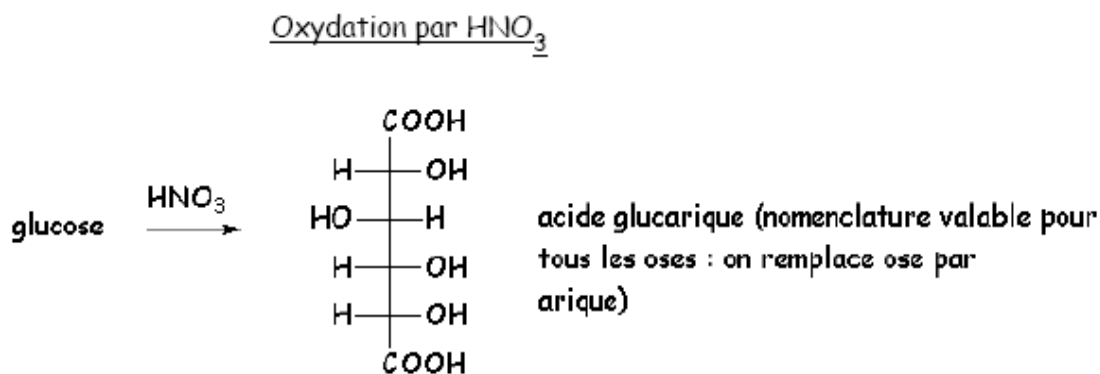
##### a. Oxydation par $\text{Br}_2$ ou $\text{I}_2$ en milieu alcalin:

On obtient les acides aldoniques, le glucose donne l'acide gluconique selon la réaction suivante:



##### b. Oxydation par l'acide nitrique à chaud:

Par oxydation plus poussée avec l'acide nitrique à chaud on obtient les acides aldariques qui sont des diacides possédant une fonction carboxylique sur le carbone 1 et le carbone 6, le glucose donne l'acide glucarique comme l'indique la réaction suivante:



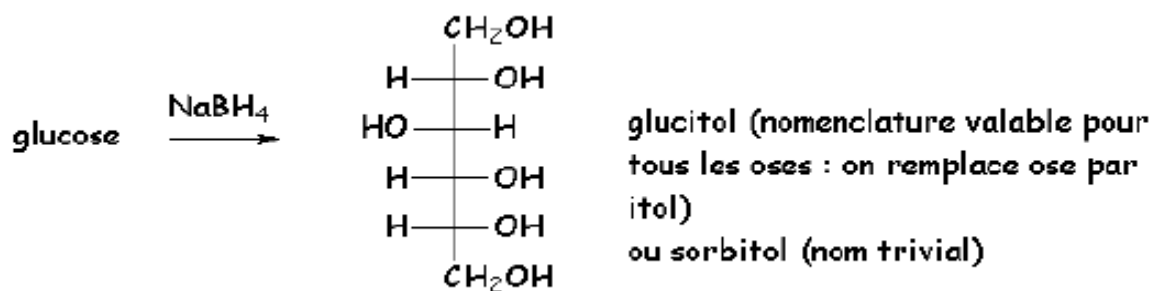
##### c. Si la fonction aldéhyde est protégée pendant l'oxydation

On obtient les acides uroniques oxydés uniquement sur la fonction alcool primaire. Le glucose donne l'acide glucuronique. Ce composé est le précurseur de la voie de synthèse de la vitamine C.

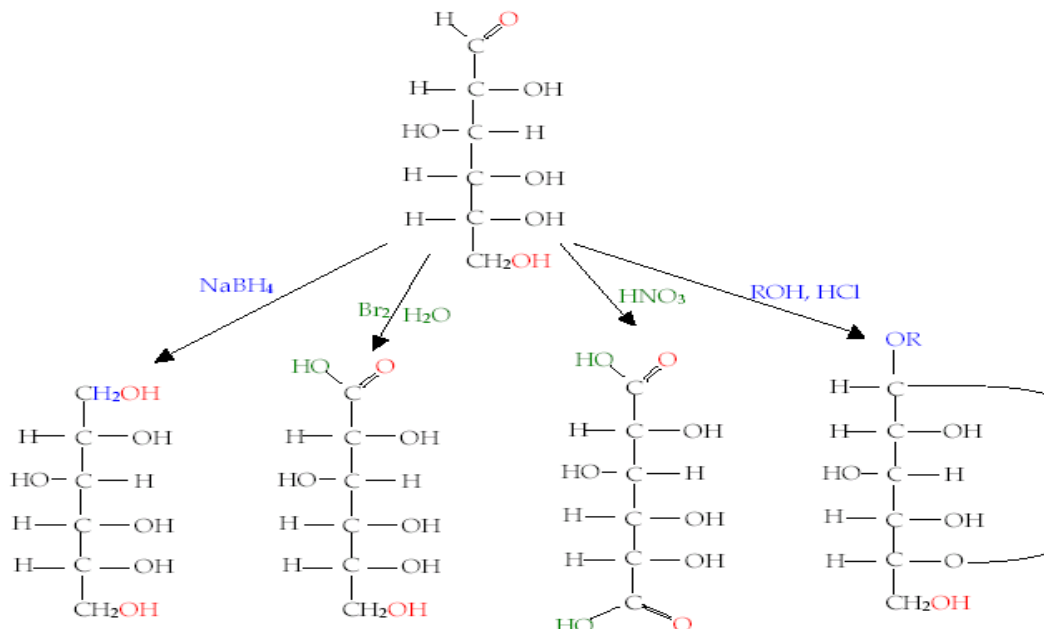
## 2. Réduction

Les réactions de réduction se font par hydrogénation catalytique, soit par action d'un borohydrure alcalin tel que  $\text{LiBH}_4$  ou  $\text{NaBH}_4$ . on obtient le polyalcool correspondant à l'aldose de départ qu'on appelle glucitol ou alditol

La réduction du **glucose** donne du sorbitol selon la réaction suivante



Le diagramme suivant (**Figure III.4**), illustre les principales réactions chimiques du glucose [26]



**Figure (III.4):** Diagramme montrant les différentes réactions du glucose

## III.10. Conclusion

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre l'origine des glucides et leur classification qui est divisée en deux grandes classes: les oses et les osides.

- Oses: glucides simples, non hydrolysables et réducteurs, comportant de 3 à 7 atomes de carbones.
- Osides : glucides complexes, hydrolysables et dont la fonction carbonyle est engagée dans une liaison avec autre composé.

Ensuite nous nous sommes attaché dans la deuxième partie à décrire quelques propriétés physico-chimiques de glucose, molécule qui nous intéresse plus particulièrement dans notre travail, ainsi que leurs principales réactions chimiques.

## **CHAPITRE IV**

### **Partie expérimentale**



### VI.1.1.Introduction

Le choix des techniques de caractérisation qui seront énoncées dans ce travail est conditionné par les propriétés importantes des matériaux étudiés à savoir la structure cristalline, la nature des groupements et des liaisons des argiles.

Ces propriétés physico-chimiques font appel, généralement à des méthodes d'analyses expérimentales dites physiques. Les techniques de caractérisation de ces matériaux sont celles requises par la science des matériaux telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge. Le principe de la spectroscopie U.V.-Visible sera également abordé dans cette partie puisque le dosage du glucose est effectué par un spectrophotomètre UV-Visible.

### VI.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soit en phase s'exprime par la loi de Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{IV.1})$$

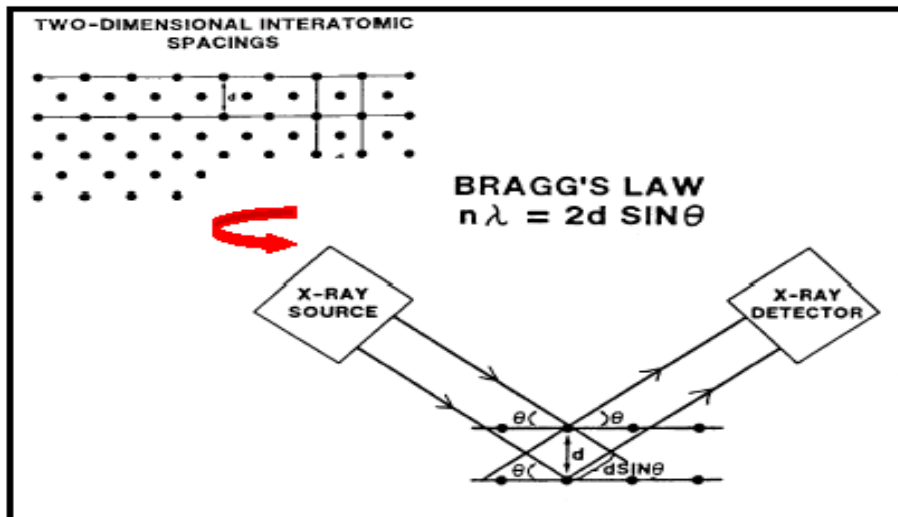
$\lambda$  : longueur d'onde de la source,

$d$  : espacement entre 2 plans parallèles d'une même famille du réseau cristallin,

$\theta$  : angle entre le faisceau incident et le réseau de plans.

Les minéraux argileux sont composés de feuillets silicatés superposés ( phyllosilicates ) : ceux-ci réfléchissent les rayons X, qui les atteignent sous une incidence donnée, et dans une direction donnée. L'énergie du faisceau diffracté est enregistrée selon l'angle de diffraction (Figure. IV.I.1).

Ensuite les spectres de diffraction ou diffractogrammes sont interprétés manuellement ou via un logiciel de traitement.



Figure( IV.I .1): Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg.

Dans le diffractogramme obtenu, les pics correspondent aux différents rayons diffractés en fonction de l'incidence du faisceau de RX

L'identification du minéral est donnée par la position d'un certain nombre de pics caractéristiques qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffraction [1].

Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées:

- méthodes des plaquettes orientées: une suspension d'argile est évaporée sur une plaquette en verre et séchée à une température ambiante. On obtient ainsi une orientation préférentielle des particules selon les plans (001). Ces raies apparaissent intenses.
- méthodes des poudres: par cette technique aucune direction particulière n'est privilégiée. Ce qui permet de mettre en évidence

le désordre des familles les uns par rapport aux autres, c'est la méthode qu'on a utilisée dans notre travail.

Donc la diffraction des rayons X est l'une des principales techniques de caractérisation des solides. Elle est facile à mettre en œuvre, et donne généralement des résultats suffisants. Cette technique permet l'identification de la nature des phases cristallines présentées dans le solide et de suivre l'évolution de la cristallisation.

Dans notre travail, on va identifier différents argiles (montmorillonite KSF naturelle et échangée par les ions ferreux). L'identification des argiles se fait essentiellement par l'observation des raies (hkl), ainsi les raies les plus intenses correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets sont représentés par les distances interréticulaires  $d_{001}$ .

L'ensemble des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique de type "Philips PW 1830", travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre ( $1.54\text{\AA}$ ).

Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre 5 et  $80^\circ$ .

### **VI.1.3 Infrarouge**

La spectroscopie IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à une fréquence de vibration associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et  $25\ \mu\text{m}$  (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire.

La spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique complémentaire à la diffraction des rayons X [2, 3, 4]. Cette méthode donne des informations importantes sur la structure des composés chimiques et permet de déterminer les différentes bandes de vibrations des matériaux étudiés.

Pour les argiles les bandes de vibration sont [5]

- des bandes entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  et 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de valence et aux vibrations de déformation des groupements OH des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- une bande entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux élongations Si-O-AL.
- une bande entre 900-950  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements hydroxyles liés à l'aluminium octaédrique H-O-AL.
- une bande entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux déformations angulaires des liaisons Si-O-M ( AL,Mg)

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier type "SHIMADZU FTIR 8300", sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids)

#### VI.I.4 Spectroscopie UV-Visible

En Spectroscopie U.V.-Visible, lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance, on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$ , est plus faible que celle d'incident. Le principe de la spectroscopie UV-visible d'une manière générale est donné dans la **Figure ( IV.I.2 )**. Cela est traduit par **la loi de Beer Lambert:**

$$A = I/I_0 = \varepsilon L C \quad (\text{IV.2})$$

**A:** absorbance,

**$\varepsilon$ :** coefficient d'extinction molaire en  $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,

**L:** longueur du parcours optique en cm,

**C:** concentration massique du composé dosé en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

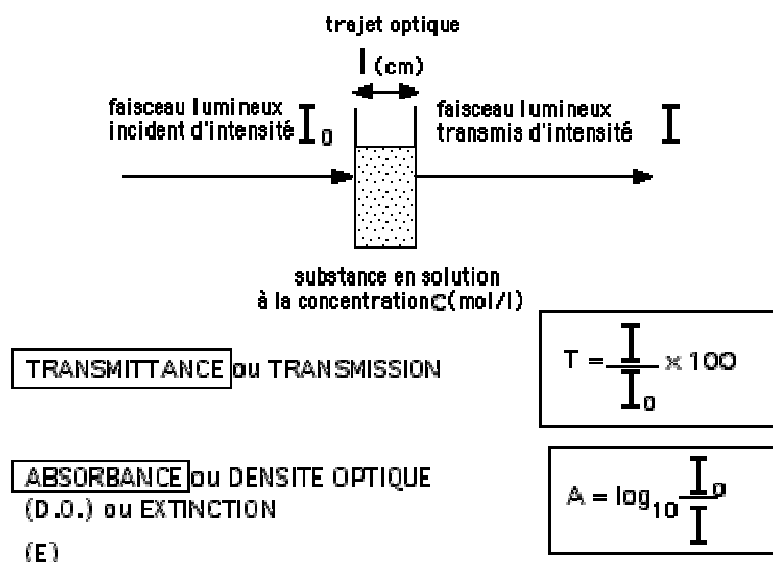


Figure (IV.I.2): Schématisation du principe de la spectroscopie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-Visible permet donc la détermination de la concentration de nombreux paramètres. Le principe de base reste cependant toujours le même. Au moyen de réactifs, on convertit en substance colorée le paramètre de l'échantillon dont on cherche la concentration. Cette substance semble colorée car elle absorbe certaines longueurs d'onde de lumière du spectre de la lumière blanche. La mesure spectrophotométrie se fait à la longueur d'onde la plus influencée par la substance colorée. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière de cette longueur d'onde avant et après le passage de la lumière à travers le tube. Les données de mesure qui sont enregistrées dans le spectrophotomètre, permettront de calculer la concentration.

## **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

L'objectif essentiel de notre travail étant d'étudier l'adsorption du glucose par une montmorillonite commerciale KSF échangée au Fe(II) dans le but de pouvoir l'utiliser en thérapeutique médicale. Dans un premier temps, nous avons fait subir à ce matériau un échange cationique par les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  à des durées d'échange variables (3h, 8h, 11h). Les échantillons ainsi préparés sont référenciés par  $\text{FCM}_3$ ,  $\text{FCM}_8$  et  $\text{FCM}_{11}$ , une comparaison de leur efficacité adsorbante et une optimisation des conditions d'échange ont été faites par la suite. Le problème principal qui s'est posé tout au long de cette partie du travail fut l'oxydation des ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$  au contact de l'air). Cette difficulté fut surmontée en utilisant le sel de mohr dont les ions ferreux sont stables relativement à ceux contenus dans les sulfates et les chlorures ferreux. L'échange des argiles a lieu dans une solution de sel de mohr qui est de meilleure stabilité que le sulfate ferreux. Pour maintenir les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en l'état, l'opération d'échange a été suivi d'un barbotage au gaz inerte "Argon".

Les essais d'adsorption ont été faits sur des suspensions de montmorillonites échangées par les ions ferreux (1.5 g d'argile échangée pour 250 ml d'une solution de glucose à 2g/l), le dosage du glucose est effectuée par une méthode biochimique "enzymatique"

Les techniques de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR) de différents solides étudiés, nous a permis de faire les deux conclusions suivantes:

- l'échange de la montmorillonite KSF avec les ions ferreux provoque une évolution de la distance interfoliaire. Le protocole expérimental utilisé d'échange n'a pas affecté la structure de la montmorillonite, on voit apparaître les mêmes raies sur les diffractogrammes. Nous notons de même que l'intensité de la  $d_{001}$  est la plus importante pour  $\text{FCM}_8$ , échantillon avec lequel on a obtenu le plus haut taux de fixation du glucose.
- la spectroscopie infrarouge nous a informé sur les différentes bandes d'absorption des différents échantillons préparés. Nous

notons l'apparition d'une nouvelle bande entre (3350 - 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les deux matériaux FCM8 et FCM11, elle correspond au sulfate ferreux.

L'étude cinétique de fixation du glucose par les trois matériaux utilisés tels que FCM<sub>3</sub>, FCM<sub>8</sub> et FCM<sub>11</sub>, nous a permis de constater que le matériau FCM<sub>8</sub> donne une bonne rétention du glucose, pour laquelle 40.5% sont adsorbés au bout de 8 heures. Pour rappel, le résultat que nous avons retrouvé avec FCM<sub>8</sub> est meilleur que celui obtenu avec une clinoptilolite échangée au  $\text{Fe}^{2+}$

Ce travail nous a permis de mettre en évidence les propriétés des montmorillonites à fixer le glucose et de mettre le point sur les paramètres optimums influençant la cinétique de rétention du glucose.

Cette étude est prometteuse mais un certain nombre d'informations et de caractérisations reste à compléter. La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  est particulièrement adaptée pour l'étude de la nature et de la distribution des minéraux contenant du fer, elle nous permettra de connaître les différents degrés d'oxydation du Fe et son environnement d'une part et s'il y a de nouveaux doublets dans l'argile contenant le glucose. La DSC nous donnera des informations s'il y a l'apparition d'autres pics à part ceux qu'on obtient classiquement avec les argiles.

Enfin des études similaires seront faites sur des argiles locales par valoriser le sol Algérien.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **S.Caillère, S.Henin, M.Rautureau, (1982).**" Minéralogie des argiles,I - Structure et propriétés physico-chimiques". 2<sup>ème</sup> Ed, Masson. Paris.
- [2] **A. Carrère, (2002).** Thèse doctorat. Université Joseph Fourier de Grenoble (UJF).
- [3] **N.Bouhent, (2002).** Thèse doctorat. U.S.T.M.B. Oran.
- [4] **La Grande Encyclopédie (A) (1971).** Vol 2, éd. Larouse
- [5] **Damour et Selvetat, (1847).** An. Phy. chim. , 21,378
- [6] **U. Hoffman, K. Emedell, D. Wilm , (1993).** J.Z.Krist. 86, 340-348.
- [7] **C.E.Marshall, (1935).** J.Z.Krist. 91, 433-449.
- [8] **S.B.Hendricks, (1942).** J.Geol. 50, 276-290.
- [9] **S.Caillère, S.Henin, M.Rautureau, (1982).**" Minéralogie des argiles,II- Classification et nomenclature".2<sup>ème</sup> éd, Masson. Paris.
- [10] **MOREL R. (1996)** - Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.
- [11] **TUCKER M.E. (1981)** - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.
- [12] **C.H. Bardon, (1983).** Revue de l'IFP.
- [13]**Ruellan and J.Deletang, (1967).**" Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols", Orstom, Paris
- [14] **R.Grim, F.Bradley, G.L.Clarck, (1937).** J.Z.Krist.97,216.
- [15] **G.Schwedt, (1993).** Méthodes d'analyses. Edition française, France
- [16] **Bouaziz R., Rollet A-P., (1972).** l'analyse thermique tome 2: l'examen des processus chimiques, Editions GAUTHIER-VILLARS,.
- [17] **R.C.Mackenzie, (1981).**7<sup>th</sup>.I nter. Clay conf., Bologna and Pavia, Advanced, Tech. for clay Minerals Analysis. Ed.Elsevier.
- [18] **Z.Talha, (2003).** " Synthèse et étude de l'acidité de différents supports solides microporeux et mesoporeux", thèse de magister ORAN.
- [1] **H.Kayser. Wied, (1881).** Ann 14, 451

- [2] **B.Weber, J.Jehrhart, A.Thomas, (1988).** Surfaces des solides. Physisorption. Chimisorption. Ségrégation. Technique de l'ingénieur, Vol A 245,N°8,p.1-22,
- [3] **Mémento technique de l'eau, (1978).** Tome 1, huitième édition Dégagement.
- [4] **M. Charrier, (1996).** Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de montpellier.
- [5] **H. Chevolet, (1996).** Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Edition CEBEDOC, liège.
- [6] **A.Tahani, (1993).** Thèse de doctorat en génie des procédés. Université d'Orléans.
- [7] **A.Haouzi, (1997).** Thèse de doctorat. Université Montpellier II.
- [8] **COUDERC Gaetan,( 2002).** "Thèse de doctorat " Contribution a l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux " Université de lyon .
- [9] **Ghinwa Naja juillet( 2001),**" Réactivité des associations organo-ménirales dans une lagune d'eaux de mines ; fixation du plomb par des matières biologiques « thèse de doctorat,.
- [10] **Kinniburyi.D.G.(1986).** "General purpose adsorption isotherm, environnemental" science and technologie. Vol (9), 895-904.
- [11]**G.Bohart, E.N.Adams, (1920).** J.Am.Chem.Soc.42, 523 ,544.
- [12] **C.E.Chitour, (1992).** Physico-chimie des surfaces. Vol 1, O.P.U.
- [13] **D.Govanovic, S.Kolouid, (1970).** J. Zerteschrift wid zerteschrift fur polymore. 235, 1214-1235.
- [14] **C.Pierre, R.N. Smith, (1962).** J. Pyhs. Chem. 56, 756.
- [15] **D.M.Young, A.D.Crowell, (1962).**" Physical adsorption of gases" chapter IV, Ed. cad. Press.
- [16] **M.Letort, X. Duval, L.Bonnetain. (1952).** J.C.R.Acad.Sci. 252, 363.
- [17]**L.N.Chiou, C.M.Uang,J.F.Hang,(1990).**J.Colloids and Surfaces. 46, 327-337.
- [18] **R.P.Schwarzenbach, P.M.Gschwend, D.M.Imboden, (1981).** Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, INC.
- [19] **M.Déribère, A.Esme, (1941).** La bentonite, les argiles colloïdales et leurs emplois.

- [20] **J.B.Dixon, J.B.Weed, (1977).** Minerals in Soil environnements. Soil Sci.Soc.of America, Madison, Wis eds
- [21] **F.Cadena, (1989).**J. environ. Engineering. 115,756-767
- [1] **Philip W. Kuchel , Gregory B. Ralston, (1995).**" Biochimie 1, cours et problèmes", Série Schaum
- [2] **François chapeville et hubert clausser, et al, (1974).**" Biochimie" Série Hermann
- [3] **Cl. Audigie, (1977).** " Biochimie métabolique".. Doin Editeurs . Paris
- [4] **P.Karlson, (1970).** " Biochimie " 2<sup>ème</sup> Edition DOIN. Paris.. p 268, 294.
- [5] **Pierre Louisot,(1989).**" Biochimie générale et médicale". SIMEP..
- [6]**H. Horton, L. Moran , R.Ochs , J. Rawn, K. Scrimgeour,(1993).**  
" Principes de biochimie ".
- [7] **Weil.J.,H.,(1995).** " Biochimie générale", Masson, Paris, 7 Ed , 149-1172.
- [8] **Jean Delaunay, (1988).**" Biochimie", Série Hermann.
- [9] **Donaldvoet. Judithg.voet. charlotte w. Pratt.** " fundamentals of biochemistry
- [10] **Jean-patrick lafon .Catherine tharaud – prayer.Gilles levy,(1996).**  
"Biologie des plantes cultivées tome 1 organisation physiologie de la nutrition", 2<sup>ème</sup> édition..p97.98.99
- [11] **Roche, (1968).** " L'industrie sucrière", in R.Scriban Les industries Agricoles et Alimentaires ( Progrés des Sciences et Techniques), Lavoisier-TEC & doc, Paris.
- [12] **Albert L.Lehninger, (1977).** Biochimie " bases moléculaires de la structure et des fonctions cellulaires"2<sup>ème</sup> Ed. Flammarion médecine-sciences.
- .[13] **François chapeville et hubert clausser,(1974).** "biochimie ". Série Hermann.
- [14]**J.-M.Barry & E.-M. Barry,(1971).**"Eléments de biochimie structurale".Edition Masson et Cie.
- [15] **Pilardeau. P., (1995).** " Biochimie des activités physiques et sportives ", Tome 2, 481-537

- [16] **M.Javillier, M.Polonovsk, M.Florkin, P.boulanger, M. Lemoigne, J. Roche, R. Wurmser,(1963).**" Traité de biochimie générale ", tome II les agents des synthèses et des dégradations biochimiques".Edition Masson et Cie.
- [17] **Bierman E.L,(1979).**" Carbohydrates, sucrose and human diseases". Am J Clin Nutr; 32:2712-22
- [18] **Pigman W. W., and D. Horton (Eds), (1972).** The carbohydrates, vols 1A et 1B Academic Press, New York.
- [19] **J.Schmitz., J,L. Bresson.**"Substrat énergétiques"
- [20] **Ceriello A. (1996).** "Acute hyperglycaemia and oxidative stress generation". Diabetici Medecine 14: 45-49
- [21] **Pitzer KR, Desai S, Dunn T, Edelman S, Jayalakshmi Y, Kennedy J, Tamada JA, Potts RO,(2001).**" Detection of hypoglycemia with the GlucoWatch biographer". Diabetes Care May;24(5):881-5
- [22] **Bernier J.J., Adrian J., Vidon V,(1988).** " les aliments dans le tube digestif". Eds, Doin, Paris,
- [23] **Cadogan JLG, ed.(1996).** Dictionary of organic Compounds. Volume 4, 6<sup>th</sup> Ed. New York: Chapman & Hall; pp 3330.
- [24] **Lodish H, ed. (2000).** " Molcular Cell Biology".4<sup>th</sup> Ed. New York, NY: W.H.Freeman and Company; pp 20.
- [25] **C.Costes,(1980).**" Éléments de biochimie structurale".
- [26] **McMurry J, ed. (1996).** Organic Chemistry. 4<sup>th</sup> Ed. Pacific Grove,CA: Brooks/Cole Publishing Company.
- [1] **A.Baronnet, (1988).** Minéralogie. Dunod, Parais.
- [2] **E.M.Flanigen, H.A. Szymanski et H. Khatami, (1971).** Adv. Chem. Ser. 101, 201.
- [3] **J.C. Vadrine, (1984).** " Caractérisation of heterogenous catalyst", F. Delany, Ed, Marcel Dekker , New York, 161.
- [4] **P.B.Dutta et B.D. Barco, (1988).** J. Phy. Chem, 92, 354,
- [5] **V.C. Farmer and J.D. Russel, (1967).** " Clays and Clays" Min, 15, 121