

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

ECOLE DOCTORALE: SCIENCES DE LA VIE, DE LA SANTE ET DE L'ENVIRONNEMENT

FACULTE DE MEDECINE DE PHARMACIE ET D'ODONTOLOGIE



ANNEE 2015

N°151

**CARACTERISATIONS DE L'ATTAPULGITE DE  
MBODIENE EN VUE D'ESSAIS DE PREFORMULATIONS  
PHARMACEUTIQUES AVEC L'AMANDE DE MANGUE  
ET LE SULFATE DE ZINC**

**THESE DE DOCTORAT**

**Formation doctorale : Biologie et Pathologies Humaines**

**Spécialité : Sciences des Médicaments**

**Discipline : Chimie Minérale**

**PRESENTEE ET SOUTENUE**

**Le 30 Mai 2015**

*Par*

**Dr Rokhaya SYLLA GUEYE**

**MEMBRES DU JURY**

<b>Président :</b>	Amadou	DIOUF	Professeur UCAD-Dakar
<b>Rapporteurs :</b>	Abdoulaye Mohamed Lamine Mamadou	DIENG GAYE FALL	Maître de Conférences UT-Thiès Professeur UCAD-Dakar Professeur UCAD-Dakar
<b>Examineurs :</b>	Catherine A. Augustin	DAVY NDIAYE	Professeur ECL-Lille Maître de Conférences Agrégé UCAD-Dakar
<b>Directeurs de thèse :</b>	Alassane Mouhamadou Bassir	WELE DIOP	Professeur UCAD-Dakar Professeur UCAD-Dakar

Par ce travail, je rends grâce à Allah et prie sur son prophète Mouhamed  
salallahou aleyhi wa salam

Je dédie cette thèse

A mon père, silence assourdissant...

A Aïssatou Dié Marième Fall Moreau, plus qu'amie, plus que sœur. Tu  
auras tellement fait pour moi que je ne puis trouver les mots pour le  
dire, ni combler ce vide que tu as laissé en moi.

A Ibou Sarr, pour cette graine d'intellectuelle que tu as aidée à germer

A Ndiol Diop et Yeyya Wane

Que Dieu vous accueille tous au Paradis

A ma mère ...silence assourdissant... longue vie et santé d'acier

A mon cher époux pour tout et surtout ta patience,

A mes chers enfants, Saly ma poupée, la bonne voie est là !

Daouda, mon petit homme qui m'apaise.

Courage à vous, la consécration est au bout de l'effort.

J'ai essayé autant que possible d'être présente physiquement et

moralement et nous espérons vous avoir inculqué les vertus

d'un bon musulman qui feront de vous des adultes accomplis,

amine

A toute ma famille

A mes ami(e)s

A tous les pharmaciens d'officine

## REMERCIEMENTS

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont contribué à ce travail notamment :

**Au Professeur Yérim Mbagnick DIOP,**

Votre détachement de certaines choses peut parfois méprendre, mais ce n'est que grandeur d'âme. Vous avez été le premier à m'accueillir, vous avez initié ce travail, vous avez été là pour m'encourager et me soutenir. Reconnaissance et prières;

A tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Organique et Thérapeutique (F.M.P.O., UCAD), sans qui ce travail n'aurait pu être ;

A tout le Personnel du Département de Pharmacie (F.M.P.O., UCAD), sans qui ce travail n'aurait pu aboutir ;

Au Dr Charles HADJADJ, que j'ai connu par le biais du Pr Yérim Mbagnick DIOP, qui a gracieusement mis à ma disposition plus d'une vingtaine de variétés de mangues (succulentes en plus);

Au Dr Fatou Bintou Sar SARR pour sa disponibilité et son expertise;

Au Dr Malé SARR, sans qui l'étude *ex vivo* n'aurait pu bien se dérouler ;

A tout le personnel du Laboratoire de Contrôle des Médicaments Vétérinaires ;

A toute l'équipe de Génie Civil de l'École Centrale de Lille et particulièrement aux Professeurs Frédéric SKOCZYŃSKI et Cathérine DAVY ;

A Mr Modou LO, F.S.T.;

A Mr Alfonso Gonzales, Directeur d'exploitation de SEN-MINES ;

A Mr Seydina Omar Niass, Ciments du Sahel ;

A Mr Papa Goumbo Lô, D.G. du C.E.R.C.E.Q. S.A. ainsi que tout le personnel ;

Au Projet d'Appui à la Promotion des Enseignantes-chercheuses du Sénégal P.A.P.E.S. qui a bien voulu financé ce travail ;

A toutes les personnes qui y ont contribué d'une manière ou d'une autre.

### Au Professeur Amadou DIOUF

Au-delà de l'honneur fait à mon égard de présider ce jury, je crois que c'est tout un symbole car vous avez été mon co-directeur de thèse de doctorat d'exercice, il y a vingt et un ans. Depuis, vous avez été toujours présent. Plus que des remerciements, je formule des prières pour encore du meilleur à venir.

### Au Professeur Mohamed Lamine GAYE

En plus d'avoir accepté d'être rapporteur avec objectivité sans nul doute, vous aurez participé à ma formation et à ce travail très significativement. Je vous remercie sincèrement pour tout et à travers vous tout le personnel du Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques.

### Au Professeur Mamadou FALL

Je vous remercie d'avoir bien voulu être rapporteur et encore d'avoir beaucoup fait pour mon insertion universitaire. Je vous prie d'accepter toute ma reconnaissance.

### Au Maître de Conférences Abdoulaye DIENG

Je vous remercie d'avoir bien voulu être rapporteur de ma thèse avec spontanéité et beaucoup de rigueur scientifique. Je vous prie d'accepter l'assurance de ma haute estime.

### Au Professeur Cathérine A. DAVY

Vous avez beaucoup contribué à l'avancement de mes travaux de thèse. J'ai eu à apprécier votre rigueur, votre pertinence et votre disponibilité scientifiques. Veuillez recevoir toute ma reconnaissance.

## Au Maître de Conférences Agrégé Augustin NDIAYE

Vous avez inéluctablement donné une autre dimension à ce travail, vous avez en réalité codirigé ce travail et avec beaucoup d'engagement. Votre désintéret n'a d'égal que votre grandeur et votre ouverture scientifique. Je vous prie d'accepter toute ma reconnaissance.

## Au Professeur Mouhamadou Bassir DIOP

Sans vous, ce travail n'aurait pas eu une certaine orientation. Vous m'avez accueillie, encadrée, aidée avec beaucoup de générosité, de désintéret, d'humilité et de rigueur scientifique. Je vous prie d'accepter toute ma reconnaissance.

## Au Professeur Alassane WELE

Je ne l'oublierai jamais, spontanément, vous avez accepté de m'encadrer et de m'intégrer dans votre laboratoire. De plus, le bon aboutissement de ce travail aura été au centre de vos préoccupations. Vous avez tout supervisé avec énormément de rigueur scientifique. Grâce à vous, je réalise un rêve. Je suis sûre qu'à vos côtés, j'irai loin avec l'aide de Dieu. Je vous prie d'accepter toute ma reconnaissance et mon engagement.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Groupe de six tétraèdres .....	5
Figure 2 : Tétraèdre isolé .....	5
Figure 3 : Réseau hexagonal de tétraèdres .....	5
Figure 4 : Octaèdre et couche octaédrique .....	6
Figure 5 : Représentation schématique d'une structure argileuse .....	7
Figure 6 : Structure de la kaolinite .....	8
Figure 7 : Structure de la smectite .....	9
Figure 8 : Structure de l'illite .....	10
Figure 9 : Structure du chlorite .....	10
Figure 10 : Structure de la palygorskite projection .....	11
Figure 11 : Projection sur le plan [001] de la maille de la palygorskite modèle trioctaédrique .....	25
Figure 12 : Projection sur le plan [001] de la maille de la palygorskite modèle dioctaédrique .....	26
Figure 13 : Acide ascorbique .....	34
Figure 14 : Structure de base des flavonoïdes .....	37
Figure 15 : Sites potentiels de chélation des ions métalliques sur les flavonoïdes .....	39
Figure 16: Coupe transversale de la mangue .....	47
Figure 17 : Port de Mangifera indica (Source : mauroguanandi) .....	48
Figure 18 : Classification d'Atterberg .....	53
Figure 19 : Représentation schématique de la fluorescence X .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 20 : Diagramme schématique de l'interféromètre de Michelson, configuré pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF .....	58
Figure 21 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'U.I.P.A.C. ....	62
Figure 22 : Cation de bleu de méthylène .....	66
Figure 23 : Cliché MEB de l'attapulgite de Mbodiène .....	81
Figure 24 : Cliché MEB d'un cube d'ankérite .....	82
Figure 25 : Cliché MEB de l'attapulgite de Mbodiène avec des cubes d'ankérite .....	82
Figure 26 : Cliché MEB de palygorskite .....	83
Figure 27 : Cliché MET de la palygorskite de Mbodiène .....	83
Figure 28 : Cliché MET de palygorskite de Torrejon (Espagne) avec des cristaux d'illite .....	84
Figure 29 : Granulométrie laser de l'échantillon 1 .....	85
Figure 30 : Granulométrie au laser de l'échantillon 2 .....	85

Figure 31 : Diffractogramme de l'échantillon d'attapulгите de Mbodiène .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 32 : Diffractogramme de la fraction argileuse .....	87
Figure 33 : Diffractogramme de l'échantillon 6 .....	88
Figure 34 : Spectre IR de l'échantillon d'attapulгите brute de Mbodiène.....	91
Figure 35 : Spectre IR de l'échantillon 5 .....	92
Figure 36 : Spectre IR de l'échantillon 4 .....	93
Figure 37 : Spectre IR de l'échantillon 1 .....	93
Figure 38 : Spectre IR de l'échantillon 6 .....	94
Figure 39 : Spectre IR de l'échantillon 8 .....	94
Figure 40 : Spectre IR de l'échantillon 3 .....	95
Figure 41 : Spectre IR de l'échantillon 7 .....	95
Figure 42 : Courbes d'ATG et d'ATD de l'échantillon d'attapulгите brute de Mbodiène .....	96
Figure 43 : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'attapulгите brute attapulгите brute.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 44 : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'échantillon 1 .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 45 : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'échantillon 4 .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 46 : Droite d'étalonnage de la solution de 1,1 diphényl-2 picryl hydrazyl DPPH•.....	108
Figure 47 : Pourcentages d'inhibition de l'activité oxydante du DPPH• par des amandes de différentes variétés de mangues .....	109
Figure 48 : Pourcentages d'inhibition de l'activité oxydante générée par le DPPH• .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 49 : Cellularité des différents groupes de souris étudiés .....	111

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification simplifiée des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces .....	12
Tableau II : Les principales espèces oxydantes .....	32
Tableau III : Les différentes classes de polyphénols	
Tableau IV : Répartition granulométrique de l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène .....	84
Tableau V : Composition minéralogique de l'échantillon d'attapulgite brute de Mbodiène.....	87
Tableau VI : Composition chimique de l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène.....	89
Tableau VII : Composition chimique des échantillons provenant des différents traitements effectués .....	90
Tableau VIII: Surfaces spécifiques et volumes des pores de différents échantillons d'attapulgite ...	98
Tableau IX: Echelle d'aptitude à l'écoulement (Classification de Carr).....	105
Tableau X : Rendements de l'extraction méthanolique des amandes de différentes variétés de mangues.....	106

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>PREMIERE PARTIE : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES</b> .....	2
<b>I. DEFINITIONS ET ORIGINES</b> .....	2
<b>II. MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES ARGILES</b> .....	3
<b>II.1. Les Règles de Pauling</b> .....	3
<b>II.1.1. Règle de coordination</b> .....	3
<b>II.1.2. Règle de valence électrostatique</b> .....	4
<b>II.1.3. Règle de stabilité</b> .....	4
<b>II.1.4. Règle d'économie</b> .....	4
<b>II.2. Description générale des argiles</b> .....	6
<b>III. CLASSIFICATION</b> .....	7
<b>III.1. Les kaolinites</b> .....	7
<b>III.2. Les smectites</b> .....	8
<b>III.3. Les illites</b> .....	9
<b>III.4. Les chlorites</b> .....	10
<b>III.5. Les argiles fibreuses ou minérales à pseudo-feuillets</b> .....	11
<b>IV. UTILISATIONS DES ARGILES</b> .....	13
<b>IV.1. Intérêt scientifique</b> .....	13
<b>IV.2. Intérêt pour l'industrie pétrolière</b> .....	13
<b>IV.3. Intérêts en géo-ingénierie et en génie civil</b> .....	14
<b>IV.4. Intérêt en agronomie</b> .....	14
<b>IV.5. Utilisations comme matériau de construction et d'outillage</b> .....	15
<b>IV.6. Utilisations comme granulés absorbants</b> .....	15
<b>IV.7. Utilisations dans l'industrie chimique</b> .....	16
<b>IV.8. Utilisations comme charges dans les peintures, plastiques et caoutchoucs</b> .....	16
<b>IV.9. Utilisations dans l'industrie du papier</b> .....	16
<b>IV.10. Utilisation comme nourriture animale</b> .....	16
<b>IV.11. Autres utilisations</b> .....	16
<b>CHAPITRE II : UTILISATION DES ARGILES EN PHARMACIE ET EN</b>	
<b>COSMETOLOGIE</b> .....	18
<b>I. ARGILES UTILISEES EN PHARMACIE ET EN COSMETOLOGIE</b> .....	19
<b>I.1. La bentonite ou silicate d'aluminium hydraté colloïdal natif</b> .....	19

I.2. Le kaolin ou silicate d'aluminium .....	19
I.3. La laponite ou silicate de magnésium.....	20
I.4. La sépiolite ou trisilicate de magnésium .....	20
I.5. Le talc .....	20
I.6. L'attapulгите .....	20
II. POSSIBILITES DE DEVELOPPEMENT DES ARGILES.....	21
CHAPITRE III : L'ATTAPULGITE DE MBODIENE.....	23
I. GENERALITES SUR LES PLYGORSKITES .....	23
I.1. Etude minéralogique.....	23
I.2. Propriétés physicochimiques de l'attapulгите.....	26
I.3. Principales utilisations de l'attapulгите.....	28
II. L'ATTAPULGITE OU PLYGORSKITE DE MBODIENE.....	29
CHAPITRE IV : STRESS OXYDATIF ET SUBSTANCES NATURELLES.....	31
I. LE STRESS OXYDANT .....	31
II. LES ANTIOXYDANTS NATURELS .....	33
II.1. L'acide ascorbique ou vitamine C .....	34
II.2. Les tocophérols .....	34
II.3. Les polyphénols .....	34
II.4. Les flavonoïdes .....	36
II.5. Les anthocyanosides.....	40
II.6. Les tannins .....	40
II.7. Les phénols simples et les acides phénoliques .....	41
II.8. Les coumarines.....	41
II.9. Les quinones .....	41
II.10. Les stilbènes .....	42
II.11. Les lignanes.....	42
II.12. Les caroténoïdes .....	42
III. Le Manguier ou <i>Mangifera indica</i> (ANACARDIACEES).....	44
III.1. Description botanique.....	44
III.2. Composition chimique .....	46
III.3. Utilisations .....	46
DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE.....	49
CHAPITRE V : MATERIEL ET METHODES .....	50

<b>I.</b>	<b>CARACTERISATIONS MINERALOGIQUE ET PHYSICOCHEMIE</b>	<b>50</b>
<b>I.1.</b>	<b>Cadre d'étude</b>	<b>50</b>
<b>I.2.</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>50</b>
<b>I.2.1.</b>	<b>Matériel</b>	<b>50</b>
<b>I.2.1.1.</b>	<b>Matériel minéral</b>	<b>50</b>
<b>I.2.1.2.</b>	<b>Réactifs et appareillage</b>	<b>50</b>
<b>I.2.2.</b>	<b>Méthodes</b>	<b>51</b>
<b>I.2.2.1.</b>	<b>Analyse morphologique</b>	<b>51</b>
<b>I.2.2.1.1.</b>	<b>Microscopie électronique</b>	<b>51</b>
<b>I.2.2.1.2.</b>	<b>Granulométrie</b>	<b>52</b>
<b>I.2.2.2.</b>	<b>Analyse minéralogique et structurale</b>	<b>54</b>
<b>I.2.2.2.1.</b>	<b>Utilisations de rayons X</b>	<b>54</b>
<b>I.2.2.2.2.</b>	<b>Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)</b>	<b>57</b>
<b>I.2.2.2.3.</b>	<b>Analyses thermiques</b>	<b>59</b>
<b>I.2.2.2.4.</b>	<b>Isothermes d'adsorption</b>	<b>60</b>
<b>a)</b>	<b>Détermination de la surface spécifique par la méthode BET</b>	<b>60</b>
<b>b)</b>	<b>Détermination de la taille des pores par la méthode BJH</b>	<b>62</b>
<b>I.2.2.2.5.</b>	<b>Humidité relative</b>	<b>63</b>
<b>I.2.2.2.6.</b>	<b>Mesure de la densité</b>	<b>64</b>
<b>I.2.2.2.7.</b>	<b>Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)</b>	<b>64</b>
<b>a)</b>	<b>Par échange avec l'ion cobaltihexamine</b>	<b>64</b>
<b>b)</b>	<b>Méthode au bleu de méthylène</b>	<b>65</b>
<b>I.2.2.2.8.</b>	<b>Mesure de la teneur en eau</b>	<b>66</b>
<b>I.2.2.2.9.</b>	<b>Détermination de la perte au feu</b>	<b>67</b>
<b>I.2.2.2.10.</b>	<b>Limite de liquidité. Limite de plasticité</b>	<b>67</b>
<b>I.2.2.2.11.</b>	<b>Indices associés aux limites de liquidité et de plasticité</b>	<b>68</b>
<b>I.2.2.3.</b>	<b>Méthodes de caractérisation de la pharmacopée</b>	<b>70</b>
<b>I.2.2.3.1.</b>	<b>Masse volumique en vrac</b>	<b>70</b>
<b>I.2.2.3.2.</b>	<b>Masse en volumique après tassement</b>	<b>71</b>
<b>I.2.2.3.3.</b>	<b>Indice de compressibilité. Indice de Hausner</b>	<b>71</b>
<b>I.2.2.3.4.</b>	<b>Pouvoir de gonflement</b>	<b>72</b>
<b>I.2.2.3.5.</b>	<b>Essai de cisaillement</b>	<b>72</b>
<b>II.</b>	<b>ETUDE DE PROPRIETES DE L'AMANDE DE MANGUE</b>	<b>73</b>
<b>II.1.</b>	<b>Cadre d'étude</b>	<b>73</b>
<b>II.2.</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>73</b>

II.2.1. Matériel.....	73
II.2.1.1. Matériel végétal .....	73
II.2.1.2. Matériel animal .....	73
II.2.1.3. Réactifs et appareillage.....	73
II.2.2. Méthodes.....	74
II.2.2.1. Extraction.....	74
II.2.2.2. Caractérisation des flavonoïdes .....	74
II.2.2.3. Indices de la matière grasse de l'amande de mangue .....	74
II.2.2.3.1. Indice d'acides.....	74
II.2.2.3.2. Indice de saponification .....	75
II.2.2.3.3. Indice de peroxydes.....	75
II.2.2.3.4. Indice d'iode .....	75
II.2.2.4. Profil des acides gras de l'amande de mangue .....	76
II.2.2.5. Evaluation de l'activité antioxydante par chromatographie sur couche mince C.C.M.....	76
II.2.2.6. Evaluation <i>in vitro</i> de l'activité antioxydante .....	77
II.2.2.7. Evaluation <i>ex vivo</i> de l'activité antioxydante.....	78
III. TRAITEMENTS DE L'ATTAPULGITE.....	79
III.1. Purification. Homo-ionisation.....	79
III.2. Attapulgite et sulfate de zinc .....	79
III.3. Attapulgite et amande de mangue .....	79
CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION .....	81
I. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ATTAPULGITE OU PLYGORSKITE DE MBODIENE .....	81
I.1. Analyse morphologique .....	81
I.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	81
I.1.2. Microscopie électronique en transmission MET .....	83
I.1.3. Granulométrie .....	84
I.2. Analyse minéralogique et structurale .....	86
I.2.1. Diffraction aux rayons X .....	86
I.2.1.1. Diffractogramme de la roche totale .....	86
I.2.1.2. Analyse minéralogique de la fraction argileuse.....	87
I.2.1.3. Diffractogrammes des échantillons traités.....	88
I.2.2. Spectrométrie à fluorescence X.....	89

I.2.3. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier .....	91
I.2.4. Analyses thermiques.....	96
I.2.5. Isothermes d'adsorption .....	98
I.2.5.1. Détermination de la surface spécifique et du volume des pores .....	98
I.2.5.2. Test au bleu de méthylène .....	102
I.2.5.3. Effet de l'humidité relative Hr .....	102
I.2.6. Densité.....	102
I.2.7. Capacité d'échange cationique .....	103
I.2.8. Perte au feu.....	103
I.2.9. Teneur en eau .....	103
I.2.10. Limites de liquidité et de plasticité.....	103
I.2.11. Indices associés aux limites de liquidité et de plasticité.....	103
I.2.12. Masse volumique en vrac et masse volumique après tassement.....	104
I.2.13. Pouvoir de gonflement.....	105
I.2.14. Essai de cisaillement .....	105
<b>II. ETUDE DE PROPRIETES DE L'AMANDE DE MANGUE.....</b>	<b>106</b>
II.1. Extraction .....	106
II.2. Caractérisation des flavonoïdes .....	106
II.3. Indices de la matière grasse de l'amande de mangue .....	106
II.4. Profil des acides gras de l'amande de mangue .....	106
II.5. Evaluation <i>in vitro</i> de l'activité antioxydante par chromatographie sur couche mince C.C.M.....	107
II.6. Evaluation <i>in vitro</i> de l'activité antioxydante .....	107
II.7. Evaluation <i>ex vivo</i> de l'activité antioxydante .....	111
<b>III. DISCUSSION.....</b>	<b>112</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>120</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>146</b>

# **INTRODUCTION**

Depuis très longtemps, les argiles ont constitué des matériaux importants dans la construction d'habitations, d'ustensiles ou d'objets décoratifs et dans le traitement de certaines affections comme antiseptique, adsorbant, absorbant et vulnérable. En présence d'eau, l'argile devient molle, malléable, façonnable et adhérente à la peau [Rautureau M. *et al.*, 2004].

Avec le temps, les applications des argiles se sont multipliées grâce à une meilleure connaissance de sa structure, sa composition chimique, sa réactivité, etc. [Bradley W.F., 1940 ; Caillère S. *et al.*, 1982 ; Galan E., 1996 ; Haydn M.H. *et al.*, 2005].

Les argiles peuvent ainsi constituer des traceurs géologiques [Langlois Y, 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004]. Dans l'agriculture, elles peuvent être utilisées comme véhicule, fertilisant, litières, nourriture animale. Les argiles trouvent leurs applications comme catalyseurs de réactions chimiques ou biochimiques, agents purificateurs d'eau et d'huile, agents de blanchiment, adsorbants de gaz. Les argiles sont également utilisées dans le confinement de déchets radioactifs, comme boues de forage, comme charges dans les plastiques, caoutchoucs, peintures, dans l'industrie du papier et même dans les systèmes de refroidissement et de climatisation [Chen L. *et al.*, 2013 ; Chi Y. *et al.*, 2013 ; Du Hu T. *et al.*, 2012 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004 ; Song X. *et al.*, 2013].

Ainsi, les applications pharmaceutiques des argiles sont nombreuses. Elles peuvent être utilisées comme principes actifs pour ses effets antiacides, antidiarrhéiques par protection de la muqueuse gastrique et ses effets adsorbants de gaz et de microorganismes. Comme excipient, elles servent comme lubrifiant, antimottant, durcisseur dans la fabrication des comprimés par exemple [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007 ; Langlois Y., 2005 ; Lopez-Galindo A. *et al.*, 2007 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

De plus, en cosmétologie, elles sont utilisées comme principe actif par son rôle d'échangeurs d'ions et comme excipient, par son rôle d'agent absorbant, opacifiant, de foisonnement, de suspension, de contrôle de viscosité [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007 ; Visceras C. *et al.*, 2007 ; Lopez-Galindo A. *et al.*, 2007 ].

Les attapulgites ou palygorskites sont des argiles fibreuses ou des silicates doubles d'aluminium et de magnésium hydratés de formule :  **$\text{Si}_8(\text{Mg}_2\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** .

La palygorskite est utilisée comme substance active dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques en raison de sa capacité d'adsorption. Elle peut agir comme adsorbant pour les toxines, les bactéries et même les virus dans l'intestin [Drucker M.M. *et al.*, 1977; Dupont H.L. *et al.*, 1990],

et comme revêtement de protection pour l'estomac et l'intestin [Dupont C. *et al.*, 1992 ; Mahraoui L. *et al.*, 1997].

Le Sénégal a été classé en 2004, troisième producteur mondial de palygorskite avec 150 000 tonnes derrière les Etats-Unis et l'Espagne [Haydn M.H. *et al.*, 2005]. Les gisements de palygorskites forment une véritable assise géologique à la base des formations éocènes. La zone subaffleurante potentielle de l'attapulgite s'étend depuis Pout au Nord jusqu'à Mbodiène en passant par Nianing au Sud. L'essentiel de sa production est destiné à l'exportation comme litières animales et comme boues de forage dans les mers du Nord [Diongue P.B., 2002 ; Diop M.B. *et al.*, 2006 ; Haydn M.H. *et al.*, 2005 ; Mbaye A., 2013].

Ainsi, le but de ce travail est la valorisation de nos ressources locales afin de rendre les produits accessibles à nos populations démunies. Dans ce cadre, l'attapulgite de Mbodiène a fait l'objet de caractérisations minéralogique et physico-chimique et d'essais de préformulation en vue de la mise au point d'une poudre orale antidiarrhéique par addition de sulfate de zinc et d'un masque de beauté avec l'amande de mangue.

En effet, suite aux recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) sur la prise en charge des diarrhées en 2004, la supplémentation en zinc fait partie de la thérapie par réhydratation orale surtout chez les enfants. En effet, le rôle du zinc dans les métalloenzymes, les polyribosomes, les membranes et les fonctions cellulaires laisse supposer que son action est essentielle dans le développement cellulaire et les fonctions immunitaires [Fontaine O., 2008].

Par ailleurs, les plantes constituent une source importante de substances présentant de réels intérêts pharmaceutiques. En effet, la pharmacopée africaine a permis de grandes découvertes ; la réserpine a été isolée de *Rauwolfia vomitoria*, point de départ de la découverte des neurosédatifs [Pousset J.L., 2004].

De plus, selon l'O.M.S., près de 75% de la population en Afrique auraient recours aux plantes pour se soigner. Elle préconise pour les pays en voie de développement, le recours massif aux "médecines traditionnelles" à travers des dispositions permettant une qualité et un suivi, ainsi que la protection des écosystèmes. De nombreux travaux de recherches se sont intéressés aux médicaments traditionnels [Diaw P.I., 2014 ; Dieng M., 2013 ; Fortin D. *et al.*, 2000 ; Karou D. *et al.*, 2005, Ndiaye O., 2014 ; Pousset J.L. *et al.*, 2004]. Cependant, les essais de formulation pour permettre une utilisation rationnelle et effective sont rares [Mouzouvi C.R., 2014 ; Thioune O. *et al.*, 2012].

Enfin, le stress oxydant ou stress oxydatif est une conséquence naturelle du métabolisme de l'oxygène, normalement contrôlé par des systèmes de défenses antioxydantes endogènes. Lorsque ceux-ci s'avèrent insuffisants, il en résulte des lésions cellulaires impliquées dans le vieillissement mais également dans certains processus pathologiques [Pietta P.G., 2000 ; Sergent O. *et al.*, 2001]. Ainsi, le stress oxydatif ou stress oxydant n'est pas une maladie mais un mécanisme physiopathologique.

En effet, dans les conditions dites « physiologiques », il y a équilibre entre la production de radicaux libres et les mécanismes endogènes de défenses antioxydantes. Ces mécanismes impliquent principalement des enzymes spécifiques (superoxyde dismutase ou S.O.D., catalase, glutathion peroxydase ou Gpx), ainsi que des molécules antiradicalaires, qui piègent les radicaux libres (vitamines antioxydantes (A, C, E), thiols et  $\beta$ -carotène) [Menvielle-Bourg J.F., 2005]. Les activités antioxydantes des vitamines A, C, E et des caroténoïdes provenant de l'alimentation ont été bien prouvées [Morelle-Lauzanne E., 2006 ; Pietta P.G., 2000]. Les polyphénols (phénols, acides phénoliques, flavonoïdes, tannins) occupent aussi une place importante parmi les antioxydants et sont retrouvés souvent en abondance dans la plupart des plantes.

Après tous ces constats, notre étude s'est aussi intéressée à la mangue (*Mangifera indica*, Anacardiaceae) dont la production au Sénégal est abondante. En effet, il est classé cinquième pays producteur en Afrique de l'Ouest, après le Nigéria, le Niger, la Guinée et le Mali [Bulletin Service des Nouvelles du Marché (M.N.S.), 2011].

Grâce à la production dans la zone des Niayes qui s'étale de Mai à Septembre, il est le seul pays exportateur assurant une disponibilité durant toute cette période [Mbaye N., 2006 ; M.N.S., 2011 ; Traoré A., 1996]. Cependant, au Sénégal, le fruit est consommé et le noyau jeté. L'amande est même réputée toxique chez nos populations, tandis qu'en Inde, elle est utilisée comme condiments en association avec d'autres épices.

Pourtant, plusieurs travaux [Ali Md. *et al.*, 2012 ; Ghafoor K. *et al.*, 2011 ; Gomez-Garcia R. *et al.*, 2012 ; Norshazila S. *et al.*, 2010 ; Popovici C. *et al.*, 2009] ont indiqué la présence d'une activité antioxydante *in vitro* dans des extraits de pépins, de graines, de pelures et d'amandes.

Ainsi le présent manuscrit a été structuré en deux parties :

- Une première partie, consacrée aux rappels bibliographiques sur les argiles en général, leurs utilisations notamment en pharmacie et en cosmétologie, sur l'attapulgite ou palygorskite en particulier celle de Mbodiène au Sénégal et enfin sur le stress oxydant et les substances naturelles, notamment le *Mangifera indica* (Anacardiaceae).

- Une deuxième partie, constituée par la partie expérimentale portant sur les approches méthodologiques adoptées pour des caractérisations minéralogique et physicochimique de l'attapulgite de Mbodiène, une étude des propriétés de l'amande de mangue, les résultats obtenus, suivis d'une discussion.

**PREMIERE PARTIE :**  
**RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Elle se présente généralement sous forme de blocs, concassée ou en poudre. Elle peut avoir différentes couleurs : blanche, bleue, grise, marron, rose, rouge, verte. Ces couleurs sont généralement dues à la présence d'oxydes de fer, de magnésium, de cuivre en diverses proportions.

### I. DEFINITIONS ET ORIGINES

La terminologie de l'argile est complexe du fait de ses applications multiples. Selon les géologues, les argiles sont des formations sédimentaires avec des caractères spécifiques : un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité pour l'eau, se traduisant par le fait que le matériau happe la langue [Caillère S. *et al.*, 1982]. Selon les minéralogistes, les roches ou matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines dont la taille supérieure est de  $2\mu\text{m}$  [Caillère S. *et al.*, 1982]. Les échelles granulométriques qui définissent les particules constitutives des roches sédimentaires selon le critère de la taille, sont nombreuses, mais identifient généralement les argiles comme les particules les plus fines. La classification de Wentworth donne le terme d'argile aux particules inférieures à  $3,9\mu\text{m}$ . Dans la roche, cette fraction est constituée par des minéraux spécifiques dits minéraux argileux ; cependant des espèces chimiques telles que la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates y sont fréquemment rencontrés. Il est ainsi difficile de donner une définition à la fois précise et adéquate des argiles. Toutefois, le Comité International pour l'Etude des Argiles (C.I.P.E.A.) a proposé la définition suivante :

« Les minéraux argileux cristallisés sont des phyllosilicates caractérisés par des feuillets de silice tétraédrique arrangés en réseau pseudo-hexagonal, associés à des couches octaédriques : ils sont, en général, de petite taille et ont la propriété de former avec l'eau des agrégats plus ou moins plastiques ».

Concernant leur origine, les argiles minéralogiques sont issues de modifications lentes des minéraux primaires par altération. Les minéraux primaires les plus souvent concernés sont les feldspaths, les micas, les pyroxènes et les amphiboles.

Il peut aussi s'agir d'un processus d'héritage par rapport aux minéraux primaires.

Selon le degré d'avancement, l'altération correspond à 2 modalités :

- transformation des minéraux primaires ;

- néotransformation à partir des produits d'altération avancée des minéraux primaires.

Enfin, selon certains auteurs, les argiles sont des constituants majeurs du complexe d'altération [Biodis ; Caillère S. *et al.*, 1982 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

## **II. MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES ARGILES**

Les minéraux argileux sont constitués de plans d'ions oxygènes (ou d'hydroxyles) empilés les uns sur les autres. Entre ces anions, il existe des cavités de tailles différentes qui sont occupées par des cations de différentes grosseurs et leurs charges positives contrebalancent l'électronégativité du squelette formé par les ions oxygènes et les hydroxyles.

Quatre règles dites "Règles de Pauling" permettent d'expliquer l'organisation cristalline des argiles [Rautureau M. *et al.*, 2004].

### **II.1. Les Règles de Pauling**

#### **II.1.1. Règle de coordination**

Les composés minéraux solides sont formés d'ions empilés les uns contre les autres. Les uns sont chargés positivement (cations), les autres négativement (anions). Dans le cas des silicates et en particulier dans le cas des minéraux argileux, les cations sont petits par rapport aux anions. Les cations ont bien évidemment tendance à s'entourer d'anions. Pour que le polyèdre anionique ainsi formé autour du cation soit stable, il faut que les sphères ioniques soient en contact : il existe donc une relation entre le rayon du cation et celui des anions. Dans le cas où l'anion unique est l'oxygène (ou l'hydroxyle de rayon voisin), le rayon des cations pouvant se loger dans les différents types de cavités peut être calculé. La structure des minéraux argileux comporte des cavités tétraédriques et des cavités octaédriques. Cependant, seuls les petits cations comme le  $\text{Si}^{4+}$  ou éventuellement l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  peuvent occuper les sites tétraédriques. La présence du fer  $\text{Fe}^{3+}$  en position tétraédrique demeure exceptionnelle. Les cations de taille moyenne occupent les sites octaédriques. Ce sont des ions trivalents essentiellement  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , des ions divalents  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et enfin un cation alcalin  $\text{Li}^{+}$  dont la taille autorise la substitution à d'autres cations en position octaédrique. Les gros cations ( $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) dont la taille est supérieure à  $0,80 \mu\text{m}$  ne peuvent se loger à l'intérieur des feuillets des minéraux argileux. Ils restent à l'extérieur et occupent des positions interfoliaires : ce sont les cations extérieurs ou cations échangeables [Rautureau M. *et al.*, 2004].

### **II.1.2. Règle de valence électrostatique**

La somme des valences électrostatiques qu'échange un ion avec ses voisins immédiats, doit être égal à sa valence chimique sinon il se crée un excédent ou un déficit de charge. Cet écart à la neutralisation doit être compensé par un écart de signe opposé situé dans le voisinage. Les excès ou les déficits de charge rendent la structure fragile et les cristallites comportant des déficits et des excès de charges notables, ne peuvent atteindre des dimensions importantes. Ceci explique la petite taille des minéraux argileux [Rautureau M. *et al.*, 2004].

### **II.1.3. Règle de stabilité**

Outre l'interaction (attraction) de première grandeur qu'exerce un ion sur ses voisins immédiats de signe opposé, (par exemple, le cation  $\text{Si}^{4+}$  sur les quatre ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  qui l'entourent), il existe une interaction de deuxième ordre sur les ions de même signe situés au-delà. Dans le cas des tétraèdres de silice, les ions  $\text{Si}^{4+}$  situés au centre de deux cavités tétraédriques voisines ont tendance à se repousser. L'intensité de cette répulsion fait que les deux tétraèdres ne peuvent avoir en commun ni face, ni arête : ils ne peuvent être liés que par un sommet. Par contre, dans le cas des octaèdres qui sont occupés par des cations trivalents ou divalents, cette répulsion est moins forte et ils peuvent mettre en commun soit une face, soit une arête, soit un sommet [Rautureau M. *et al.*, 2004].

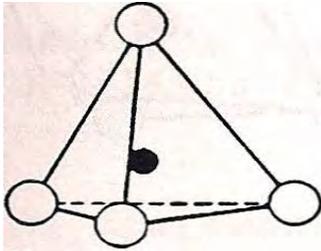
### **II.1.4. Règle d'économie**

Le nombre de cations et d'anions cristallographiquement différents tend à être petit. Dans le cas des argiles, il n'y a qu'un type de position cristallographique anionique qui peut être occupée indifféremment par l'ion oxygène  $\text{O}^{2-}$  ou l'hydroxyle  $\text{OH}^-$  et plus rarement par le fluor  $\text{F}^-$ . Les cations peuvent être soit en site tétraédrique ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), soit en site octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ).

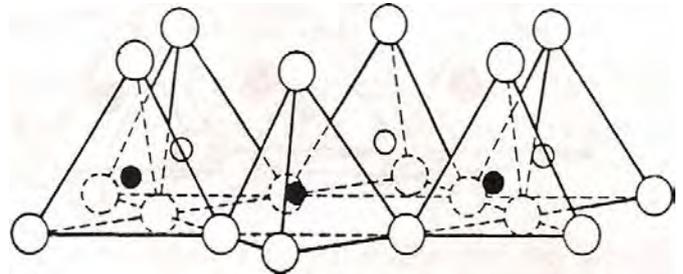
D'après les règles précédentes, les ions oxygène donnent des assemblages plans de polyèdres dont les cavités sont occupées par les cations.

Si trois sphères égales sont mises en contact avec une quatrième au-dessus, leurs centres sont aux sommets d'un tétraèdre régulier. La cavité tétraédrique ménagée entre les sphères peut recevoir soit un ion silicium quadrivalent, soit un ion aluminium trivalent. Ces tétraèdres sont groupés de façon à dessiner un réseau hexagonal avec un sommet commun c'est-à-dire un ion oxygène est partagé entre deux tétraèdres (Figures 1, 2, 3) [Rautureau M. *et al.*, 2004].

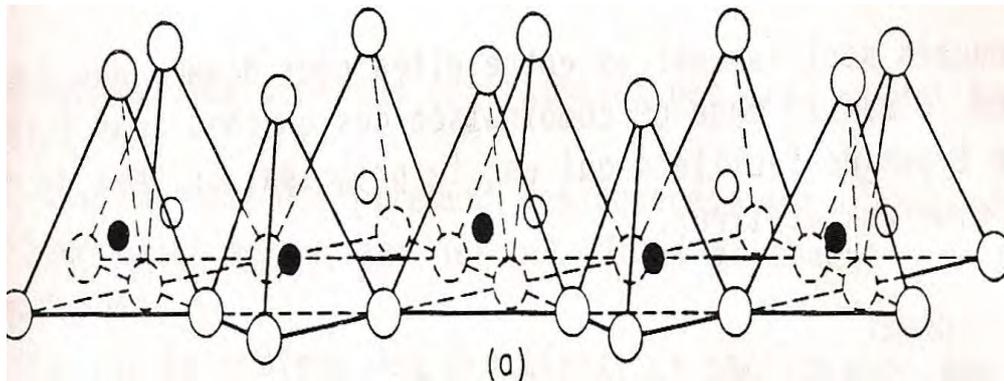
- Silicium
- Oxygène



**Figure 2** : Tétrahédre isolé



**Figure 1** : Groupe de six tétraèdres

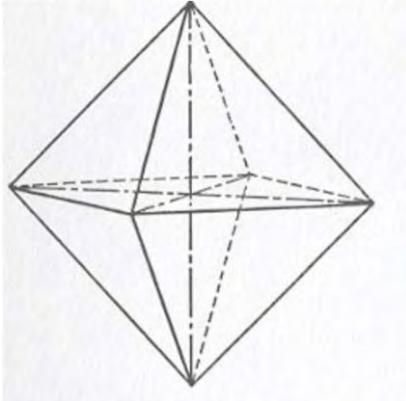


**Figure 3**: Réseau hexagonal de tétraèdres

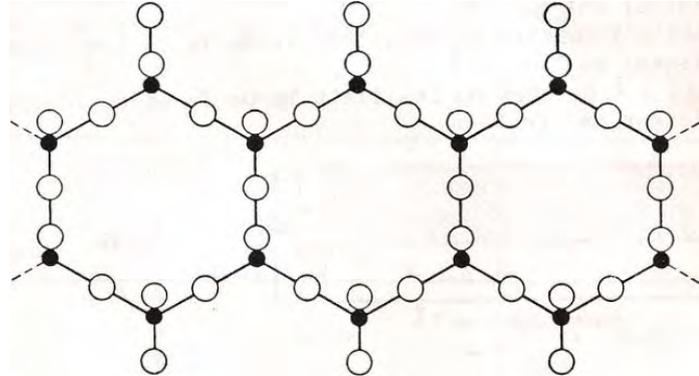
(D'après Grim (1953) cité par Bouras O., 2003).

Si trois sphères égales sont en contact et trois autres sphères placées au-dessus et tournées d'un angle multiple de  $60^\circ$ , leurs centres occupent les sommets d'un octaèdre régulier. Ainsi, si deux plans d'ions oxygènes (ou hydroxyles) sont disposés l'un sur l'autre, il existe des cavités octaédriques et également des cavités tétraédriques ; seules, les premières sont occupées par des cations. Dans la demi-maille élémentaire, il existe trois positions octaédriques disponibles. Elles peuvent soit être occupées toutes trois par trois cations divalents, soit seulement deux d'entre elles le sont par deux cations trivalents. Dans le premier cas, le minéral est dit trioctaédrique, dans le second, il est dioctaédrique [Rautureau M. *et al.*, 2004].

- Silicium
- Oxygène



(a)



(b)

**Figure 4** : Octaèdre (a) et couche octaédrique (b)

(D'après Grim (1953) cité par Bouras O., 2003).

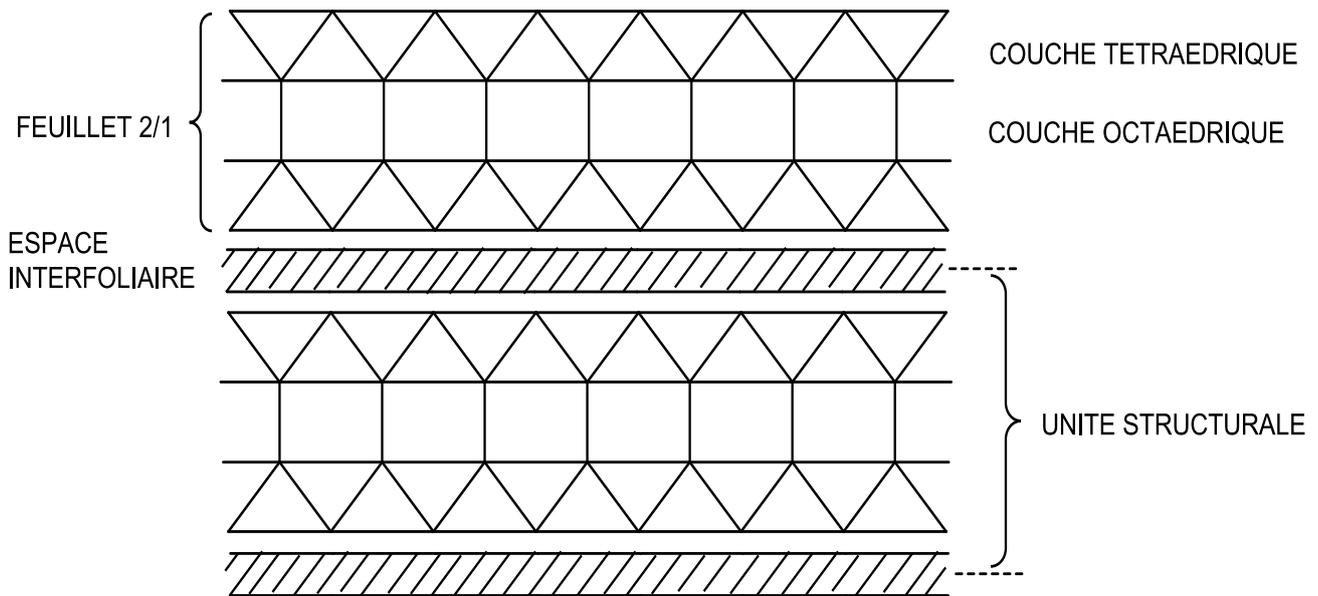
De cette organisation découle une formule générale conventionnelle des minéraux argileux [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004]:



Les argiles présentent ainsi une structure finement cristalline en feuillets dont la composition chimique, l'espacement et l'écartement des feuillets sont caractéristiques pour un type donné. Elles sont douées de propriétés particulières : de par leurs charges négatives, elles retiennent des cations sous forme échangeables ; certaines ont la capacité d'absorption de l'eau dans leurs feuillets provoquant d'importantes variations de volume (argiles gonflantes). Comme des colloïdes, les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations plurivalents floculants ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) et elles jouent de ce fait, un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent avec la matière organique, les ciments [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

Suivant le nombre de feuillets, différents types d'accolement sont distingués :

- 1 couche d'octaèdres (O) et 1 couche de tétraèdres (T): phyllites 1/1 ou T.O. ;
- 1 couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllites 2/1 ou T.O.T. ;
- un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace interfoliaire: phyllites 2/1/1 ou T.O.T.O. (Figure 5).



**Figure 5** : Représentation schématique d'une structure argileuse (Caillère S. *et al.*, 1982).

### III. CLASSIFICATION

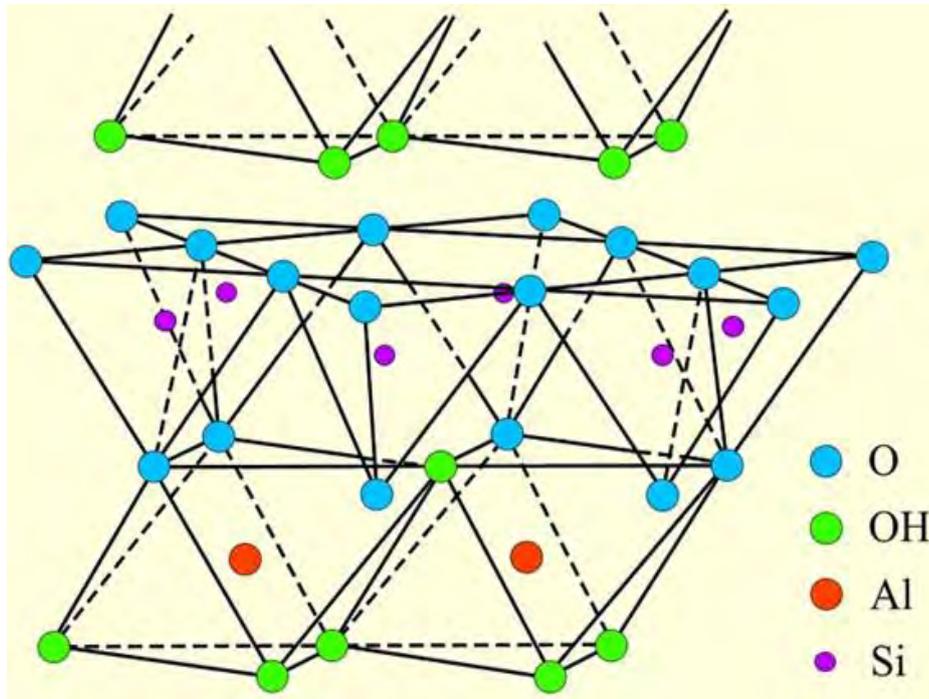
La classification des argiles peut être établie selon les critères suivants :

- le nombre et la nature des couches,
- le rapport  $R = \text{silice/alumine}$  (qui varie entre 2 et 5),
- la distance interfoliaire [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004] .

#### **III.1. Les kaolinites ( $1/1, d = 7\text{\AA}$ ) $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Les kaolinites ne présentent pas de substitution dans les couches et le feuillet est neutre. Elles se forment dans des sols bien drainés à pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à  $15\mu\text{m}$ ). Ce sont les argiles les plus pauvres en silice ( $R = 2$ ) avec un faible pouvoir d'échange entre 3 et 15 mEq/100g de terre. Les propriétés colloïdales sont peu accentuées. Les feuillets sont plus ou moins fixes les uns par rapport aux autres ce qui empêche la fixation d'eau et des sels minéraux dans leur intervalle. L'absorption des bases et le gonflement sont

donc réduits. C'est une argile caractéristique des régions tropicales et équatoriales dont le sol est acide et pauvre en bases échangeables [Biodis ; Hassan M.S., 2005; Rautureau M. *et al.*, 2004] (Figure 6).



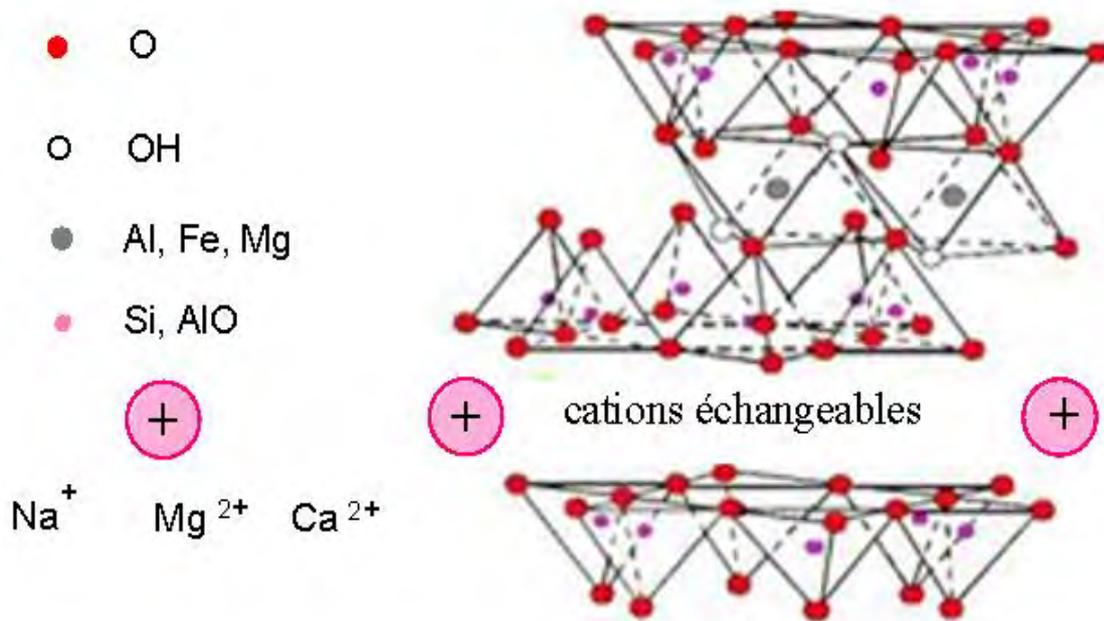
**Figure 6 : Structure de la kaolinite**

(source : U. S. Geological Survey <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/kaogr.htm> consulté le 20/10/2014)

### **III.2. Les smectites (2/1, $d = 14\text{\AA}$ ) $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

L'empilement des feuillets est désordonné. Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire qui s'écarte ( $d = 18\text{\AA}$ ). Les smectites ou montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans des sols mal drainés plutôt alcalins, riches en bases échangeables. Ces feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés. Ce sont des argiles riches en silice ( $R = 4$ ), conférant aux sols de bonnes propriétés agricoles. Son pouvoir d'échange est entre 60 et 150 mEq/100g de terre. Les propriétés colloïdales de ces argiles sont très marquées, elles sont douées de capacité d'absorption d'eau et de fixation de

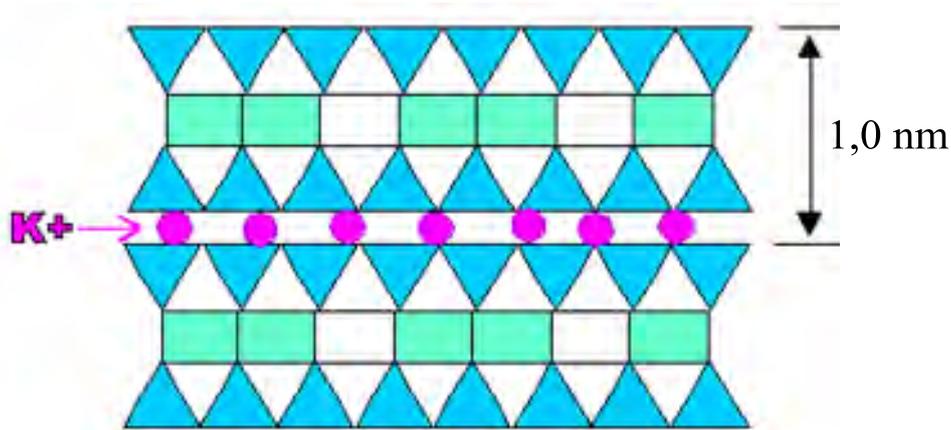
cations interlamellaires. Ce sont des argiles typiques des régions tempérées se formant en milieu riche en bases échangeables [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004] (Figure 7).



**Figure 7** : Structure de la smectite

### III.3. Les illites (2/1, d=10Å) (K, H<sub>3</sub>O) (Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [(OH)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)]

Il s'agit d'une association d'une couche octaédrique (alumineuse) et de 2 couches tétraédriques (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>). Des cations K<sup>+</sup> sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite qui est moins riche en eau mais comporte plus de cations K<sup>+</sup>. Les propriétés des illites sont intermédiaires entre les deux classes précédentes, elles sont relativement riches en silice. Dans ce groupe, il existe la vermiculite à fort pouvoir gonflant dont le pouvoir d'échange est entre 60-150 mEq/100g de terre et se rencontre dans toutes les régions notamment tempérées. Elle sert à distinguer de l'illite proprement dite à réseau fixé (espace interlamellaire égal à 10Å) avec un faible pouvoir d'échange (30 à 40 mEq/100g de terre). La couche octaédrique des vermiculites contient du fer et du magnésium [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004] (Figure 8).

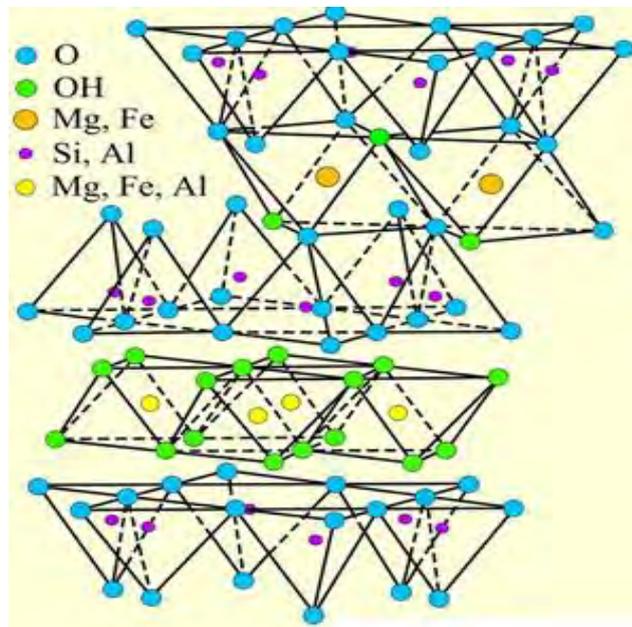


**Figure 8** : Structure de l'illite

(Source : <http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%208/> consulté le 19/10/2014)

#### III.4. Les chlorites (2/1, $d=14\text{\AA}$ ) $(\text{Fe,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de magnésium et d'hydroxyde. L'aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent sous forme de grands cristaux dans les roches magmatiques ; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. Elles se retrouvent en éléments détritiques dans les sols sous climats peu agressifs [Biodis, Rautureau M. *et al.*, 2004] (Figure 9).

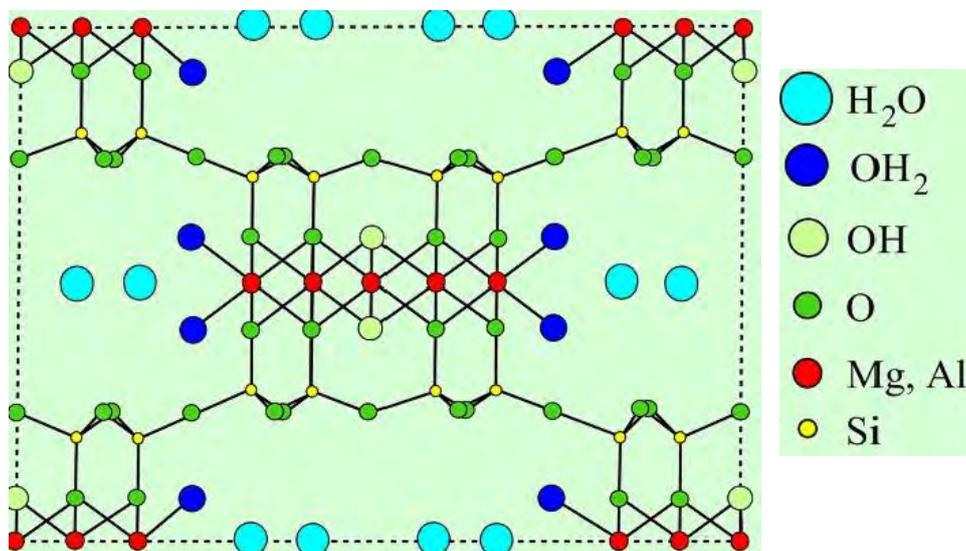


**Figure 9** : Structure du chlorite

(Source : U. S. Geological Survey <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm> consulté le 20/10/2014)

### III.5. Les argiles fibreuses ou minérales à pseudo-feuillets

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans de type 2/1. Cette structure de base est proche du talc par la composition mais, varie avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou vers le bas dans les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Entre les chaînes, de larges espaces remplis d'eau liée ou non (eau zéolithique) et de cations échangeables sont observés. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou palygorskite (Figure 10). Ils sont trouvés dans des milieux confinés [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004].



**Figure 10** : Structure de la palygorskite projection [001]

((Bailey 1980) Source:U.S.Geological Survey<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm> consulté le 20/10/2014)

Les principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces sont résumés dans le tableau I.

**Tableau I : Classification simplifiée des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces** (Jasmund et Lagally, 1992, cité par Bouras O., 2003).

<b>Groupe de Minéraux Argileux</b>	<b>Espèce Minérale</b>	<b>Structure</b> 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	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

## **IV. UTILISATIONS DES ARGILES**

Les argiles sont retrouvées dans plusieurs domaines de recherche et d'application.

### **IV.1. Intérêt scientifique**

Les particules argileuses étant les plus fines des cortèges détritiques, elles sédimentent ainsi le plus loin des côtes : conséquence, les niveaux les plus argileux des séries sédimentaires (marges passives) signent les épisodes de niveau marin élevé [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

Selon certaines théories et en considérant l'effet de la diagénèse, l'étude des argiles d'une strate sédimentaire, ou d'un ensemble de strates de même lithologie, peut donner des informations sur les roches-mères possibles, le climat, le type d'altération dominant à l'époque, son intensité ou ses variations d'intensité, l'éloignement entre le bassin sédimentaire et les roches-sources, etc. [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

Les argiles sont les minéraux et les roches majeures issues de la dégradation, puis du dépôt des constituants des autres roches, formées à plus grandes profondeurs (roches plutoniques et magmatiques). Essentiellement, les argiles ferment le "cycle géologique" et en représentent la partie superficielle, issue de l'interaction lithosphère-atmosphère. Par conséquent, les mesures de flux de matières et/ou d'éléments chimiques doivent concerner en premier lieu les transports et stockages sous forme d'argiles ou de minéraux argileux [Bataillard P. *et al.*, 2012 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

### **IV.2. Intérêt pour l'industrie pétrolière**

Les compagnies pétrolières, dans leurs prospections, accordent une grande importance à la localisation des bancs argileux dans les séries sédimentaires : en effet, ces couches peuvent correspondre à des roches-mères de pétrole ou de gaz (issues d'une boue riche en matières organiques déposées en conditions anoxiques ou hypoxiques). Elles représentent d'excellentes roches de couverture, c'est-à-dire des couches imperméables, susceptibles d'avoir stoppé les hydrocarbures lors de leur remontée depuis leur roche-mère sous-jacente, (du fait de leur faible densité). L'imperméabilité des roches argileuses s'explique facilement par la compaction subie lors de la diagénèse, qui aligne les feuilletés des minéraux argileux, d'où une forte réduction de la porosité de la formation. Les particularités des argiles expliquent aussi les critères définis pour les localiser sur les sondages [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

De plus, certaines argiles notamment des smectites, dénommées bentonites, sont employées dans les forages pétroliers pour obtenir, mélangée à l'eau en proportions déterminées, une "boue de forage" de viscosité et de densité précises. Celle-ci a pour rôle d'empêcher la remontée brutale des fluides sous pression présents dans les roches traversées, mais aussi d'évacuer les débris créés par le trépan tout en refroidissant l'outil [Diop M.B. *et al.*, 2006 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.3. Intérêts en géo-ingénierie et en génie civil**

Certaines argiles, notamment des smectites et des palygorskites, ont la capacité d'adsorber de nombreux éléments à la surface de leurs feuillets, du fait de leur grande surface et des charges qu'elles portent. Elles peuvent aussi en absorber à l'intérieur des octaèdres silicatés.

Elles ont ainsi une grande capacité d'échange cationique (C.E.C.). Ces particularités en font des pièges à cations polluants tels que le cuivre, le zinc ou des métaux lourds par exemple [Hadi J., 2012].

L'imperméabilité des argiles en fait aussi, un matériau intéressant pour l'isolement des déchets et le confinement des liquides qui peuvent se former au cours de leur dégradation [Boudchicha M.R., 2010 ; Errais E., 2007].

Des argiles naturelles mais aussi synthétiques, peuvent piéger efficacement les composés radiogéniques et radioactifs. Leur emploi comme agent de confinement des déchets radioactifs est actuellement un domaine de recherche actif [Du Hu T. *et al.*, 2012 ; Chen L. *et al.*, 2013 ; Chi Y. *et al.*, 2013 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004 ; Song X. *et al.*, 2013].

Le repérage des couches argileuses concerne aussi le génie civil, puisque ces couches, si elles absorbent une trop grande quantité d'eau, lors de fortes intempéries par exemple, commencent par devenir malléables et, au pire, perdent leur cohésion, donnant ainsi des glissements de terrains, ou des coulées boueuses [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.4. Intérêt en agronomie**

Les argiles sont une part importante des sols où elles contribuent à l'apparition d'une structure complexe, le complexe argilo-humique. Il provient de la formation de liaisons électrostatiques entre les minéraux argileux et la matière organique du sol. Ces ions assurent la floculation des argiles, c'est-à-dire la formation de micelles neutres par association des cations et des feuillets argileux chargés négativement. L'ensemble donne au sol une structure grumeleuse, stable et favorable pour

l'agronome. L'ajout de granulés absorbants permet d'augmenter la porosité, l'aération et le drainage de certains sols.

De plus, cette liaison de cations aux argiles en fait aussi un réservoir d'éléments utiles aux plantes, qu'elles leur restituent lentement [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.5. Utilisations comme matériau de construction et d'outillage**

Les argiles ont été, dès les premières civilisations, les matériaux de base, en particulier pour les objets utilitaires et pour la construction (la fameuse tour de Babel était constituée de briques d'argiles). Actuellement, l'argile est le matériau de base pour la création de briques, tuiles, carrelages, céramiques industrielles, robinetteries, porcelaines, faïences, poteries, etc.

Une argile pure, essentiellement constituée de kaolinite, donne après cuisson (par des réactions de déstabilisation et réarrangements cristallins, analogues à celles d'un métamorphisme de contact), un corps dur mais poreux et rayable par l'acier, de faible résistance mécanique : ces argiles sont utilisées pour la fabrication de produits fins, type faïences et porcelaines, après mélange avec d'autres produits.

Par contre, les argiles moins pures chimiquement, contiennent des éléments dits "fondants"(qui peuvent aussi être ajoutés, sous forme de chaux, potasse, soude, feldspaths, etc.) : ces éléments sont susceptibles de fondre aux températures appliquées, donnant alors des silicates de viscosité variable. La présence de ces fondants assure donc le développement d'une phase vitreuse qui rigidifie l'ensemble en liant les éléments cristallins.

L'argile employée pour la formation de ciment contribue à l'apparition, à chaud, des silicates d'alumine, principaux composants du ciment, avec le gypse [Attari A. *et al.*, 1991 ; Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.6. Utilisations comme granulés absorbants**

Les argiles présentent généralement une grande capacité d'absorption des liquides et des graisses, notamment avec les argiles fibreuses. Elles permettent la fabrication de granulés utilisés comme litières animales, nettoyants de sols d'usines ou de garages, de routes après des accidents.

Elles ont aussi la capacité d'adsorber les gaz et les odeurs nauséabondes [Diongue P.B., 2002 ; Galan E., 1996 ; Langlois Y., 2005 ; Nyiramafarana M.C., 2012 ; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.7. Utilisations dans l'industrie chimique**

La finesse et l'état très divisé des argiles, en font des filtres et des catalyseurs. Les argiles peuvent aussi servir à piéger, entre leurs feuillets, des substances chimiques, afin de les stabiliser, d'augmenter le rendement des réactions chimiques, ou d'orienter les molécules afin de privilégier une réaction par rapport à une autre [Langlois Y., 2005 ; Rautureau M. *et al.*, 2004 ; Ye B. *et al.*, 2013].

#### **IV.8. Utilisations comme charges dans les peintures, plastiques et caoutchoucs**

Les argiles notamment fibreuses font partie des additifs minéraux et interviennent comme :

- agents de suspension, en évitant la sédimentation des pigments au cours du stockage ;
- agents épaississants permettant d'avoir la porosité désirée ;
- agents thixotropiques permettant d'appliquer la peinture aisément tout en évitant le coulage [Galan E., 1996 ; Langlois Y., 2005; Rautureau M. *et al.*, 2004].

#### **IV.9. Utilisations dans l'industrie du papier**

Certaines argiles sont utilisées dans l'industrie du papier à la fois comme charge dans la masse du papier et comme revêtement de surface. Elles permettent de réduire la quantité de pâte à papier, assez chère, et améliorent les propriétés optiques. La blancheur de l'argile augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme de ses particules individuelles lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papier [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

#### **IV.10. Utilisation comme nourriture animale**

Grâce à leurs propriétés adsorbantes et absorbantes, leur pouvoir anti-mollant et fluidifiant, leur inertie chimique, les argiles notamment fibreuses peuvent être utilisées comme liant de nourriture et support d'éléments nutritifs [Diongue P.B., 2002 ; Galan E., 1996 ; Haydn M.H. *et al.*, 2005].

#### **IV.11. Autres utilisations**

Les argiles notamment fibreuses sont utilisées comme support dans la fabrication des insecticides, pesticides, herbicides [Diongue B., 2002 ; Haydn M.H. *et al.*, 2005] et la production d'air conditionné [Chen H.J. *et al.*, 2008].

Elles sont également utilisées pour la purification et la décoloration des huiles [Falayi T. *et al.*, 2014; Haydn H.M. *et al.*, 2005 ; Juanhua H. *et al.*, 2007; Lahav N. *et al.*, 1962 ; Liu Y. *et al.*, 2008 ; USDA, 2010]

## CHAPITRE II : UTILISATION DES ARGILES EN PHARMACIE ET EN COSMETOLOGIE

Les argiles sont des substances présentes dans des médicaments pour faciliter le processus de fabrication, optimiser la biodisponibilité et la réponse au traitement. Elles peuvent être des ingrédients actifs ou des excipients pour la fabrication des formes sèches et dans ce dernier cas elles servent comme charges, liants, lubrifiants, agents de délitement et de revêtements. Dans les formes liquides ou pâteuses, les argiles servent comme stabilisants, émulsifiants, antiseptiques, antioxydants ou additifs de pH. Ces substances argileuses sont susceptibles d'être utilisées naturellement, directement ou après des traitements physiques et/ou chimiques [Aguzzi C. *et al.*, 2007 ; Carretero M.I., 2002 ; Lopez-Galindo A. *et al.*, 2007 ; Rodrigues L.A.S. *et al.*, 2013].

L'intérêt principal de l'argile réside dans sa richesse en minéraux rares et utiles à l'organisme.

Elle agit à la fois en surface en absorbant les liquides, le gras ou les gaz. En profondeur, grâce à sa faculté d'échanger des ions, elles permettent ainsi d'attirer les toxines et de les remplacer par des minéraux naturels.

Les argiles sont ainsi très utilisées à des fins thérapeutiques, par adsorption (ce qui permet l'inhibition des germes pathogènes et des champignons de type levure), absorption, cicatrisation, reminéralisation ; elle est aussi anti-congestive et légèrement antalgique. Ainsi :

- en usage externe (cataplasmes, compresses, enveloppements, etc.), elle a de nombreuses applications : soin des abcès, petites plaies, brûlures légères, œdèmes, entorses, foulures, contusions, courbatures, douleurs musculaires, ligamentaires ou articulaires ;
- en usage interne ("eau" d'argile, "lait" d'argile, comprimés, gélules), elle peut être conseillée en cas d'infection intestinale (gastro-entérite), de ballonnements, ou dans le cadre d'une cure de détoxification ou reminéralisante.

Cependant, l'usage interne des argiles est déconseillé aux personnes souffrant d'hypertension, de constipation, d'occlusion intestinale ou de hernie, ainsi qu'aux femmes enceintes et aux enfants de moins de trois ans. Par ailleurs, la prise d'argile n'est pas compatible avec celle de médicaments (possible neutralisation des principes actifs). Enfin, certaines argiles peuvent contenir des quantités non négligeables de métaux lourds [Aguzzi C. *et al.*, 2007, Rodrigues L.A.S. *et al.*, 2013].

Les argiles sont aussi utilisées de plus en plus dans les produits cosmétiques. Masques de beauté, dentifrices, produits capillaires, soins pour bébé (produits pour le change), sont autant de produits qui peuvent contenir de l'argile. Elles conviennent suivant le type d'argile aux peaux mixtes, grasses

ou acnéiques, aux cheveux gras ou aux cuirs chevelus sujets aux pellicules ou aux démangeaisons, car elles purifient l'épiderme et régulent la production de sébum [Bizi M. *et al.*, 2007 ; Da Nobrega G.A.S. *et al.*, 2012 ; Da Silva M.L.G. *et al.*, 2014 ; Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007 ; Dubois J., 2007 ; Haydn M.H. *et al.*, 2005 ;Mihryan A. *et al.*, 2012 ; Nohynek G.J. *et al.*, 2010].

## **I. ARGILES UTILISEES EN PHARMACIE ET EN COSMETOLOGIE**

### **I.1. La bentonite ou silicate d'aluminium hydraté colloïdal natif**

La bentonite, plus connue aussi sous le terme de terre à foulon peut être considérée comme une smectite, essentiellement constituée de montmorillonite  $(\text{Na, Ca})_{0,33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) et d'argile ; ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. D'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite y sont retrouvés.

Ce produit est purifié afin d'éliminer les impuretés. La bentonite, agent non-hydrosoluble, très hydrophile et légèrement hygroscopique, est employée en tant qu'excipient adsorbant (antipoison), stabilisant des émulsions, agent de viscosité et gélifiant des solutions, agent de mise en suspension. Bien toléré par la peau et les muqueuses, cet excipient peut être administré par voie orale. Il existe une qualité appelée « bentonite blanche », produit raffiné apprécié pour sa blancheur dans les crèmes topiques (par exemple, crèmes antiacnéiques) et cosmétiques. Une argile du groupe des montmorillonites associée à des groupements lipophiles peut être employée comme agent de viscosité et gélifiant d'huiles à usage externe [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

### **I.2. Le kaolin ou silicate d'aluminium $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$**

La pharmacopée définit le kaolin lourd dit officinal comme un silicate d'aluminium hydraté naturel, purifié, de composition variable. Il se présente sous forme de poudre blanche ou blanc-gris, fine, grasse au toucher. C'est un produit pratiquement insoluble dans l'eau et les solvants organiques, hydrophile, mais très peu hygroscopique. Cet excipient est utilisé en tant qu'adsorbant topique et oral. Il est bien toléré par la peau et les muqueuses, et peut être administré par voie orale [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

Au Sénégal, des études ont montré la possible utilisation du kaolin du Mali comme excipient pour pommade car présentant des caractéristiques similaires au kaolin officinal [Mouzouvi C.R., 2014 ; Thioune O., 2012].

### **I.3. La laponite ou silicate de magnésium**

Il s'agit d'une argile gonflante de synthèse, proche de l'hectorite qui est une smectite trioctaédrique. Cet excipient utilisé surtout en cosmétique est insoluble dans l'eau et utilisable comme agent absorbant, opacifiant, de foisonnement (réduit la densité apparente des produits cosmétiques), de suspension, de contrôle de viscosité [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007 ; Neumann B.S. *et al.*, 1970].

### **I.4. La sépiolite ou trisilicate de magnésium (Mg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)**

Outre ses fonctions d'agent d'écoulement et antimottant, la sépiolite présente une caractéristique d'agent durcisseur des comprimés [Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

### **I.5. Le talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)**

Le talc est un silicate de magnésium hydraté, cristallin, d'origine naturelle. La caractéristique principale pour son utilisation comme excipient est son état lamellaire qui lui permet d'enrober partiellement des substances pulvérulentes. Le talc se présente sous forme de poudre très fine de l'ordre de quelques microns, légèrement grisâtre, onctueuse et adhérente au toucher. C'est donc un agent antimottant, antistatique sur certains produits pulvérulents, et surtout avec d'excellentes qualités d'écoulement et de lubrifiant antifricition. Il est très utilisé pour la fabrication des comprimés et pour le remplissage des gélules.

Le talc est également très utilisé en cosmétique [Bizi M. *et al.*, 2007 ; Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

### **I.6. L'attapulgite [(Mg, Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (OH).4(H<sub>2</sub>O)]**

Ce produit est une argile naturelle purifiée, se présentant sous forme de poudre très fine. Sa caractéristique principale est d'être un adsorbant puissant formant des gels aqueux, et un agent de viscosité des émulsions aqueuses. Dans les formes sèches, elle est également employée pour cette fonction adsorbante dans le tube digestif. La forme activée de l'attapulgite est un produit déshydraté par un traitement thermique, ce qui le rend encore plus adsorbant [Bizi M. *et al.*, 2007 ; Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

## **II. POSSIBILITES DE DEVELOPPEMENT DES ARGILES**

Les argiles de par leurs propriétés, offrent de multiples possibilités de développement de formulations en pharmacie et dans les cosmétiques.

Les minéraux industriels comme le kaolin, le mica et le talc, sont souvent introduits dans les formulations en raison de leurs caractéristiques optiques, physico-chimiques et texturales.

Les fards, produits conçus pour exprimer le charme et l'élégance féminins, sont généralement composés de pigments d'oxydes métalliques et de charge minérale lamellaire : mica ou talc. L'effet attendu de ces produits de beauté est multiple : masquer ou atténuer les imperfections du visage, absorber les rayonnements ultraviolets, apporter un velouté, une teinte et une clarté nuancées. Dans les fards à paupières, le talc est utilisé pour sa lamellarité, sa douceur et son onctuosité comme support de pigments, et pour son inertie chimique et biologique. Il doit être blanc ou légèrement transparent et exempt de toute contamination d'origine biologique. Il est apprécié pour son fort pouvoir lubrifiant et anticollant. Au talc cosmétique, sont souvent associés, et en proportions inférieures à 5 %, les chlorites, la dolomie, la magnésite et le quartz. La limitation de la blancheur du talc est majoritairement liée à la présence de ces impuretés porteuses d'éléments de transition [Bizi M. *et al.*, 2007 ; Des Ylouses D.L. *et al.*, 2007].

Les fards « Ombres à paupières » élaborés avec ce talc délaminé sont de très bonne qualité, très doux, transparents, uniformes, bien colorés, possédant un grand pouvoir couvrant ; ils s'appliquent bien mieux que les formules traditionnelles réalisées avec un talc standard.

Des rouges à lèvres mats c'est à dire sans brillance et longue tenue ainsi que toute une panoplie de soins matifiants (pour peaux grasses ou à tendance acnéique), de shampoings secs, ont fait leurs apparitions ces dernières années et ne doivent leur secret qu'à ces argiles qui absorbent, adsorbent et échangent.

Par ailleurs, l'attapulгите de Mormoiron (France) (ou Actapulгите®, 1971) est un médicament adsorbant intestinal indiqué dans les diarrhées, flatulences, douleurs gastriques. Il s'agit d'une attapulгите activée thermiquement.

Une montmorillonite dite beidellitique (ou Bedelix®), une smectite dioctaédrique encore appelée diosmectite (Smecta®) sont aussi des médicaments commercialisés avec les mêmes indications que l'Actapulгите®.

Aujourd'hui, les épisodes de diarrhée aiguë demeurent une cause de mortalité infantile majeure dans le monde. Toutefois, la démonstration de l'efficacité accrue d'une nouvelle solution de sels de réhydratation par voie orale (S.R.O.) par une diminution de la concentration de glucose et de

sodium (S.R.O. à osmolarité réduite) et la preuve de l'efficacité d'un apport supplémentaire en zinc complémentaire à la thérapie de réhydratation par voie orale (T.R.O.) ont amené l'O.M.S. et l'U.N.I.C.E.F. à réviser en 2004, les recommandations de traitement de la diarrhée. En effet, la démonstration du rôle du zinc dans les métalloenzymes, les polyribosomes, les membranes et les fonctions cellulaires laisse supposer que son action est essentielle dans le développement cellulaire et les fonctions immunitaires. Une série d'essais cliniques chez des enfants de 1 mois à 5 ans a montré que l'apport en zinc pouvait, réduire de 25% la durée de l'épisode diarrhéique, diminuer de 30% le volume des selles et permettre de prévenir les épisodes diarrhéiques aigus et persistantes [Fontaine O., 2008].

Enfin, l'adsorption des corps gras par les argiles est une propriété utilisée pour purifier, nettoyer, transporter ces mêmes corps gras [Huang J. *et al.*, 2008 ; Juanhua H. *et al.*, 2007]. En cosmétologie cette propriété peut être utilisée pour nourrir et réparer, c'est à dire embellir.

## CHAPITRE III : L'ATTAPULGITE DE MBODIÈNE

### I. GENERALITES SUR LES PLYGORSKITES

D'importants gisements de palygorskite et sépiolite sont retrouvés dans le Sud-Est des États-Unis, en Chine, au Sénégal, en Espagne et en Ukraine. Ces grands gisements datent de l'éocène ou du miocène. L'origine de ces dépôts est quelque peu incertaine, mais en général, ces gisements se seraient plus formés dans les lagunes marines peu profondes et dans les lacs supersalins. Le magnésium nécessaire pour former la palygorskite, la sépiolite, et la dolomite aurait été introduit par la réaction de matériaux détritiques avec des saumures et de sels de magnésium résultant de l'évaporation de l'eau de mer piégée [Biodis ; Rautureau M. *et al.*, 2004 ; United States Department of Agriculture (U.S.D.A.), 2010].

#### I.1. Etude minéralogique

En 1862, Savchenkov utilisa le nom de Palygorskite pour un minéral provenant de la localité de Palygorsk dans l'Oural. J. De Lapparent en 1935 proposa le terme attapulгите pour caractériser une argile minérale qu'il a rencontré dans les terres à foulon d'Attapulgitus en Géorgie, et Mormoiron en France, pensant qu'elle était différente. Bailey *et al.* (1972) prouva que ces deux minéraux étaient les mêmes. Par ailleurs, lors de la Conférence Internationale sur l'Argile à Tokyo en 2005, il a été retenu de substituer le terme « hormites » par palygorskite et sépiolite [Haydn M.H. *et al.*, 2005].

En résumé, palygorskite est le terme minéralogiquement correct mais le nom attapulгите est communément rencontré dans la littérature sur les effets sur la santé [World Health Organisation. International Agency for Research on Cancer (W.H.O., I.A.R.C.), 1997].

Selon Bradley (1940), la palygorskite est un silicate magnésien hydraté fibreux, de type T-O-T, de formule idéale pour une demi-maille cristalline de modèle trioctaédrique (Figure 11):



C'est grâce aux rayons X qu'il a proposé ce modèle structural. Ainsi, la palygorskite est schématiquement formée de feuillets 2 :1, un basculement des tétraèdres donne naissance à une disposition en quinconce des éléments de feuillets qui laisse apparaître des canaux dans la structure. Cette structure est comparable à celle de la sépiolite (écume de mer) dont la formule est  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Des études plus récentes [Guggenheim S. *et al.*, 2011] ont confirmé par diffraction aux rayons X sur poudre cette structure de base de Bradley. De plus, les modifications structurales connues sont monoclinique ( $C2/m$ ) et orthorhombique ( $Pbmn$ ) et sont souvent imbriquées.

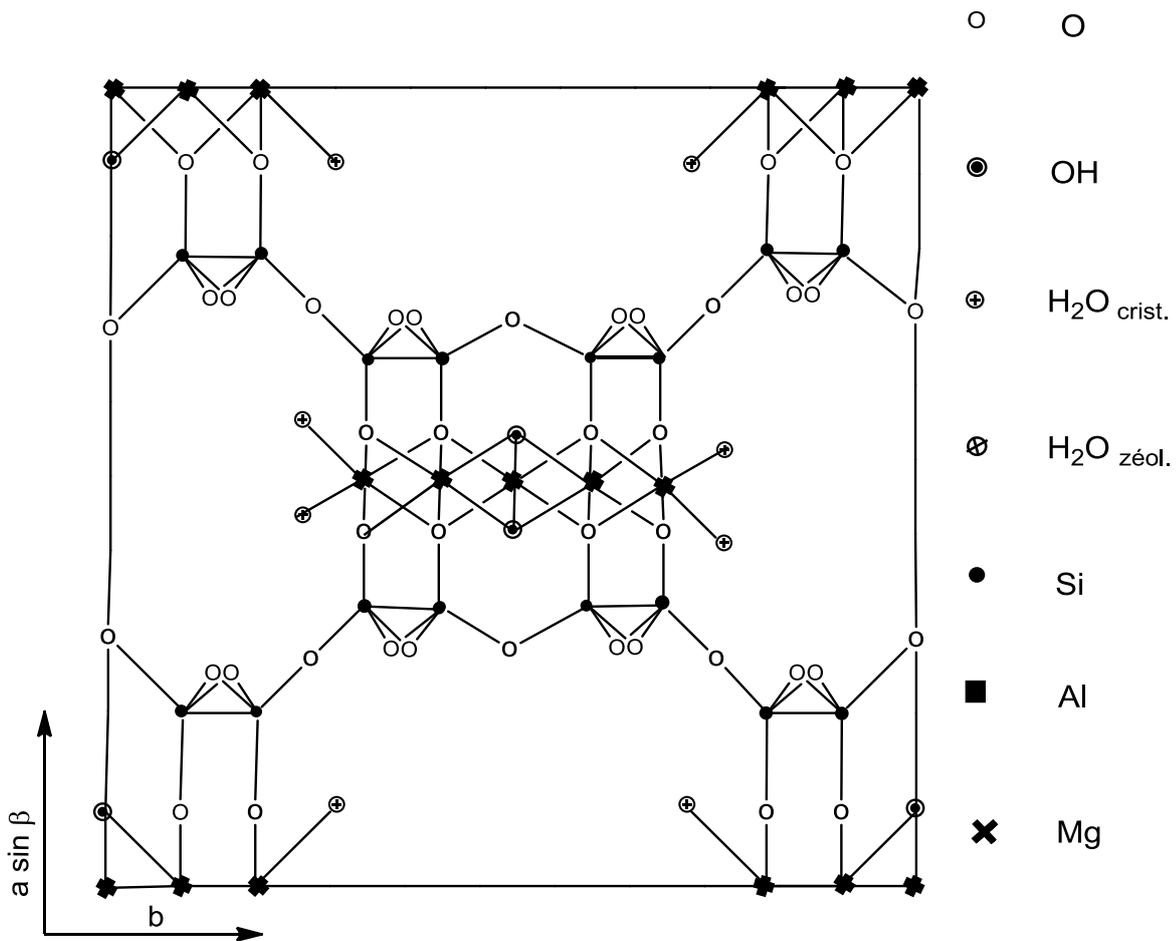
Des minéraux connexes à ce groupe minéral ont été aussi décrits : intersilite, kalifersite, raite et tuperssuatsiaite, mais des contradictions existent à ce propos [Guggenheim S. *et al.*, 2011].

Dans les conditions normales de température et de pression, la palygorskite retient des molécules d'eau dans ses canaux. Il est possible d'en distinguer trois types d'eau :

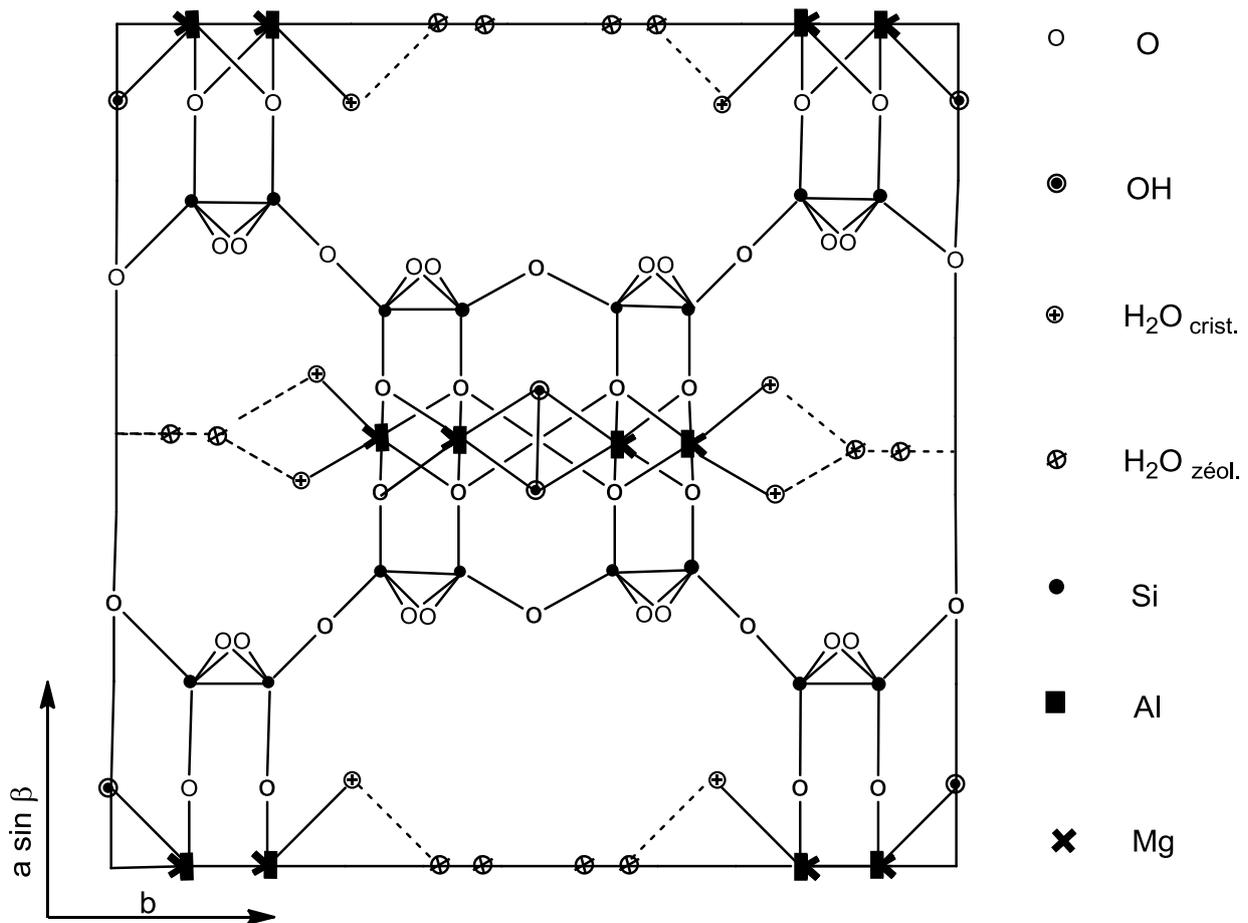
- l'eau zéolithique ou eau d'hydratation située dans les canaux;
- l'eau de cristallisation, coordonnée aux cations octaédriques situés en bordure des éléments de feuillets;
- l'eau de constitution fortement liée à la structure et présente sous la forme de groupes hydroxyles.

Par ailleurs, des travaux réalisés sur de nombreux échantillons mettent en évidence l'existence dans toutes les palygorskites, d'une quantité importante d'aluminium en position octaédrique. Le rapport Al/Mg varie d'un échantillon à l'autre, cependant, une palygorskite purement magnésienne ou purement alumineuse n'est pas encore connue [Mifsud A. *et al.*, 1978].

Les structures en chaîne expliquent la forme fibreuse de la palygorskite avec des canaux parallèles à la longueur de la fibre. La palygorskite semble ainsi se situer entre une structure dioctaédrique et trioctaédrique, avec 1,1 à 2,5 de positions octaédriques occupées par  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et 1,1 à 2,8 par  $Mg^{2+}$  dans les cinq sites octaédriques. Quatre molécules d'eau par unité de demi-cellule sont présentes dans les canaux (eau zéolithique) et quatre autres sont liées aux cations octaédriques (eau de cristallisation) (Figure 12).



**Figure 11** : Projection sur le plan [001] de la maille de la palygorskite modèle trioctaédrique (Bradley W.F., 1940 cité par Mifsud A. *et al.*, 1978)



**Figure 12:** Projection sur le plan [001] de la maille de la palygorskite modèle dioctaédrique

(Dritz et Sokolova, 1971 cité par Mifsud A. *et al.*, 1978)

Ainsi, en raison de la présence d'aluminium, la formule chimique de la palygorskite est :



## **I.2. Propriétés physicochimiques de l'attapulgite**

Selon un rapport technique du département américain de l'agriculture [USDA, 2010], l'attapulgite présente les propriétés suivantes :

- teinte gris-bleuâtre ;
- forme allongée des particules ;
- échelle de dureté de Mohs : 2,0-2,5 ;
- surface spécifique : 150 m<sup>2</sup> / g ;
- densité de 2,0 à 2,3 g / cm<sup>3</sup> ;
- capacité d'échange de base modérée de 30 à 50 mEq / 100 g ;

- charge sur le réseau : modérée ;
- point de fusion : 1550°C ;
- capacité de sorption élevée ;
- absorption de l'eau jusqu'à 100% du poids de l'argile ;
- absorption de l'huile jusqu'à 80% du poids de l'argile ;
- pH 7,5 à 8,5.

La présence des micropores et des canaux ainsi que les particules fines et fibreuses contribuent à leur grande surface spécifique. De nombreux travaux, [Boudriche L. *et al.*, 2012 ; Frisni-Srasra N. *et al.*, 2008a ; Galan E., 1996 ; Haydn H.M. *et al.*, 2005 ; Robertson R.H.S. ; WHO, IARC, 1997] ont montré que la surface spécifique pouvait être modifiée par chauffage (par départ de l'eau hygroscopique vers 100°C et 150°C et destruction des micropores entre 200°C et 400°C) et par traitement à l'acide. Ce dernier entraîne une destruction des minéraux, une apparition des produits de silice amorphe et une préservation de la morphologie fibreuse. Le broyage à sec pendant une courte période provoque aussi un amincissement des particules fibreuses d'où une augmentation de la surface spécifique sans modification de la structure.

La structure des minéraux de la palygorskite comprend trois types de sites de sorption actifs :

- des ions oxygène sur la couche tétraédrique des fibres;
- des molécules d'eau coordonnées à des ions Mg sur les bords de la structure des fibres ;
- les groupes SiOH situés le long de l'axe de la fibre. Ces groupes silanols sont formés à la suite de liaisons brisées Si-O-Si sur les surfaces externes afin d'équilibrer leur charge résiduelle en acceptant soit un proton ou un groupe hydroxyle. L'abondance relative de ces groupes peut être liée à la dimension des fibres et à des défauts cristallins, elle augmente avec le traitement acide [Galan E., 1996].

La diffraction aux rayons X de la palygorskite montre des pics caractéristiques à 10,5Å, 6,4Å, 5,4 Å, 4,5 Å, 3,68 Å et 3,23. Å [Frisni-srasna N. *et al.*, 2008a].

Les analyses thermiques gravimétriques montrent que la perte d'eau totale se produit en trois étapes dans les intervalles de température suivants: T<sub>1</sub> entre 20°C et 150°C, T<sub>2</sub> entre 150°C et 325°C, T<sub>3</sub> entre 325°C et 700°C [Mifsud A. *et al.*, 1978] se traduisant par des pics endothermiques. Le pic exothermique vers 800°C, 900°C correspond à la destruction du minéral [Boudriche L. *et al.*, 2012 ; Diop M.B. *et al.* 2006 ; Frisni-Srasra N. *et al.*, 2008a ; Lokanatha S. *et al.*, 1984b ; Mbaye A., 2013 ; Mifsud A. *et al.*, 1978].

### **I.3. Principales utilisations de l'attapulgite**

Ces argiles ont été utilisées comme absorbants depuis les années 1930. Cependant, l'utilisation ne s'est étendue de manière significative qu'à la seconde guerre mondiale, quand elles ont été utilisées pour absorber la graisse, l'huile, l'eau, les produits chimiques et d'autres substances indésirables renversées sur le sol des usines, des gares, hangars d'avions, etc. Actuellement, l'un des marchés les plus importants pour l'industrie de production de granulés absorbants d'argile est la litière du chat. Ces granulés sont obtenus à partir de la sépiolite et de la palygorskite à des densités de l'ordre 0,4 à 0,7 g.m<sup>-3</sup>. La taille des granules varie habituellement de 1 à 6 mm et les grains ont des surfaces rondes sans poussière. Les granulés absorbants sont également utilisés comme pesticides et transporteurs d'herbicides, agents de blanchiment pour des substances minérales et les huiles végétales, les paraffines, les graisses, le beurre et le vin [Haydn H.M. *et al.*, 2005 ; USDA, 2010].

La sélectivité de sorption des minéraux argileux fibreux sur des composés organiques peut être utilisée pour séparer des composés mélangés. Une telle sélectivité joue un rôle de premier plan dans la décoloration des huiles et dans des procédés de séparation tels que le raffinage des huiles brutes de pétrole par adsorption sélective des fractions de la lumière, dans les filtres de cigarettes où les minéraux adsorbent sélectivement les nitriles, les cétones et d'autres hydrocarbures gazeux, polaires, dangereux, préférentiellement à des composés moins polaires tels que des hydrocarbures aromatiques qui améliorent la saveur du tabac [Falayi T. *et al.*, 2014; Haydn H.M. *et al.*, 2005 ; Juanhua H. *et al.*, 2007; Lahav N. *et al.*, 1962 ; Liu Y. *et al.*, 2008 ; USDA, 2010].

Ces minéraux ont physiquement la capacité de retenir les particules colorées pendant la filtration ou la percolation et leur puissance de décoloration est renforcée par le traitement acide qui augmente la surface spécifique, le nombre de sites actifs et la porosité de la matière minérale [Frisni-Srasra N. *et al.*, 2007, 2008a, 2008b ; Chang S.H., 1993 ; Xavier K.C.M. *et al.*, 2014].

De plus, les minéraux argileux fibreux sont de plus en plus utilisés comme des nanomatériaux. Ainsi, leurs utilisations sont prometteuses comme nanocharges dans des nanocomposites polymère-argile, comme soutien de nanoparticules capteurs, de dispositifs ou de catalyseurs de haute performance. Ils peuvent également être utilisés pour la construction des interfaces argile-biologique pour l'ingénierie tissulaire, comme nouveaux adjuvants pour les vaccins et dans des dispositifs bioréacteurs [Ruiz-Hitzky E. *et al.*, 2011].

Enfin, la palygorskite est utilisée comme une substance active dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques en raison de sa capacité d'adsorption. Elle peut agir comme un adsorbant pour les toxines, les bactéries et même les virus dans l'intestin [Drucker M.M. *et al.*, 1977; Dupont H.L. *et*

*al.*, 1990], et comme un revêtement de protection pour l'estomac et l'intestin. Cependant, elle est susceptible de favoriser la perte de vitamines, d'enzymes et d'autres substances essentielles. Pour cette raison, l'utilisation sur de longues périodes de la palygorskite est déconseillée.

## II. L'ATTAPULGITE OU PALYGORSKITE DE MBODIENE

En 2004, le Sénégal a été classé 3<sup>e</sup> producteur mondial de palygorskite et de sépiolite avec 150 000 tonnes derrière l'Espagne et les Etats Unis qui produisent respectivement 900 000 tonnes et 1 200 000 tonnes [Haydn M.H. *et al.*, 2005].

Au Sénégal, les attapulгites forment une véritable assise géologique à la base des formations éocènes. La zone subaffleurante potentielle de l'attapulгite s'étend depuis Pout au Nord jusqu'à Mbodiène en passant par Nianing au Sud. Comme le montrent les travaux d'Elouard (1966) et de Wirth (1968), la qualité des couches à attapulгite est très variable d'un gisement à l'autre et même au sein d'un même gisement [Diongue P.B., 2002].

Des gisements de palygorskite sont ainsi localisés à Pout (Allou Kagne), Fouloume, Mbodiène, Nianing, Thiéo, Gagnabougou et Gandigal.

En 1965, Wirth et son équipe ont effectué 18 puits de prospection qui ont livré une palygorskite contenant du fer et surtout du calcaire en quantité prohibitive ( $\geq 18\%$ ). De plus, en surface cette palygorskite s'est altérée en donnant un aspect argileux. Face à ces problèmes, la mise en valeur de l'attapulгite de Mbodiène a été abandonnée [Diongue P.B., 2002].

Cependant, depuis 2000, la société Sénégal-Mines exploite l'attapulгite de Mbodiène pour approvisionner le marché international des litières animales [Diongue P.B., 2002].

Des analyses chimiques commanditées par Sénégal-Mines ont montré la présence de sodium (0,31%), de potassium (0,26%), de dolomie (Ca, Mg) (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4,1%), de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> (9,47%), de fer (1,41%), de nickel (0,0031%), de cobalt (0,001%), de cyanures (0,22%) et un pH égal à 8. Elles ont également révélé des teneurs en fer et en chlorure de sodium (NaCl) un peu plus élevées que la normale. La présence de chlorure de sodium est due certainement à la proximité de la mer. Toutes les autres valeurs ont été en cohérence avec la littérature [Diongue P.B., 2002].

Les limites d'Atterberg de plasticité de l'attapulгite de Mbodiène selon les travaux de Diongue (2002) sont plus faibles que celles de Pout, mais, moins élevées que celles de Sébikotane. Les limites de liquidité données par l'abaque de Casagrande montrent que l'attapulгite de Mbodiène se

situé dans la classe des limons très plastiques avec un indice de consistance égal à 1. Les attapulгites de Allou Kagne, Pout et Sébikotane sont aussi des limons très plastiques [Diongue P.B., 2002].

Toujours, selon les travaux de Diongue (2002), la composition granulométrique montre que la palygorskite a une fraction de silts qui varie entre 57% et 70%, tandis que la fraction argileuse est comprise entre 1,5% et 18%. Cette attapulгite est riche en sable très fin oscillant entre 25% et 35%. Ainsi, l'attapulгite de Mbodiène est sablo-silteuse.

Dans l'étude de Diome en 1987 [Diongue P.B., 2002], la palygorskite de Allou Kagne est composée de 65% à 87% de silts et 10% à 27% d'argiles et l'essai au bleu de méthylène a montré des surfaces spécifiques faibles.

Des analyses effectuées sur des litières animales de palygorskite de Mbodiène ont montré un excellent taux d'absorption en eau (105% à 115%) et en huile.

Enfin, il est essentiel de noter que les résultats des différents travaux sont difficilement superposables car les caractéristiques des composants et même les composants eux-mêmes d'une argile, peuvent changer pour un même site d'un endroit à un autre.



**Figure 13** : Principaux gisements d'attapulгite exploités au Sénégal

## CHAPITRE IV : STRESS OXYDATIF ET SUBSTANCES NATURELLES

### I. LE STRESS OXYDANT

L'oxydation est le transfert d'électron (s) d'un atome à un autre et représente une part essentielle de la vie aérobie et de notre métabolisme. En effet, la vie en aérobiose se traduit au niveau cellulaire par l'existence d'une chaîne respiratoire mitochondriale nécessaire au stockage de l'énergie sous forme d'adénosine triphosphate (A.T.P.). Cette chaîne respiratoire est une succession de phénomènes d'oxydo-réduction au cours desquels, il existe des transferts d'électrons. Ces électrons peuvent réagir avec une molécule avoisinante pour aboutir à la formation d'un radical libre. Un radical libre est une espèce chimique contenant un ou plusieurs électrons non appariés (électrons célibataires) sur l'orbitale électronique la plus externe. Ces radicaux libres sont produits au cours de nombreuses réactions engagées dans les mécanismes physiologiques, (respiration mitochondriale), dans les mécanismes pathologiques (inflammation, infection, toute pathologie dégénérative et vieillissement accéléré) et au cours de la pollution (par les métaux lourds, les xénobiotiques, l'ozone, les rayonnements ionisants, etc.) [Bast A. *et al.*, 2013 ; Bonnefont-Rousselot D., 2007 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Defraigne O. *et al.*, 2007 ; Morelle-Lauzanne E., 2006 ; Pietta P.G., 2000 ; Pillai S. *et al.*, 2005].

La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules une grande instabilité (elles ne respectent pas la règle de l'octet), ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés. Si l'instabilité est importante, l'électron libre est rapidement transféré sur une autre molécule. Le caractère radicalaire de la molécule ne disparaît pas et l'électron libre peut passer sur d'autres molécules, entraînant des phénomènes d'oxydation en chaîne, par exemple dans le cas de la peroxydation des lipides [Bast A. *et al.*, 2013 ; Bonnefont-Rousselot D., 2007 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Defraigne O. *et al.*, 2007 ; Morelle-Lauzanne E., 2006 ; Pietta P.G., 2000].

Les radicaux libres et espèces réactives [Pietta P.G., 2000] sont constitués par : (voir tableau 2)

- des molécules très réactives présentant un (des) électron (s) non apparié(s) (état doublet):  
•OH ;
- de l'oxygène O<sub>2</sub> : biradical qui présente deux électrons non appariés, de spin parallèle (état triplet, conservation de spin). Cet état limite la réactivité en empêchant une réaction directe et en imposant une barrière énergétique ;
- d'espèces réactives (E.R.): radicalaires ou non; ce sont des molécules à très haute réactivité. E.R.O, E.R.N et E.R.Cl correspondant respectivement aux espèces réactives de l'oxygène, de l'azote et du chlore.

**Tableau II** : Les principales espèces oxydantes [Pietta P.G., 2000]

Espèces radicalaires		Espèces non radicalaires	
Hydroxyle	$\bullet$ OH	Peroxynitrite	ONOO <sup>-</sup>
Alkoxy	L (R) O $\bullet$	Hypochlorite	ClO <sup>-</sup>
Hydroperoxy	HOO $\bullet$	Hydroperoxyde	L (R) OOH
Peroxy	L (R) OO $\bullet$	Oxygène singulet	O : O
Oxyde nitrique	NO $\bullet$	Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Superoxyde	O <sub>2</sub> $\bullet^-$		

Un organisme sain dispose naturellement de mécanismes de régulation de ces phénomènes d'oxydation. Ce sont des systèmes de défenses antioxydantes :

- enzymatiques telles la glutathion-peroxydase, la catalase et la superoxyde dismutase qui métabolisent le superoxyde, l'hydrogène peroxyde et les peroxydes lipidiques, prévenant ainsi les principales voies de formation de  $\bullet$  OH ;
- non enzymatiques comme le glutathion, l'histidine, la transferrine, la ferritine, l'acide dihydrolipoïque, la coenzyme Q10 réduite, la mélatonine, l'urate et les protéines thiols du plasma [Menvielle-Bourg J.F., 2005].

Ces deux systèmes de défense sont complémentaires, mais quand elles ne parviennent pas à équilibrer les perturbations, il en résulte un stress oxydatif (excès de radicaux libres) qui, à long terme, peut contribuer au développement de processus inflammatoires ou dégénératifs.

Les espèces réactives ou radicaux libres peuvent être d'origine exogène, mais aussi endogène avec notamment, le peroxyde d'hydrogène, produit par des macrophages cellulaires [Morelle-Lauzanne E., 2006].

Les radicaux libres provoquent ainsi des dommages sur l'ADN, les protéines cellulaires essentielles et les lipides membranaires (peroxydation lipidique), pouvant aller jusqu'à la mort cellulaire.

Ainsi, le stress oxydant est incriminé dans de nombreuses pathologies telles que les maladies neurodégénératives (maladie d'Alzheimer, de Parkinson), athérosclérose, arthrite rhumatoïde, maladie de Crohn, certains cancers. Il joue également un rôle majeur dans le vieillissement de l'organisme [Menvielle-Bourg J.F., 2005; Pietta P.G., 2000; Sergent O. *et al.*, 2001; Morelle-Lauzanne E., 2006].

## **II. LES ANTIOXYDANTS NATURELS**

Selon Halliwell et Gutteridge [Pietta P.G., 2000], un antioxydant se définit comme une substance qui, lorsqu'elle est présente à faible concentration, retarde de façon significative ou empêche l'oxydation du substrat oxydable.

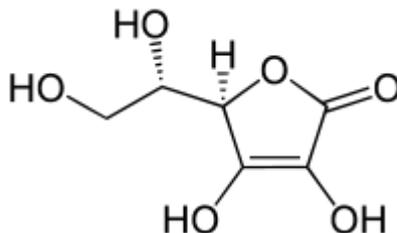
Lorsque les systèmes endogènes de défenses antioxydantes sont inefficaces devant certaines situations (tabagisme, air pollué, radiations ultra-violettes, alimentation riche en acides gras polyinsaturés, ischémie/perfusion, etc.), le recours à une alimentation riche en antioxydants est nécessaire pour diminuer les effets néfastes du stress oxydant dans l'organisme [Pietta P.G., 2000].

La protection contre les effets délétères induits par les radicaux oxygénés s'effectue à l'aide de trois types d'agents différents :

- les protéines non enzymatiques (albumine, haptoglobine, transferrine) jouent un rôle antioxydant par chélation des ions;
- les enzymes telles que les superoxyde-dismutases et les glutathion-peroxydases transforment des radicaux très prooxydants en substances inoffensives ;
- enfin, les antioxydants d'origine nutritionnelle, les caroténoïdes, les tocophérols (vitamine E) et l'acide ascorbique (vitamine C) (figure 14) sont des antioxydants essentiels pour l'homme dont les apports peuvent prévenir et même aider au traitement des maladies liées au stress oxydant [Valko A. *et al.*, 2006].

Il existe de nombreux autres antioxydants. Parmi ces substances, certaines sont retrouvées dans le groupe des polyphénols, composé principalement de trois familles : les flavonoïdes, les anthocyanes et les tanins. Bien que non essentielles, ces substances jouent pourtant un rôle majeur dans la lutte contre le stress oxydant [Ahmad S.F. *et al.*, 2013, Akai Y. *et al.*, 2007 ; Anter E., 2005 ; Bagchi D. *et al.*, 2014 ; Bah F., 2012 ; Bast A. *et al.*, 2013 ; Belyagoubi N.B. *et al.*, 2011 ; Bibie A. *et al.*, 2007 ; Bonnefont-Rousselot D., 2007 ; Burckhart I.C. *et al.*, 2008 ; Carochi M. *et al.*, 2013 ; Chen D. *et al.*, 2008 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Defraigne O. *et al.*, 2007 ; Diaw P.I., 2014 ; Dieng M., 2013 ; Ghafoor K. *et al.*, 2011 ; Guedj F. *et al.*, 2009 ; Markosyan A ; *et al.*, 2009 ; Ming H., 2007 ; Morelle-Lauzanne E., 2006 ; Morganti P. *et al.*, 2002 ; Moure A. *et al.*, 2001 ; Ndiaye O. *et al.*, 2014 ; Nesaretnam K. *et al.*, 2008 ; Nkhili E. *et al.*, 2009 ; Park M.K. *et al.*, 2011 ; Santel T. *et al.*, 2008 ; Schlachterman A. *et al.*, 2008 ; Sergent O. *et al.*, 2001 ; Servili M. *et al.*, 2009 ; Silva A.R. *et al.*, 2009].

## II.1. L'acide ascorbique ou vitamine C



**Figure 14** : Acide ascorbique

L'acide ascorbique ou acide oxo-3-gulofuranolactone (forme énolique) 2-(1,2 dihydroxyéthyl) -4,5-dihydroxyfuran-3-one, est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes. Il n'est pas synthétisé par l'organisme mais y joue des rôles très importants. Il est présent sous une forme énantiomériquement pure (acide L - ascorbique ou vitamine C) dans les citrons, les jus de fruits, les légumes frais, etc.

La vitamine C ou acide ascorbique (Figure 13) est l'antioxydant hydrosoluble majeur. Il permet la régénération de la vitamine E et du glutathion nécessaire à la glutathion-peroxydase. De plus, l'acide ascorbique joue d'autres rôles que celui d'antioxydant.

## II.2. Les tocophérols

La vitamine E est une vitamine liposoluble recouvrant un ensemble de huit molécules organiques, quatre tocophérols et quatre tocotriénols. La forme la plus active biologiquement est l' $\alpha$ -tocophérol ; la plus abondante dans l'alimentation étant le  $\gamma$ -tocophérol. L' $\alpha$ -tocophérol est une forme de vitamine E qui est préférentiellement absorbée et accumulée par les humains. Ces molécules sont présentes en grande quantité dans les huiles végétales. Elles agissent, parallèlement à la vitamine C et au glutathion, essentiellement comme antioxydants contre les dérivés réactifs de l'oxygène produits notamment par l'oxydation des acides gras.

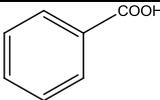
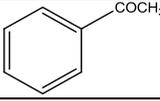
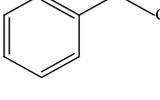
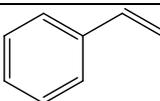
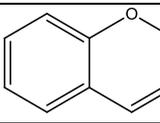
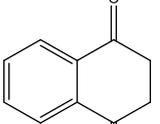
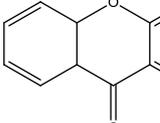
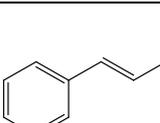
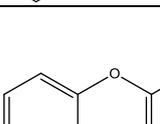
## II.3. Les polyphénols

Les polyphénols ou composés phénoliques, sont des molécules spécifiques au règne végétal. Plus de 8000 molécules ont été isolées et identifiées. Selon leurs caractéristiques structurales, ces substances se répartissent en une dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes un point commun : la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 carbones, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH). Ces espèces sont des monomères, des

polymères ou des complexes dont la masse moléculaire peut atteindre 9000 [Belyagoubi N. B., 2011; Cowan, M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*; Grotewold E., 2006 ; Meziti A., 2009 ; Nkhili E., 2009].

Les polyphénols sont divisés en plusieurs catégories : anthocyanes, coumarines, lignanes, flavonoïdes, tannins, quinones, acides phénols, xanthones et autres phloroglucinols où les flavonoïdes représentent le groupe le plus commun et largement distribué [Bruneton J., 1987 ; Cowan M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Grotewold E., 2006] (Tableau III).

**Tableau III** : Les différentes classes de polyphénols

Nombre de Carbones	Squelette	Classification	Exemple	Structure de base
7	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides phénols	Acide gallique	
8	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acétophénones	Gallacetophénone	
8	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acide phénylacétique	Acide $\rho$ Hydroxy phénylacétique	
9	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinamiques	Acide $\rho$ coumarique	
9	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Coumarines	Esculitine	
10	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones	Juglone	
13	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthones	Mangiferine	
14	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	Resveratrol	
15	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes	Naringénine	

Les polyphénols sont présents dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles de tous les végétaux. Les principales sources pour l'homme sont alimentaires avec les fruits et légumes (ils contribuent environ à la moitié de l'apport total), les boissons (vin rouge, thé, café, jus de fruits), les céréales, les graines oléagineuses et les légumes secs.

Les phénols seraient associés à de nombreux processus physiologiques : croissance cellulaire, différenciation organogène, dormance des bourgeons, floraison, tubérisation. Les polyphénols sont aussi connus pour leurs effets protecteurs contre le rayonnement ultra-violet, l'effet attracteur sur les insectes et les oiseaux pollinisateurs et pour leurs propriétés antifongique et antibactérienne [Bruneton J., 1987 ; Cowan M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Grotewold E., 2006].

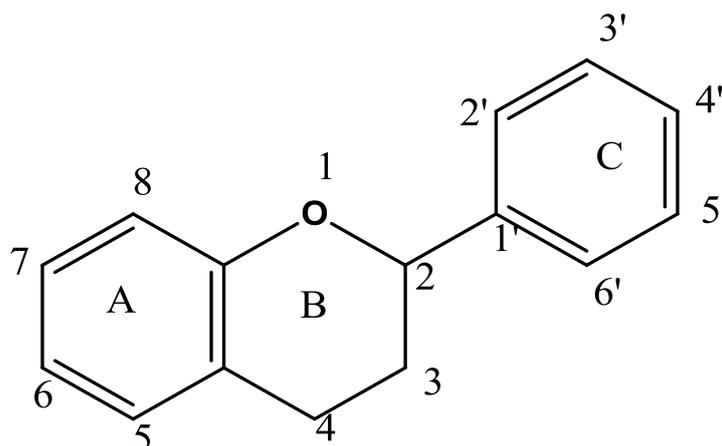
Enfin, ils interviennent dans la qualité alimentaire des fruits en déterminant la saveur :

- les flavanones sont responsables de l'amertume des *Citrus* et peuvent donner naissance par transformation chimique à des dihydrochalcones à saveur sucrée,
- les anthocyanes, composés de couleur rouge à violet, participent à la coloration des fruits mûrs,
- les tannins sont à l'origine de la sensation d'astringence des fruits non mûrs.

A partir des années quatre-vingt, c'est la découverte du rôle des radicaux libres dans les processus pathologiques qui a relancé l'intérêt des polyphénols en particulier les flavonoïdes dont les propriétés antioxydantes sont très marquées [Belyagoubi N. B., 2011; Cowan M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Grotewold E., 2006 ; Meziti A., 2009 ; Nkhili E., 2009].

#### **II.4. 1 Les flavonoïdes**

Les flavonoïdes sont formés dans les plantes à partir des acides aminés aromatiques, la phénylalanine et la tyrosine, et la malonate. Leur structure de base est le noyau flavane, avec 15 atomes de carbone arrangés en trois cycles de configuration (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) notés A, B, C de type 2-phényl-benzopyrane [Grotewold E., 2006 ; Pietta P.G., 2000] (Figure 15).



**Figure 15** : Structure de base des flavonoïdes

C'est le groupe le plus représentatif des composés phénoliques. Ces molécules ont des structures chimiques variées et des caractéristiques propres. Elles sont omniprésentes dans les fruits, les légumes, les graines, les boissons tels le thé et le vin rouge et d'autres parties de la plante. Elles sont considérées comme des pigments quasi universels des végétaux qui peuvent participer dans les processus photosynthétiques, dans la régulation de gènes et dans le métabolisme de croissance. Actuellement, environ près de 4000 composés flavoniques sont connus.

La nature chimique des flavonoïdes dépend de leur classe structurale, du degré d'hydroxylation et de méthylation, du degré de polymérisation, des substitutions et des conjugaisons sur le cycle C c'est-à-dire la présence : de double liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, du groupe 3-OH et la fonction 4-oxo. En se basant sur leur squelette, les flavonoïdes peuvent être divisés en différentes classes : anthocyanidines, flavonoles, isoflavonoles, flavones, isoflavones, flavanes, isoflavanes, flavanols, isoflavanols, flavanones, isoflavanones, auronnes.

Ainsi, dans les flavonoïdes au sens strict, le deuxième cycle benzène (C) se lie à l'hétérocycle (B) en position 2.

Lorsque la liaison s'effectue en position 3, les composés résultants sont appelés isoflavonoïdes.

En plus, l'hétérocycle (B) peut être une pyrone (flavone) ou son dihydrodérivé (flavanone). La fixation d'un groupement hydroxyle (OH) sur le carbone 3 dans les deux cas précédents constitue respectivement les flavonols et les flavanonols.

À l'état naturel, les flavonoïdes sont trouvés sous forme de glycosides. Une ou plusieurs de leurs fonctions hydroxyles sont alors glycosylées. La partie du flavonoïde autre que le sucre est appelée aglycone ou génine, l'unité glycosidique la plus commune est le glucose mais parfois, elle peut être glucorhamnose, galactose, arabinose ou rhamnose [Pietta P.G., 2000 ; Grotewold E., 2006].

Les flavonoïdes en plus de leurs rôles dans la physiologie des plantes, sont des composés importants dans l'alimentation humaine.

Selon Halliwell et Gutteridge, une action antioxydante se fait suivant les mécanismes ci-dessous [Pietta P.G., 2000]:

- inhibition d'enzymes par chélation des éléments traces impliqués dans la production radicaux libres ;
- piégeage des radicaux libres ;
- surveillance et protection des systèmes de défenses antioxydants.

Ainsi, les flavonoïdes agissent de deux manières :

- par inhibition des enzymes responsables de la production de l'anion superoxyde telles la xanthine oxydase et la protéine kinase C. Ils inhibent aussi les enzymes telles la cyclogénase, la lipoxygénase, la monooxygénase microsomiale, la glutathion S-transférase, la succinoxydase mitochondriale et la NADH oxydase. Ces enzymes sont toutes impliquées dans la production des espèces réactives de l'oxygène (E.R.O.).
- un bon nombre de flavonoïdes sont des chélateurs de métaux à l'état de traces, ces derniers jouant un rôle important dans le métabolisme de l'oxygène. Le fer libre et le cuivre sont des exhausteurs potentiels de la production d'E.R.O.

Les flavonoïdes possèdent une structure chimique aromatique permettant une délocalisation électronique importante, donc une stabilisation de leurs formes radicalaires. À cause de leur faible potentiel redox ( $0,23V < E_{pH7} < 0,75V$ ), les flavonoïdes (Fl-OH) sont thermodynamiquement capables de réduire les radicaux libres oxydants ( $R^{\bullet}$ ) comme le superoxyde, le radical peroxy, le radical alkoxy et le  $OH^{\bullet}$  par transfert d'hydrogène [Pietta P.G., 2000; Grotewold E., 2006]:



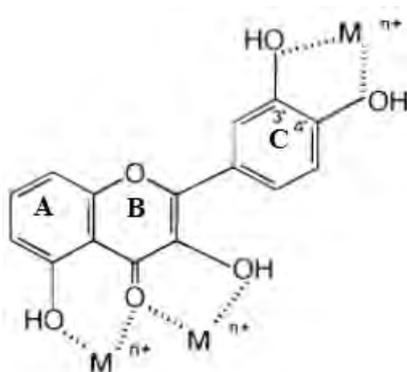
En outre, le radical aroxyde peut interagir avec l'oxygène pour donner une quinone et un anion superoxyde. Cette réaction qui peut s'effectuer en présence de taux élevés de métaux de transition, est responsable de l'effet prooxydant indésirable des flavonoïdes. La capacité des flavonoïdes d'agir comme antioxydants dépend donc, non seulement du potentiel redox du couple Fl- O<sup>•</sup>/Fl-OH, mais aussi de la réactivité du radical aroxyde [Grotewold E., 2006 ; Pietta P.G., 2000]

De nombreuses études ont établi des relations entre les structures chimiques des flavonoïdes et leur pouvoir piégeur des radicaux libres [Grotewold E., 2006 ; Pietta P.G., 2000]. Ces travaux ont pu conclure que les composés les plus actifs sont ceux qui combinent les critères suivants :

- la structure ortho-dihydroxy sur le cycle B (groupement catéchol) confère une stabilité au radical flavonoxy et participe à la délocalisation des électrons. La substitution de ces groupements hydroxyles sur le cycle B par des groupements méthoxyyles altère le potentiel redox et donc la capacité des flavonoïdes de piéger des radicaux libres ;
- la double liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en conjugaison avec la fonction 4-oxo sur le cycle C augmente la capacité des flavonoïdes de piéger des radicaux libres ;
- la présence du groupe 3-OH en combinaison avec la double liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> augmente également la capacité de piéger des radicaux libres des flavonoïdes. La substitution du groupement 3-OH conduit à l'augmentation de l'angle de torsion et une perte de la coplanarité conduisant ainsi à la réduction de l'activité antioxydante.

Les ions du fer (Fe<sup>2+</sup>) et du cuivre (Cu<sup>2+</sup>) sont essentiels pour certaines fonctions physiologiques. Ils peuvent être, soit des constituants des hémoprotéines, soit des cofacteurs des différentes enzymes du système de défense antioxydant (par exemple, Fe pour la catalase, Cu pour la ceruloplasmine, Cu et Zn pour la superoxyde dismutase). Mais, ils sont aussi responsables de la production du radical hydroxyle par la réduction du peroxyde d'hydrogène selon les réactions de Fenton et Haber - Weiss. Les flavonoïdes sont considérés comme de bons chélateurs de ces ions métalliques [Pietta P.G., 2000 ; Grotewold E., 2006]. Les études menées par Van Acker et ses collaborateurs [Pietta P.G., 2000] sur la chélation du fer par certains flavonoïdes, ont pu ressortir les sites potentiels pour la chélation des ions métalliques (Figure 16) :

- un noyau catéchol sur le cycle B,
- les groupes 3-hydroxyle et 4-oxo du cycle C,
- les groupes 4-oxo et 5-hydroxyle entre les cycles A et C



M : métal

**Figure 16** : Sites potentiels de chélation des ions métalliques sur les flavonoïdes

### **II.4.2 Les Anthocyanosides**

Ce sont des pigments vacuolaires rouges, roses, mauves, pourpres, bleus ou violets présents dans la plupart des fleurs et des fruits. Ils sont caractérisés par l'engagement de l'hydroxyle en position 3 dans une liaison hétérosidique (les anthocyanosides). Leurs génines (les anthocyanidols) sont des dérivés du cation 2-phényl-benzopyrylium plus communément appelé cation flavylum. Ces pigments représentent des signaux visuels qui attirent les animaux pollinisateurs (insectes, oiseaux) [Pietta P.G., 2000].

### **II.4.3 Les tannins**

Cette classe désigne le nom général descriptif du groupe des substances phénoliques polymériques, ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 qui présente, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines. Les tannins sont caractérisés par une saveur astringente et sont trouvés dans toutes les parties de la plante : l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits et les racines. Deux groupes de tannins sont distingués par leur structure et par leur origine biogénétique :

- tannins hydrolysables qui sont des oligo ou des polyesters d'un sucre et d'un nombre variable d'acide phénol. Le sucre est très généralement le D-glucose et l'acide phénol est soit l'acide gallique dans le cas des gallotannins soit l'acide ellagique dans le cas des tannins classiquement dénommés ellagitannins ;
- tannins condensés ou tannins catéchiques ou proanthocyanidols qui diffèrent fondamentalement des tannins hydrolysables car ils ne possèdent pas de sucre dans leur molécule et leur structure est voisine de celle des flavonoïdes. Il s'agit des polymères flavaniques constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbone-carbone. Les proanthocyanidols ont été isolés ou identifiés dans tous les groupes végétaux, Gymnospermes et Fougères [Grotewold E., 2006 ; Cowan M.M., 1999].

Concernant le pouvoir antioxydant des tannins, cette propriété est très remarquable et est due à leurs noyaux phénols et à la présence des groupes di- ou trihydroxyles sur le cycle B et les groupes méta 5, 7 dihydroxyles sur le cycle A. Les tannins catéchiques du thé vert : gallate d'épicatéchine, gallate d'épigallocatechine et l'épicatéchine sont de puissants extracteurs des radicaux libres. Ils inhibent les ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui catalysent l'oxydation des lipoprotéines dans les macrophages *in vitro* [Cowan M.M., 1999].

#### **II.4.4 Les phénols simples et les acides phénoliques**

Le terme d'acide phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique.

- acides phénoliques dérivés de l'acide benzoïque : les acides phénols en C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>, dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque, sont très communs, aussi bien sous forme libre que combinés à l'état d'ester ou d'hétéroside. L'acide gallique et son dimère (l'acide hexahydroxydiphénique) sont les éléments constitutifs des tannins hydrolysables. D'autres aldéhydes correspondent à ces acides, comme la vanilline qui est très utilisée dans le secteur pharmaceutique ;
- acides phénoliques dérivés de l'acide cinnamique: la plupart des acides phénols en C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> (acides p-coumarique, caféique, férulique, sinapique) ont une distribution très large ; les autres (acides o-coumarique, o-férulique) sont peu fréquents. Les acides cinnamiques et caféique sont des représentants communs du groupe de dérivés phénylpropaniques qui diffère par son degré d'hydroxylation et de méthylation ;
- phénols simples: tels que le catéchol, guaïacol, phloroglucinol... sont plutôt rares dans la nature à l'exception de l'hydroquinone qui existe dans plusieurs familles (Ericaceae, Rosaceae...). Les deux phénols hydroxylés, le catéchol avec deux groupes OH et le pyrogallol avec trois, sont toxiques vis-à-vis des microorganismes [Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Cowan M.M., 1999].

#### **II.4.5 Les coumarines**

Les coumarines qui sont aussi les dérivés de C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>, appartiennent au groupe des composés avec un noyau benzo- $\alpha$ -pyrone. Elles sont substituées toutes en 7 par un hydroxyle. Elles se trouvent dans la nature soit à l'état libre ou bien combinées avec des sucres. Elles sont responsables de l'odeur caractéristique du foin.

Les coumarines sont utilisées pour leurs propriétés vasculoprotectrices, neurosédatives, diurétiques, stomachiques et carminatives. Ils ont la capacité de capter les radicaux hydroxyles, superoxydes, et peroxydes. Ils préviennent également la peroxydation des lipides membranaires [Cowan M.M., 1999].

#### **II.4.6 Les quinones**

Ce sont des composés oxygénés qui correspondent à l'oxydation de dérivés aromatiques avec deux substitutions cétoniques. Elles sont caractérisées par un motif 1,4-dicéto cyclohexa-2,5-diéniq (para-quinones) ou, éventuellement, par un motif 1,2-dicéto cyclohexa-3,5-diéniq (ortho-

quinones). Elles sont ubiquitaires dans la nature, principalement dans le règne végétal et sont fortement réactives.

Certaines quinones, dérivant de l'antraquinone, sont des laxatifs stimulants. Elles sont rencontrées dans la bourdaine (*Rhamnus frangula* L.), les sénés (*Cassia sp.*) et les aloès (*Aloes sp.*). D'autres activités antidépressives (hypericin), anti-protazoaires, antivirales, antibactériennes, fongicides et antiallergiques ont été décrites et plusieurs molécules du groupe ont une toxicité non négligeable [Cowan M.M., 1999 ; Grotewold E., 2006].

#### **II.4.7 Les stilbènes**

Les membres de cette famille possèdent la structure C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> comme les flavonoïdes, ce sont des phytoalexines, composés produits par les plantes en réponse à l'attaque par les microbes pathogènes fongiques, bactériens et viraux. Les sources principales des stilbènes sont les raisins, les vins, le soja et les arachides [Curtay J.P. *et al.*, 2000; Cowan M.M., 1999].

#### **II.4.8 Les lignanes**

Ce sont des composés dont la formation implique la condensation d'unités phénylpropaniques (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>). Leur distribution botanique est large, plusieurs centaines de composés ont été isolés dans environ soixante-dix familles [Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Cowan M.M., 1999].

#### **II.4.9 Les caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont des isoprénoïdes (composés dérivés d'isoprènes), généralement à 40 carbones. Ces pigments sont synthétisés dans les plastes, grâce à des réactions enzymatiques [Cowan M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000]. Ce sont des pigments liposolubles de couleur jaune, orangée à rouge. Malgré l'identification de plus de 600 caroténoïdes spécifiques, seul un nombre limité d'entre eux sont présents en quantité sensible dans le sang et les tissus humains. Les principaux caroténoïdes sont le 9-cis et le trans-β-carotène (provitamine A), le lycopène et la lutéine. Malgré la similarité de leur structure, ils exercent différentes fonctions biologiques, dont certaines préviennent ou contrôlent efficacement la génération de radicaux libres. Il existe une corrélation entre l'augmentation des taux de caroténoïdes transportés par les lipoprotéines et la diminution du risque de cardiopathie coronarienne.

Aussi, le β-carotène est essentiel au bon fonctionnement de la communication cellulaire, de la différenciation cellulaire et de la reproduction. Le lycopène, le pigment rouge extrait de la tomate, piège les radicaux libres avec une efficacité supérieure à environ 70 % à celle du β-carotène. En effet, le lycopène présente un grand intérêt du fait de ses propriétés antimutagènes. Une étude d'une

durée de 7 ans portant sur 48000 volontaires a apporté la preuve que la consommation de lycopène réduit le risque d'apparition du cancer de la prostate [Curtay J.P. *et al.*, 2000]. La lutéine (extraite du kiwi par exemple) l'une des deux caroténoïdes (avec la zéaxanthine), est concentrée dans la région maculaire de la rétine. Sa propriété antioxydante s'exerce au travers d'une fonction de filtre de lumière de la lumière bleue et de capteur de l'oxygène singulet (espèce réactive de l'oxygène pouvant initier une cascade de réactions) dans les tissus rétiens, prévenant ainsi la dégénérescence rétinienne première cause de cécité chez la personne âgée. Par ailleurs, les caroténoïdes peuvent, dans la mesure où ils interfèrent avec les processus de photo-oxydation, présenter un intérêt en cas de photosensibilisation ou de photodermatose (urticaire solaire, lucite, photosensibilité médicamenteuse). Un mélange de caroténoïdes naturels est plus efficace et agit en synergie en fonction de leurs propres caractéristiques de solubilité et de leurs activités antioxydantes spécifiques [Cowan M.M., 1999 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000].

Vu le grand intérêt suscité par les antioxydants notamment naturels, bon nombre d'études ont porté sur la recherche et l'évaluation de l'activité antioxydante dans différentes parties de plantes [Ahmad S.F. *et al.*, 2013, Akai Y. *et al.*, 2007 ; Anter E., 2005 ; Bagchi D. *et al.*, 2014 ; Bah F., 2012 ; Bast A. *et al.*, 2013 ; Belyagoubi N.B. *et al.*, 2011 ; Bibie A. *et al.*, 2007 ; Bonnefont-Rousselot D., 2007 ; Burckhart I.C. *et al.*, 2008 ; Caroch M. *et al.*, 2013 ; Chen D. *et al.*, 2008 ; Curtay J.P. *et al.*, 2000 ; Defraigne O. *et al.*, 2007 ; Diaw P.I., 2014 ; Dieng M., 2013 ; Ghafoor K. *et al.*, 2011 ; Guedj F. *et al.*, 2009 ; Markosyan A ; *et al.*, 2009 ; Ming H., 2007 ; Morelle-Lauzanne E., 2006 ; Morganti P. *et al.*, 2002 ; Moure A. *et al.*, 2001 ; Ndiaye O. *et al.*, 2014 ; Nesaretnam K. *et al.*, 2008 ; Nkhili E. *et al.*, 2009 ; Park M.K. *et al.*, 2011 ; Santel T. *et al.*, 2008 ; Schlachterman A. *et al.*, 2008 ; Sergent O. *et al.*, 2001 ; Servili M. *et al.*, 2009 ; Silva A.R. *et al.*, 2009].

### **III. LE MANGUIER ou *Mangifera indica* (ANACARDIACEES)**

#### **III.1. Description botanique**

Le manguier est un arbre fruitier cultivé depuis plus de 4000 ans et est originaire de la région indo-birmane. Il est maintenant cultivé dans les régions tropicales et intertropicales, à l'exception de zone à pluviométrie trop faible et/ou de l'absence d'une saison sèche marquée [De Larousilhe F., 1980] (Figures 17 et 18).

La classification systématique du manguier, de nom binomial *Mangifera indica* L., 1753, est la suivante :

- Règne : Végétal
- Sous- règne : Trachéophytes
- Embranchement : Spermaphytes
- Sous-embranchement : Angiospermes
- Classe : Dicotylédones
- Sous-classe : Archiclamideae
- Ordre : Sapindales
- Sous-ordre : Anacardiineae
- Famille : Anacardiaceae
- Genre : *Mangifera*
- Espèce : *indica*
- Noms vulgaires : Manguier, mango tree
- Noms africains : mango, mâguru

Le manguier est un grand arbre fruitier originaire de l'Inde qui peut atteindre 10 à 25 mètres de hauteur. Il présente un fût trapu et une frondaison dense ombrageante. Son écorce est lisse, d'un gris-brun foncé à noir.

Ses feuilles alternes, entières, de forme oblongue et pointue, sont persistantes. Elles peuvent mesurer 15 à 35 cm de long sur 6 à 16 cm de large. Lorsqu'elles sont froissées, elles exhalent une odeur de térébenthine. Leur couleur est d'un rose orangé au début de leur croissance puis passe par une teinte rouge foncé brillant avant de devenir vert foncé à maturité.

La floraison a lieu après les premières pluies d'hivernage. Les arbres semblent produire d'abord de longs épis de fleurs dans un amas rose orangé. Les fleurs, blanc-rougeâtre, sont petites et regroupées en grappes terminales de 10 à 40 cm de long. Elles comportent cinq pétales de 5 à 10 mm de long, cinq sépales et cinq étamines. L'ovaire supère contient un seul ovule. Certaines fleurs sont stériles et

tombent avant maturité. Après la fin de la floraison, les fruits arrivent à maturité au bout de trois à quatre mois [De Larousilhe F., 1980].

Le fruit charnu est une drupe de forme oblongue attachée à un long pédoncule, de taille variable selon les variétés, de 10 à 25 cm de long sur 7 à 12 cm de diamètre, de poids variant de 100 g à 2,5 kg. La peau lisse et mince, assez résistante, est à maturité de couleur verte, jaune ou écarlate (selon les variétés) plus ou moins tachetée de vert et de rouge, de violet ou de rose (sur la face exposée au soleil). Le noyau, plutôt gros et aplati contient une graine unique de grande taille (4 à 7 cm de long sur 3 à 4 cm de large et 1 cm d'épaisseur) adhérant à la chair. Il est recouvert de fibres plus ou moins développées dans la chair selon les variétés. Sa forme peut être ronde, ovale ou réniforme. Sa chair plus ou moins onctueuse, juteuse, sucrée et parfumée selon les variétés, est souvent douce comme celle de la pêche d'où son surnom de « pêche des tropiques ».

Les mangues greffées ont une chair jaune plus importante que les variétés sauvages qui contiennent de nombreuses fibres. Le noyau est long et plat. Le manguier est souvent propagé par semis en raison de sa forte tendance à la polyembryonie qui facilite le clonage [De Larousilhe F., 1980].

Les manguiers issus de semis atteignent leur pleine production vers l'âge de 10 ans (contre 3 à 4 ans pour les arbres greffés) et peuvent produire de façon rentable (en moyenne une centaine par an) durant une bonne vingtaine d'années mais l'arbre peut vivre plus de 100 ans.

*Mangifera indica* présente de nombreuses variétés qui, suivant leur forme, peuvent être classées en 4 groupes [Mbaye N., 2006 ; Traoré A., 1996] :

- les variétés indiennes ayant une forme tortueuse et sont peu rencontrées en Afrique,
- les variétés hybrides américaines de forme élancée telles les variétés Smith, Kent, Keitt, Palmer,
- les variétés indochinoises, intermédiaires entre les variétés indiennes et les hybrides,
- les variétés antillaises de forme arrondie.

Dans les marchés sénégalais, différentes variétés sont observées suivant les saisons :

- les variétés hâtives, entre les mois de Mai et Juin : Divine, Irwin, Améliorée du Cameroun, Tommy Atkins
- les variétés de pleine saison, entre les mois de Juillet et Août : Kent, Birane Diop, Dieg bou Gatt, Julie, Bu Sew et Boukodiexal
- les variétés tardives entre les mois de Septembre et Octobre : Keitt, Zill, Valencia.

Par ailleurs, il existe des variétés locales qui sont pour la plupart, fibreuses.

### **III.2. Composition chimique**

La mangue est une drupe à gros noyau, avec beaucoup de variétés, certaines presque immangeables, pleine de fibres et au fort goût de térébenthine, d'autres parfaitement délicieuses. L'odeur de térébenthine est principalement due à des terpénoïdes principalement le myrcène et l'ocimène.

La "peau" (le péricarpe) des mangues contiennent parfois (cela dépend des variétés) un composé chimique irritant voir allergisant, l'urushiol ainsi qu'une oléorésine à forte odeur de térébenthine. La composition chimique moyenne de la pulpe de mangue mure est : 82% d'eau, 0,7% de protéines, 0,2% de lipides, 17% de glucides, 190 µg/100g de vitamine A exprimé en rétinol, 40 à 60 mg/100g de vitamine C. La mangue verte contient moins de provitamine A et moins de glucides digestibles mais un peu plus de vitamine C [Fortin D. *et al.*, 2000 ; Pousset J.L., 2004].

Les feuilles et surtout l'écorce du manguier renferment des composés phénoliques dont des tanins. Parmi les dérivés phénoliques trouvés dans la feuille de manguier, un pigment jaune (le jaune indien), la mangiférine (une xanthone) est trouvée en abondance.

L'amande de mangue contient des glucides et des tanins. Il renferme environ 10% de protéines et autant de lipides extractibles par pression par voie chimique.

La composition chimique moyenne de l'huile de l'amande de mangue est la suivante : acide palmitique : 5 à 8%, acide stéarique : 42 à 48%, acide oléique : 35 à 42%. C'est une huile sans grande qualité diététique mais d'usage alimentaire et cosmétologique [Fortin D. *et al.*, 2000 ; Pousset J.L., 2004].

### **III.3. Utilisations**

Selon des sources officielles (F.A.O., 2010), la production de mangues au Sénégal est d'environ 120 000 tonnes représentant 61% de la production fruitière, avec 33 600 emplois et s'étale sur 41 000 hectares. Les exportations sont seulement de 8 000 tonnes. Le Sénégal est ainsi, 5ème pays producteur en Afrique de l'Ouest, après le Nigéria, le Niger, la Guinée et le Mali. Cependant, grâce à la production de la zone des Niayes qui s'étale de Mars à Septembre, il est le seul pays exportateur durant cette période [Mbaye N., 2006]. Ainsi cette filière connaît un développement considérable et la production est passée de 95 000 tonnes en 2003 à 120 000 en 2012.

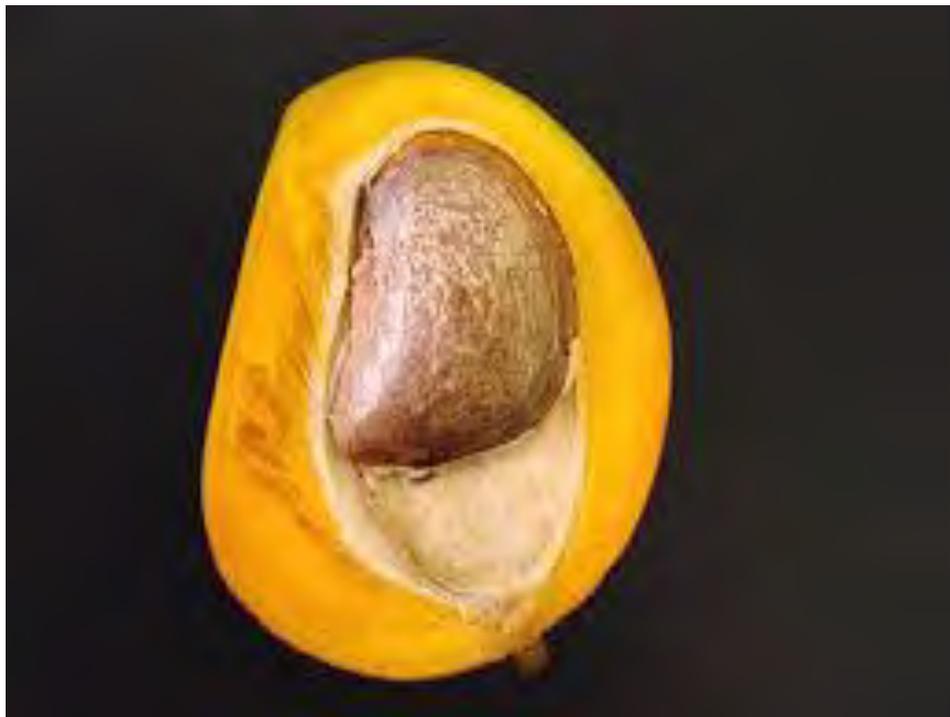
La mangue est un fruit très intéressant comme source de vitamine A et provitamine A, de vitamine C et de sucres simples.

La majorité des mangues contiennent des fibres cellulosiques qui régularisent le transit intestinal et permettent ainsi de combattre la constipation par un moyen agréable et de diminuer l'absorption intestinale du cholestérol.

Selon Pousset (2004), toutes les parties sont employées en médecine traditionnelle comme antidiarrhéique. Une spécialité vendue au Congo-Kinshasha, « Manadiar », est composée d'écorces de tronc de manguier, de feuilles de *Psidium guajava* et de feuilles de *Cajanus cajan*.

La mangiférine est présente dans la plante entière ; les écorces du tronc et les racines contiennent en plus des tannins galliques et catéchiques et des triterpénoïdes.

Les tanins sont responsables des activités antidysentérique et anti-amibienne. De même, les tanins et la mangiférine ont des propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et analgésiques. Un extrait de tronc spécialisé à Cuba sous le nom de Vimang® diminuerait l'activité des macrophages. La mangiférine est un immunostimulant, un antitumoral et un antiviral, surtout sur le virus de l'herpès. Enfin, un extrait des noyaux de la mangue, qui contient de nombreux flavonoïdes, fait baisser le taux de lipides sanguins chez le rat [Pousset J.L., 2004].



**Figure 17:** Coupe transversale de la mangue

(Source : <http://www.sci.sdsu.edu/plants/plantsystematics/morph/fruits/drupe.html> consulté le 05/07/2012)



**Figure 18** : Port de *Mangifera indica*

(Source : mauroguanandi <https://www.flickr.com/photos/mauroguanandi/> consulté le 05/07/2012)

**DEUXIEME PARTIE :**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## **CHAPITRE V : MATERIEL ET METHODES**

### **I. CARACTERISATIONS MINERALOGIQUE ET PHYSICOCHEMIE**

Le caractère de phyllites microcristallisées des argiles en fait des minéraux très difficiles à étudier. Leur composition chimique complexe et souvent variable à l'échelle de la maille cristalline, conduit à une grande variété de types de liaisons atomiques, ce qui complique considérablement les études.

Cependant, les techniques utilisant les rayons X, la microscopie et la diffraction électronique ont permis des progrès essentiels dans le domaine de la cristallographie des argiles et ainsi leur détermination minéralogique [Caillère S. *et al.*, 1982].

Dans le cadre de cette étude, nous distinguerons les méthodes les plus utilisées ainsi que quelques techniques de caractérisation de Pharmacopées.

#### **I.1. Cadre d'étude**

L'étude minéralogique et physicochimique de l'attapulgite de Mbodiène s'est déroulée à Dakar, au Laboratoire de Chimie Organique et Thérapeutique de l'U.C.A.D., et au Laboratoire National de Contrôle des Médicaments. Egalement, à Lille, au Laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille. Elle s'est étalée sur la période de Janvier à Octobre 2014.

#### **I.2. Matériel et méthodes**

##### **I.2.1. Matériel**

###### **I.2.1.1. Matériel minéral**

L'échantillon de la palygorskite de Mbodiène a été offert gracieusement par la société Sénégal-Mines en Janvier 2014. Cette société privée exporte essentiellement l'attapulgite utilisée comme litières animales.

###### **I.2.1.2. Réactifs et appareillage**

Tous les réactifs utilisés ont été de pureté pour analyses. La caractérisation minéralogique et physico-chimique de l'attapulgite a nécessité les appareils suivants (voir Photos en Annexes):

- diffractomètre BRUKER D8 ;
- microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S4700 ;
- microscope électronique en transmission (MET) FEI Tecnai G2 20 twin ;
- granulomètre au laser BECKMAN COULTER LS 230 ;
- granulomètre au tamis BIOBLOCK SCIENTIFIC RETSCH ;

- granulateur FRISCH
- densitomètre Le Chatelier ;
- spectrophotomètre UV –Visible JASCO 570 ;
- spectromètre à fluorescence X S2 RANGER BRUKER AXS ;
- spectrophotomètre IR à Transformée de Fourier TENSOR 37 HTS-XT BRUKER ;
- appareil pour ATG-ATD SETARAM Labsys ;
- appareil pour isothermes d'adsorption, BET, BJH : MICROMETRICS ASAP 2010 ;
- étuves, creuset en platine, cloches, centrifugeuse.

## **I.2.2.Méthodes**

### **I.2.2.1. Analyse morphologique**

#### **I.2.2.1.1. Microscopie électronique**

La microscopie électronique est la seule technique permettant d'accéder aux images des microparticules d'argile. Elle constitue un moyen d'identification simple et rapide par sélection de famille de faciès. La microscopie électronique présente plusieurs variantes.

##### **a) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)**

###### **❖ Principe**

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur. L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

###### **❖ Mode opératoire**

Sans broyage préalable du fait de sa finesse, l'attapulгите a été déposée sur une pastille carbonée collante de 2cm de diamètre et métallisée à l'or (sous plasma d'argon). Le MEB utilisé est de type Hitachi S4700 du Centre Commun de Microscopie de Lille. C'est un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG). Il est équipé d'une microanalyse EDS avec une cathodoluminescence allant de l'ultra-violet (200 nm) à l'infra-rouge (1,6µm).

## b) Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

### ❖ Principe

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *transmission electron microscopy*) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nm). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation.

### ❖ Mode opératoire

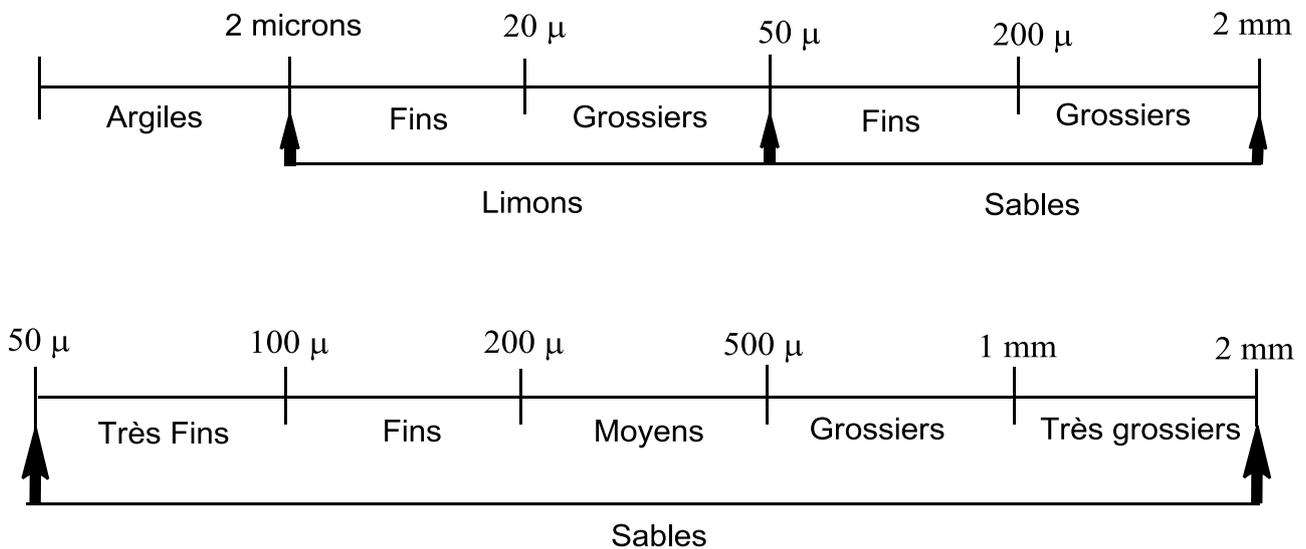
L'attapulgite a été déposée à sec sur une grille de cuivre avec une membrane en carbone perforée. Sa surface a été ensuite métallisée au carbone. L'échantillon a été ensuite placé dans le porte-échantillon du microscope, dans lequel il a été inséré pour l'observation. Le MET utilisé est de type FEI Tecnai G2 20 twin du Centre Commun de Microscopie de Lille. C'est un microscope électronique en transmission avec un filament d'hexaborure de lanthane LaB<sub>6</sub> fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 Kv. Elle peut aussi fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM), en filtre en énergie (Gatan) pour l'imagerie filtrée et la micro-analyse par pertes d'énergie (EELS) et en tomographie, cartographie 3-D en transmission ou en perte d'énergie (chimique).

## I.2.2.1.2. Granulométrie

### ❖ Principe

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer les pourcentages des différentes fractions de particules minérales constituant ce matériau [Association Française des Enseignants de Pharmacie Galénique A.F.E.P.G, 1984].

D'après la classification d'Atterberg (Schön C., 1965), les argiles sont des particules de dimensions inférieures à  $2\mu\text{m}$  (Figure 19).



**Figure 19** : Classification d'Atterberg (Schön C., 1965)

Différentes méthodes d'analyse granulométrique sont utilisées. Dans le cadre de cette étude, nous nous limiterons à décrire la granulométrie par tamisage et la granulométrie au laser :

- la granulométrie par tamisage : est la plus ancienne mais encore très utilisée car étant la plus économique. Elle consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrées des tamis. Ces derniers sont superposés par maille décroissante et reliés à un agitateur qui les secoue suivant une amplitude et pour une durée donnée ;
- la granulométrie au laser : la diffraction au laser mesure les distributions granulométriques des particules par la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées. Les résultats obtenus permettent de calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction grâce à la théorie de Mie.

La théorie de diffusion de la lumière de Mie permet de déterminer la distribution granulométrique des particules sur la base d'un modèle sphérique équivalent en volume. Cette théorie de Mie suppose que les propriétés optiques de l'échantillon mesuré (indice de réfraction et partie

imaginaire) et du dispersant (indice de réfraction) soient connus. Généralement, les propriétés optiques du dispersant sont relativement simples à trouver dans la documentation publiée et beaucoup d'instruments modernes intègrent une base de données contenant les indices des dispersants les plus courants. Lorsque les propriétés optiques d'un échantillon ne sont pas connues, l'utilisateur peut les mesurer ou les estimer à partir d'une approche itérative basée sur le degré d'ajustement entre les données modélisées et les données réelles collectées pour l'échantillon.

### ❖ Mode opératoire

La granulométrie a été déterminée suivant deux méthodes :

- par tamisage : une série de 9 tamis de diamètre compris entre 0,1mm et 1,6mm a été agitée à une amplitude de 0,5 et a duré 10 minutes. Pour cette méthode, l'attapulgite a été utilisée telle que donnée par l'usine c'est-à-dire à usage de litières pour animaux. L'appareil a été de type BIOBLOCK SCIENTIFIC RETSCH.
- au laser : cette méthode a porté sur de l'attapulgite broyée à l'aide d'un granulateur à billes FRITSCH (1000 billes Ø 0,5mm, 400tr/min – 15min). L'appareil de granulométrie au laser a été de type BECKMAN COULTER LS 230, le modèle optique de type Fraunhofer, le liquide de dispersion, l'éthanol et la version du logiciel, 2.11.

Les échantillons ont été dispersés dans de l'éthanol jusqu'à obtention d'une densité optique de 12% environ puis l'analyse a duré 60 secondes.

## **I.2.2.2. Analyse minéralogique et structurale**

### **I.2.2.2.1. Utilisations de rayons X**

#### ❖ Principe

Le freinage brutal d'une particule chargée électriquement s'accompagne de l'émission de rayons X. L'analyse du spectre des rayons X produits met en évidence un fond continu (courbe d'émission du corps noir) auquel se superpose un spectre caractéristique de l'élément constituant la cible (nommée anticathode) qui impose aux électrons du faisceau une décélération brutale (choc). Il y a transfert d'énergie des électrons incidents aux électrons des atomes de la cible qui sont alors dans un état « excité ». Ce spectre caractéristique est formé de raies très fines et la longueur d'onde de chaque raie est déterminée en considérant l'énergie nécessaire mise en jeu lors du retour des électrons à leur état d'équilibre, dans le respect des règles de quantification. La courbe d'absorption des rayons X par la matière est discontinue et présente des sauts pour des fréquences caractéristiques du matériau employé. L'utilisation d'un filtre permet de réaliser un monochromateur approché. L'effet de

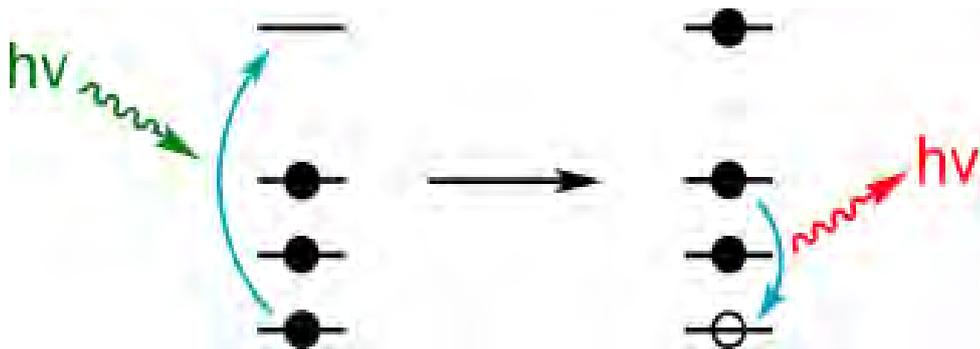
diffraction assurant une réflexion sélective suivant le phénomène interférentiel défini par Laüe et Bragg. Le faisceau de rayons X a plusieurs effets lors de son interaction avec la matière.

Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'angström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) [Caillère S. *et al.*, 1982].

Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie.

#### ✓ Radiation de fluorescence X (Spectrométrie à fluorescence X)

Une partie de l'énergie des rayons X incidents est transformée en énergie cinétique des électrons. Le retour à l'état d'équilibre s'accompagne de l'émission de rayons X caractéristiques de l'atome perturbé, c'est la fluorescence X ou émission secondaire de rayons X (Figure 20). Cet effet constitue un bon moyen d'analyse chimique non destructive.



**Figure 20** : Représentation schématique de la fluorescence X

#### ✓ Diffusion des rayons X (Diffraction aux rayons X)

La matière ciblée par les rayons X émet une radiation secondaire, dite radiation diffusée, de même longueur d'onde que la radiation incidente. Le phénomène de diffusion s'analyse très rapidement en fonction de l'angle de la direction d'observation par rapport au faisceau incident. Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Lors d'une diffraction sur poudre, des cercles concentriques sont observés au lieu des tâches de diffraction d'un monocristal. Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. Ainsi un diffractogramme peut être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline. Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. L'identification de phases est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, les positions et les intensités des pics observés sont comparés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'I.C.D.D. (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres :

- la statistique de comptage qui est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- la taille des grains : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille (pour un échantillon moyennement absorbant, des grains de taille inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$  sont indiqués).
- l'orientation des grains : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles se manifestant par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction [Aronica C. *et al.*].

### ❖ Mode opératoire

#### ➤ Diffraction rayons X

Pour cette étude, un diffractomètre type BRUKER D8 du laboratoire Géosystèmes (Lille) avec un rayonnement monochromatique type raie  $K\alpha$  du cuivre a été utilisé pour la caractérisation des échantillons. La fraction argileuse a été analysée par décarbonatation de l'attapulгите brute au HCl puis mise en suspension dans de l'eau pendant 24h. Le surnageant à 1,5cm de la surface a été ensuite récupéré. La matière a été mise sous forme de pâte sur un porte échantillon orienté, puis laissée à sécher avant essai. L'essai s'est effectué en trois phases : une sous température et atmosphère ambiante, la seconde après chauffage à 450°C, la dernière après imprégnation par du glycol.

### ➤ Spectrométrie à fluorescence X

L'appareil a été de type S2 RANGER BRUKER AXS avec une enceinte sous vide, un tube au Pd et un détecteur X Flash 145 Ev à 100 000 coups avec des raies  $K\alpha$  du Mn.

Les échantillons de poudre à analyser ont été mélangés en quantités égales avec de la cellulose (Sigmacell® type 20, Sigma chemical, USA) puis compressés à l'aide d'une presse mécanique. Cette étape est nécessaire quand la quantité de l'échantillon à analyser est insuffisante pour remplir la coupelle. Les pastilles obtenues ont été ensuite placées dans des coupelles qui ont été directement insérées dans l'appareil et analysées.

### **I.2.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier** **(SIRTF)**

#### ❖ Principe

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

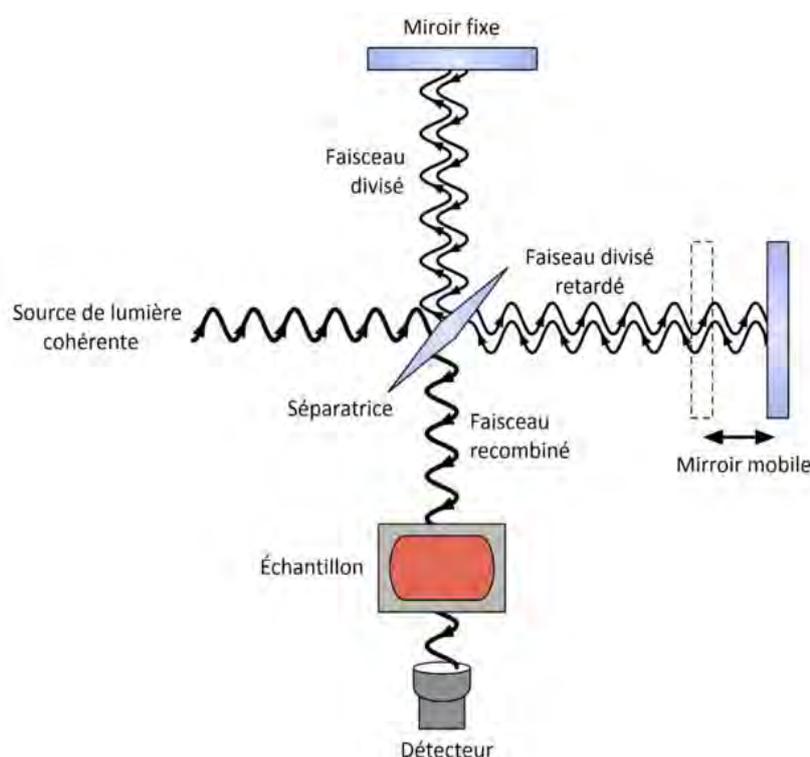
Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie influence le phénomène. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Ainsi un spectroscopie à transformée de Fourier envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se

recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique (Figure 21).

Appliquée aux argiles, la spectroscopie infrarouge est devenue une technique essentielle. Elle complète les résultats des analyses chimiques, thermiques et de diffraction des rayons X. Son efficacité dans le domaine des ions très légers (hydrogène), est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxydes structuraux et de molécules d'eau adsorbées. La SIRTf permet de connaître à travers les vibrations des groupements OH, la distribution cationique dans les couches octaédriques et tétraédriques, la nature des liaisons formées avec les molécules adsorbées ou absorbées dans l'espace interfoliaire et l'identification des groupements fonctionnels des molécules organiques éventuelles greffées ou intercalées.



**Figure 21** : Diagramme schématisé de l'interféromètre de Michelson, configuré pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (S.I.R.T.F.) (Source: Sanchonx )

#### ❖ Mode opératoire

Cette étude a été effectuée avec un spectroscope de type TENSOR 37 HTS-Xt BRUKER fonctionnant en mode réflexion avec des longueurs d'onde allant de  $350\text{cm}^{-1}$  à  $5000\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons à analyser ont été bien entassés et de manière uniforme dans de minuscules coupelles de quelques millimètres de diamètre. La première coupelle contient de l'or qui est utilisé comme référence. En dehors de cette étape, c'est une technique rapide et fiable et les échantillons sont récupérables.

#### **I.2.2.2.2. Analyses thermiques**

##### **a) Analyse thermique différentielle (A.T.D.)**

###### **❖ Principe**

C'est une bonne technique d'étude complémentaire des argiles. Elle permet de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structure subies par un matériau à la suite d'un traitement thermique.

Il s'agit d'une technique où la différence de température entre la substance à étudier et un matériau de référence (en général inerte, par exemple l'or) est mesurée comme une fonction de la température. Ils sont soumis à un même programme de température contrôlée et un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre eux.

Les courbes enregistrées comportent des accidents thermiques (endothermiques ou exothermiques) qui permettent l'identification de la nature du minéral par comparaison avec des courbes types.

##### **b) Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)**

L'analyse thermogravimétrique est basée sur la détermination des pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Ces pertes de poids sont enregistrées en fonction d'une élévation de la température grâce à une thermo-balance.

###### **❖ Mode opératoire (A.T.D. et A.T.G.)**

L'échantillon d'attapulгите non broyée a été placé dans un creuset en alumine (il pèse initialement 20-60mg). Le chauffage a été effectué en continu à vitesse constante. La température, la masse et le flux thermique sont mesurés en continu, ce qui donne les signaux représentés d'A.T.G. (perte de masse) et A.T.D. (flux thermique).

Pour limiter les phénomènes parasites, l'expérience d'A.T.G. a été menée sous atmosphère contrôlée en gaz neutre (argon).

### **I.2.2.2.3. Isothermes d'adsorption**

#### **a) Détermination de la surface spécifique par la méthode BET**

##### **❖ Principe**

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente.

En effet, la caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz.

Ainsi, cette méthode consiste en une physisorption d'un gaz à une température proche de sa température de liquéfaction selon le principe de la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) développée d'après la théorie de Langmuir.

Ils ont établi l'équation de l'isotherme en tenant compte de la formation de multicouches dès le début de l'adsorption.

Il est supposé qu'à l'équilibre, la vitesse de formation des couches est égale à leur vitesse de disparition, ce qui permet de formuler l'équation BET :

$$\frac{P}{V(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \cdot \frac{P}{P^{\circ}}$$

où :

P : pression d'équilibre

P° : pression saturante

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre

V<sub>m</sub> : volume de gaz correspondant à une monocouche

C : constante

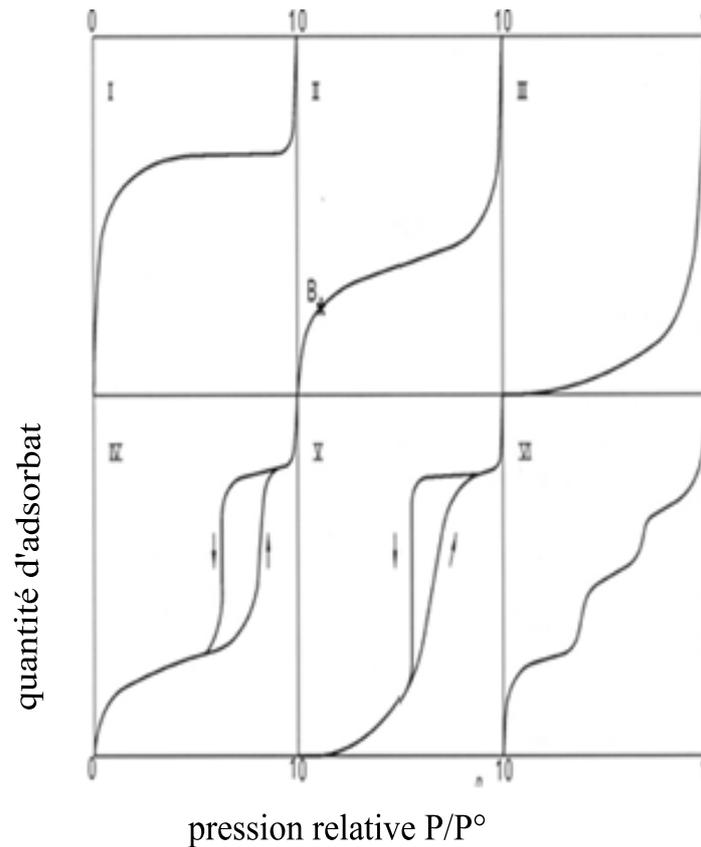
P / P° : pression relative

En rapportant les valeurs  $P/V (P^{\circ}-P)$  en fonction de la pression relative  $P/P^{\circ}$  pour les valeurs de ce rapport comprise entre 0,05 et 0,35, la valeur de  $V_m$ , le volume de gaz correspondant à une monocouche à partir de la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine sont déduites et par conséquent la surface spécifique du solide [Brunauer S. *et al.*, 1938].

L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide. D'après les recommandations de l'I.U.P.A.C., six types d'isothermes permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (Figure 22) :

- Type I : microporeux
- Type II et III : macroporeux
- Type IV et V : mésoporeux
- Type VI : combinaison d'au moins 2 types d'isothermes

Le Type I représente le comportement de sorption des substances microporeuses. À des pressions relativement basses, une forte hausse de l'isotherme est observée, le remplissage des micropores se reflète. Par la suite, l'isotherme donne dans un plateau horizontal, parce que la surface est entièrement recouverte avec l'adsorbat. Le Type II décrit un système qui, après avoir atteint la couche monomoléculaire adsorbée au niveau du point B avec l'apparition de la condensation de  $P/P^0 = 1$ , montre également l'adsorption multicouche. Les solides non poreux ou relativement grands (macropores) montrent la réversibilité complète sur désorption (type I, II et III). Les mésopores provoquent des hystérèses (type IV et V). Les Types III et V montrent une augmentation de l'isotherme uniquement à des pressions relativement plus élevées, ce qui est causée par des interactions adsorbat-adsorbant faibles. Le Type VI montre la formation progressive d'adsorbat particulier, résultant d'une distribution de pores multimodale.



**Figure 22** : Classification des isothermes d'adsorption selon l'U.I.P.A.C. (1984)

### b) Détermination de la taille des pores par la méthode BJH

#### ❖ Principe

Le diamètre des pores est obtenu à l'aide de la méthode BJH (Barett, Jayne et Halenda) [Barrett E.P., 1951] fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Ce modèle repose sur l'équation de Kelvin, dont la forme simplifiée est la suivante :

$$(r_p - t) = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)}$$

où :

$r_p$  : rayon du pore

$t$  : épaisseur d'une couche adsorbée

$\gamma$  : tension superficielle

$V_m$  : volume molaire de l'adsorbat liquide

Connaissant le rayon d'un pore, la méthode BJH donne accès, à partir de procédures itératives appliquées à la branche d'adsorption de l'isotherme, à la distribution de la taille des pores.

#### ❖ **Mode opératoire**

Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés a été débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique ; cette opération de dégazage a été effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles. En principe, il suffit de faire un vide poussé au-dessus de l'échantillon pour nettoyer la surface ; en pratique, l'échantillon a été chauffé pour accélérer la désorption. Toutefois, il convient de choisir une température qui ne risque pas de dégrader l'échantillon ou de ne pas modifier ses propriétés de surface.

L'appareil utilisé a été de type MICROMERITICS ASAP 2010, le gaz, l'azote et la température, 77,35K. Le dégazage des échantillons a été effectué toute une nuit à 60°C. Un logiciel a permis de faire tous les traitements mathématiques et les résultats de la surface spécifique et de la taille des pores ont été recueillis en même temps.

#### **I.2.2.2.4. Humidité relative**

##### ❖ **Principe**

Les argiles ont la propriété de gonfler lorsqu'elles sont mises en équilibre dans un réservoir d'eau liquide ou en atmosphère d'humidité relative contrôlée.

##### ❖ **Mode opératoire**

Trois prises d'essai de 10 g ont été placées dans les cloches avec différents taux d'humidité qui ont été obtenus en saturant de l'eau avec différents sels et de placer l'échantillon sur une grille au-dessus de cette solution puis de fermer hermétiquement. Les taux d'humidité suivants avec les sels correspondants ont été utilisés :

- 11% (LiCl) ;
- 59% (NaBr) ;
- 98% (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Les lectures ont été faites au bout de 16 jours.

### **I.2.2.2.5. Mesure de la densité**

#### **❖ Principe**

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la densité. Dans le cadre de cette étude, la détermination avec le densimètre Le Chatelier est utilisée et la densité  $\rho$  est donnée par le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1}$$

où :

$m$  est la masse de l'échantillon à étudier

$V_1$  est le volume du liquide inerte (pétrole)

$V_2$  est le volume du liquide inerte additionné avec celui de l'échantillon à étudier

#### **❖ Mode opératoire**

La densité a été déterminée avec le densimètre Le Chatelier selon la procédure suivante : un barreau aimanté a été déposé dans le densimètre qui a été ensuite rempli d'un liquide non réactif (ex: pétrole) jusqu'au niveau 0 ou à défaut entre 0 et 1 ml. Le niveau  $V_1$  du liquide a été précisément noté et une masse  $m$  comprise entre 64 et 65 g de l'échantillon à analyser a été préalablement séchée. Le densimètre a été plongé ensuite dans un bain d'eau à la température ambiante du laboratoire afin de maintenir le liquide à une température constante. L'ensemble densimètre + bain a été ensuite soumis sous agitation. Puis, l'échantillon à analyser a été transvasé avec précaution et en évitant toute perte, dans le densimètre contenant le liquide et l'agitation a été maintenue durant toute la durée de l'opération. L'agitation a été ensuite arrêtée et le mélange laissé se reposer quelques minutes. Le niveau  $V_2$  du liquide a été noté et cette opération a été reprise au moins deux fois avant de faire la moyenne des valeurs qui ne sont pas écartées de plus de 0,005.

### **I.2.2.2.7. Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)**

#### **a) Par échange avec l'ion cobaltihexamine**

Les phyllosilicates sont caractérisés par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile sèche. Elle s'exprime en mole d'équivalents et anciennement en milliéquivalent par 100 grammes (meq ou mEq/100 g) d'argile. La correspondance entre le centimole de charge positive par kilogramme et le milliéquivalent par 100 g se fait à l'aide de la formule suivante : 1 cmole (+) / kg = 1 mEq / 100g [Ciesielski H. *et al.*, 1997].

### ❖ Principe

La méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine  $[(Co [NH_3]_6)^{3+}]$  est simple, rapide. En effet, l'ion cobaltihexamine a un pouvoir de déplacement très élevé sur l'ensemble des cations échangeables. La méthode a été initialement décrite par Morel (1957) [Ciesielski H. *et al.*, 1997 ; Rotenberg B., 2007]. Le dosage de l'ion cobaltihexamine se fait après un certain temps de réaction avec l'échantillon à analyser, par colorimétrie au spectrophotomètre à 472nm.

### ❖ Mode opératoire

A une prise d'essai de 2g de palygorskite ont été ajoutés 40ml de solution de cobaltihexamine (Sigma Aldrich, pureté pour analyses, Suisse) 0,05N, (qui correspond à 50mEq/l) de couleur orange, puis agitation pendant 2 heures à la température ambiante. L'ion cobaltihexamine a été ensuite dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible JASCO V570 à 472 nm. Une série de dilution a été effectuée afin de vérifier la linéarité de l'absorbance de la solution de cobaltihexamine en fonction de la concentration.

La capacité d'échange cationique exprimée en mEq pour 100g d'argile est donnée par la formule :

$$CEC = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 50 \times \frac{V}{m} \times 100$$

où :

$Abs_i$  : l'absorbance initiale de la solution de cobaltihexamine 0,05N à 472nm

$Abs_f$  : l'absorbance finale de la solution de cobaltihexamine mélangée avec l'échantillon à analyser à 472nm

V : volume de la solution de cobaltihexamine (en litre)

m : masse de l'échantillon à analyser (en gramme)

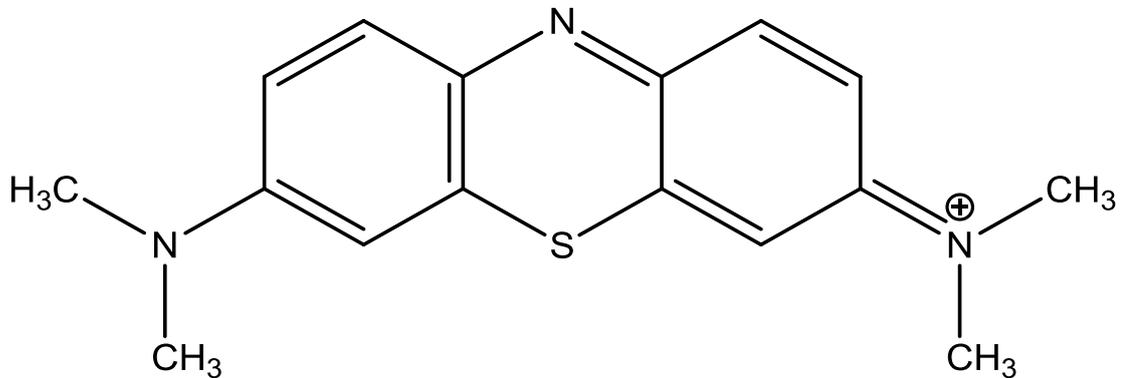
### **b) Méthode au bleu de méthylène**

#### ❖ Principe

Cette méthode consiste à échanger des cations de l'argile par le cation de bleu de méthylène et à doser le surnageant par une méthode colorimétrique.

La capacité d'échange cationique est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, et connaissant la surface occupée par une molécule de réactif, la surface spécifique de l'adsorbant peut être estimée.

L'argile est supposée saturée en solution de bleu de méthylène lorsqu'une goutte du mélange déposée sur du papier absorbant, laisse une auréole bleu-clair.



**Figure 23** : Cation de bleu de méthylène

#### ❖ Mode opératoire

L'échantillon d'attapulgite a été tamisé (tamis de Ø 0,5mm) puis lavé et séché à la température ambiante. A une prise d'essai de 60g de cette attapulgite tamisée, lavée et séchée, ont été ajoutés 500ml d'eau distillée, puis le mélange a été agité (700tr/min.) pendant 5minutes. Une solution de bleu de méthylène (10g/l) a été ensuite ajoutée (10ml toutes les 5mn.) sous une agitation de 400tr/minutes et la lecture à la tâche a été effectuée entre chaque ajout. La fin de la réaction a été l'apparition d'une tâche laissant une auréole bleu-clair sur le papier absorbant.

#### I.2.2.2.6. Mesure de la teneur en eau

##### ❖ Principe

La teneur en eau d'un matériau  $W$  est le rapport du poids d'eau contenu dans ce matériau au poids du même matériau sec (séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 ou 48 heures).

$$W = \frac{W_w \times 100}{W_s}$$

où :

$W_w$  : poids de l'eau

$W_s$  : poids du matériau sec

### ❖ Mode opératoire

La teneur en eau a été déterminée par chauffage à l'étuve à 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant au bout de 24h ou 48h.

#### **I.2.2.2.7. Détermination de la perte au feu**

##### ❖ Principe

Elle correspond à la perte de poids, d'un échantillon après calcination à l'étuve à 1100°C pendant 2 heures, rapportée au poids initial.

$$Pf = \frac{Pi - Pf}{Pi} \times 100$$

où :

Pi : poids initial

Pf : poids final

##### ❖ Mode opératoire

La perte au feu a été évaluée par calcination d'une prise d'essai de 20g de palygorskite dans un creuset en platine, à l'étuve à 1100°C pendant 2 heures. Les proportions des matières organiques et des matières minérales ont été ainsi déterminées.

#### **I.2.2.2.8. Limite de liquidité. Limite de plasticité**

##### ❖ Principe

En géologie, ces limites servent à caractériser la consistance des sols fins. En effet, la consistance des sols fins varie fortement en fonction de la teneur en eau. Leur état va du solide lorsqu'ils sont desséchés au liquide s'ils sont détremés. Entre ces deux états, il existe un état intermédiaire dit plastique ; la plasticité définissant la propriété de l'argile à subir des déformations sans fissurations notables.

**La limite de liquidité  $W_L$**  est la teneur en eau au-dessus de laquelle l'argile devient semi-liquide et s'écoule sous son propre poids. Elle correspond à la quantité d'eau nécessaire pour dissocier les grains, de sorte que les forces de cohésion deviennent négligeables.

**La limite de plasticité  $W_P$**  est la teneur en eau en-dessous de laquelle l'argile perd sa plasticité et devient friable. Elle correspond à la quantité d'eau qui permet un mouvement relatif des grains sans provoquer la rupture de liaisons.

#### ❖ **Mode opératoire**

Un échantillon d'attapulgite tamisé (tamis Ø 0,5mm), lavé puis séché a été mouillé avec de l'eau et homogénéisé. Il a été ensuite placé dans une coupelle et disposé sur l'appareil de Casagrande. Le matériau dans la coupelle a été séparé en deux parties par une rainure puis a été soumis à un certain nombre de coups en raison d'un coup par seconde jusqu'à ce les deux parties se rejoignent sur une longueur supérieure ou égale à 1cm. Ce nombre de coups dépend de la teneur en eau.

L'essai doit se faire pour quatre points. Le premier point doit se situer entre 16 et 19 coups. Pour les points suivants, il faut ajouter quatre points, par exemple si pour le deuxième point le nombre de coups doit être 23, pour le troisième point le nombre de coups doit être 27 et 31 coups pour le quatrième point ; si le nombre de coups provoquant la fermeture est inférieur à 23 au deuxième point, il faudra malaxer encore le matériau pour diminuer un peu la teneur en eau afin d'avoir la fermeture au 23<sup>e</sup> coup. Ceci est valable pour les autres points.

Ainsi, pour chaque nombre de coups correspondant à une fermeture, la teneur en eau est déterminée et une courbe tracée à l'aide des quatre points permet de déterminer la teneur en eau correspondant au 25<sup>e</sup> coup qui est retenue comme **la limite de liquidité  $W_L$** .

Le même matériau mélangé, utilisé pour déterminer la limite de liquidité, a été desséché un peu et de petits boudins de 3mm de diamètre ont été confectionnés. Ces boudins avant et après étuvage ont donné une teneur en eau correspondant à **la limite de plasticité  $W_P$** .

#### **I.2.2.2.9. Indices associés aux limites de liquidité et de plasticité**

A partir des limites de plasticité et de liquidité, certains indices sont déterminés et donnent une idée sur le comportement des argiles.

#### ❖ **Indice de plasticité $I_p$**

Il définit l'étendue de la séquence plastique. Il s'obtient par la formule :

$$I_p = W_L - W_P$$

A partir de valeurs de l'indice de plasticité  $I_p$ , il existe la classification suivante :

$0 < I_p < 5$	argile non plastique
$5 < I_p < 15$	argile moyennement plastique
$15 < I_p < 45$	argile plastique
$I_p > 45$	argile très plastique

#### ❖ Indice de consistance relative $I_c$

La consistance d'une argile est la caractéristique rhéologique traduisant le comportement plastique ou non plastique et qui change avec la variation de la teneur en eau. Cet indice permet de situer le comportement de l'argile à l'état naturel par rapport à sa plasticité définie par les limites d'Atterberg.

$$I_c = \frac{W_L - W_{nat}}{I_p}$$

où :

$W_{nat}$  : teneur en eau naturelle

$W_L$  : limite de liquidité

$I_p$  : indice de plasticité

Ainsi, si :	$I_c < 0$	argile liquide
	$0 < I_c < 0,25$	argile à consistance molle ou pâteuse
	$0,25 < I_c < 0,5$	argile à consistance molle
	$0,5 < I_c < 0,75$	argile à consistance ferme
	$0,75 < I_c < 1$	argile à consistance très ferme
	$I_c > 1$	argile à consistance dure

#### ❖ Activité

Il s'agit du rapport entre l'indice de plasticité  $I_p$  et la granularité de l'argile exprimée à partir de la fraction fine argileuse. L'activité  $A_c$  s'obtient par la formule :

$$A_c = \frac{I_p}{\% (\text{fraction} < 2\mu\text{m})}$$

En fonction de leur activité, les argiles sont classées en trois groupes :

- $Ac < 0,75$  : argile inactive
- $0,75 < Ac < 1,25$  : argile normale
- $Ac > 1,25$  : argile active

### **I.2.2.3. Méthodes de caractérisation de la pharmacopée**

Les argiles sont très utilisées par l'industrie pharmaceutique. Le talc et le kaolin officinal entrent dans la composition de médicaments et figurent ainsi dans la Pharmacopée Européenne [PE, 2009]. Par ailleurs, l'attapulгите a fait l'objet de monographies dans la Pharmacopée Américaine avec une forme dite « activée ou forme naturelle soumise à un haut traitement thermique » et « une forme activée colloïdale ou forme naturelle purifiée » [USP, 2011].

Ces argiles sont souvent sous forme de substances pulvérulentes. Les essais de préformulation envisagés dans la deuxième partie de ce travail, suggèrent d'effectuer des analyses rhéologiques des poudres selon la Pharmacopée Européenne 8<sup>e</sup> édition [PE, 2009].

#### **I.2.2.3.1. Masse volumique en vrac**

##### **❖ Principe**

La masse volumique en vrac (improprement appelée densité) d'une poudre, est le rapport de la masse d'un échantillon de cette poudre non tassée, au volume qu'il occupe en comprenant la contribution des espaces interparticulaires. Elle est exprimée en  $\text{g.ml}^{-1}$  ou suivant l'unité internationale :  $\text{kg.m}^{-3}$ .

Elle peut être déterminée suivant 3 méthodes :

- par mesure du volume occupé par une masse connue de poudre versée dans une éprouvette graduée après tamisage éventuel ;
- par mesure de la masse d'un volume connu de poudre versée dans un volumètre ;
- par mesure de la masse d'un volume connu de poudre versée dans un vase à peser.

##### **❖ Mode opératoire**

La masse volumique en vrac (MV) a été obtenue d'abord en tarant une éprouvette de 250 ml (M1), puis, un volume V de 180 à 200 ml du produit a été ajouté lentement, en nivelant et sans le moindre

compactage possible, avec une précision de 1 ml. L'éprouvette a été ensuite pesée avec le produit et le résultat annoté (M2). Ainsi, la masse volumique en vrac MV (g/ml) est donnée par la formule :

$$MV = \frac{M2 - M1}{V}$$

#### **I.2.2.3.2. Masse en volumique après tassement**

##### **❖ Principe**

La masse volumique après tassement (MT) est la valeur de la masse volumique accrue, lorsque le tassement de l'échantillon de poudre contenu dans un récipient (éprouvette graduée ou vase à peser) est provoqué par voie mécanique. Les chocs mécaniques sont provoqués en élevant le récipient à une hauteur spécifiée puis en le laissant tomber, sous l'effet de son propre poids.

##### **❖ Mode opératoire**

La masse volumique après tassement (MT) a été obtenue en mettant une masse dans une boîte de 11 puis de l'élever à une certaine hauteur (arbitrairement) et de la laisser tomber jusqu'à avoir un poids MT constant. L'essai a été répété trois fois.

#### **I.2.2.3.3. Indice de compressibilité. Indice de Hausner**

##### **❖ Principe**

Les interactions interparticulaires qui affectent les propriétés de foisonnement d'une poudre conditionnent également ses propriétés d'écoulement. En comparant les valeurs de la masse volumique avant et après tassement, l'importance relative de ces interactions d'une poudre donnée, peut être évaluée. Cette comparaison est souvent utilisée pour déterminer l'aptitude à l'écoulement (« coulabilité ») d'une poudre par le biais d'indices tels l'indice de compressibilité (I.C.) et l'indice de Hausner (I.H.).

$$IH = \frac{V_o}{V_f}$$

$$IC = \frac{100 (V_o - V_f)}{V_o}$$

où :

V<sub>o</sub> : volume apparent avant tassement

V<sub>f</sub> : volume final après tassement

#### **I.2.2.3.4. Pouvoir de gonflement**

##### **❖ Principe**

Mélanger 2g de substance à analyser avec 2ml d'eau ultrapure, le mélange obtenu ne doit pas couler.

##### **❖ Mode opératoire**

2 g d'attapulгите brute ont été mélangés avec 2 ml d'eau ultrapure, le mélange n'a pas coulé.

#### **I.2.2.3.5. Essai de cisaillement**

##### **❖ Principe**

L'essai de cisaillement permet une évaluation plus complète et précise des propriétés d'écoulement des poudres. Cette méthode est largement utilisée pour l'étude des produits pharmaceutiques. Elle permet la détermination de multiples paramètres, notamment les critères de plasticité représentant la contrainte-déformation en cisaillement, l'angle de friction interne, la limite élastique en milieu confiné, la résistance à la traction, ainsi qu'une série de paramètres dérivés tels que le coefficient d'écoulement et d'autres indicateurs d'aptitude à l'écoulement. Autorisant un contrôle plus précis des paramètres expérimentaux, elle permet la détermination des propriétés d'écoulement en fonction de la charge de consolidation, du temps et d'autres conditions environnementales. Elle permet également de déterminer les paramètres critiques de conception de trémies et de silos [PE, 2009].

L'essai peut s'effectuer grâce à la cellule cylindrique qui comporte une division horizontale formant un plan de cisaillement entre la partie inférieure stationnaire et la partie supérieure mobile de la cellule. Après consolidation du lit de poudre dans la cellule (par une procédure bien définie, la force requise pour cisailier est déterminée en mettant en mouvement la partie supérieure.

##### **❖ Mode opératoire**

Cette étude a été effectuée au Centre Expérimental de Recherches et d'Etudes pour l'Équipement (C.E.R.E.E.Q.) suivant la norme NF 94-071-1.

Trois échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions, cisailés à la même vitesse mais soumis à des efforts verticaux différents : 1,8kg, 7,4kg et 13,5kg correspondant respectivement aux paliers 50kPa, 150kPa et 250kPa. Après avoir placé la boîte dans le châssis étanche fixé sur le bâti, le piston muni de sa plaque drainante y a été placé. La valeur d'origine du capteur de l'effort a été notée, de même que la valeur de la position du capteur de mesure du déplacement relatif horizontal entre les deux demi-boîtes. L'effort a été ensuite appliqué sur la partie supérieure du piston et le

déplacement vertical du piston a été mesuré en fonction du temps (toutes les 10 secondes pendant 6 minutes).

## **II. ETUDE DE PROPRIETES DE L'AMANDE DE MANGUE**

### **II.1. Cadre d'étude**

Les travaux ont été réalisés aux laboratoires de chimie organique et thérapeutique, de physiologie pharmaceutique de la faculté de médecine, de pharmacie et d'odontologie et au laboratoire de contrôle des médicaments vétérinaires de l'école inter - états des sciences et médecine vétérinaires, de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal) de Mai 2012 à Février 2013.

### **II.2. Matériel et méthodes**

#### **II.2.1. Matériel**

##### **II.2.1.1. Matériel végétal**

Cette présente étude a porté sur les 11 variétés de mangue (*Mangifera indica*) suivantes : Abricot, Amélie, Birane Diop, Bu Sew, Coagshall, Kengston, Pahiri, Palmer, R<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, Sandersha, Van Dyke. Les mangues ont été cueillies à Sindia (Thiès, Sénégal), à maturité, au mois de Juin 2010.

Les amandes de mangue ont été recueillies après avoir enlevé la chair du fruit, par incision sur le côté latéral du noyau. Elles ont ensuite été séchées à environ 25°C, sous ventilation, pendant 5 jours. Puis, elles ont été pulvérisées à l'aide d'un mortier en porcelaine et les poudres obtenues ont été congelées jusqu'au moment de l'étude.

##### **II.2.1.2. Matériel animal**

L'évaluation de l'activité anti-inflammatoire des extraits des amandes de mangue a nécessité des souris de race Swiss fournies par l'Institut Pasteur de Dakar. Les souris ont été nourries avec une alimentation à base de mil et de maïs. Ces souris ont eu un poids moyen de 27,5 g et ont été constituées majoritairement de mâles (88%). Elles ont été gardées dans des cages réservées à cet effet, sous la lumière le jour et l'obscurité la nuit, à la température de 25°C. Les animaux ont eu un accès libre à la nourriture et à l'eau.

##### **II.2.1.3. Réactifs et appareillage**

Tous les réactifs utilisés ont été de pureté pour analyses et cette étude de propriétés de la mangue a nécessité les appareils suivants :

- Spectrophotomètre UV –Visible HP 8452
- Verrerie teintée
- Microscope optique
- Lame de Neubauer
- Lamelles
- Tubes Eppendorfs
- Pincés anatomiques
- Paires de ciseaux courbes
- Centrifugeuse Hetlich Rotina 35R

## **II.2.2. Méthodes**

### **II.2.2.1. Extraction**

Une prise d'essai de 20 g de poudre d'amandes de chaque variété de mangue a été macérée sous agitation dans 100 ml de méthanol (Panréac, pureté 99,8%) pendant 24 h à 25°C. Après évaporation sous vide du solvant, 0,5 g du résidu sec a été prélevé et dissout dans 4 ml de méthanol soit une concentration de 0,125 g/ml. Elle a constitué la solution-mère à partir de laquelle les activités *in vitro* et *ex vivo* ont été évaluées.

Concernant l'étude des matières grasses de l'amande de mangue, l'extraction a été effectuée avec une prise d'essai de 50g et 200ml d'hexane, au soxhlet pendant 4h. Une évaporation sous vide du solvant a été faite ensuite.

### **II.2.2.2. Caractérisation des flavonoïdes**

Les flavonoïdes ont été mis en évidence dans les extraits méthanoliques d'amandes de mangue (dépôts de 4 µl) par chromatographie sur couche mince (C.C.M.) sur plaque de cellulose (20x20) en utilisant comme éluant une solution d'acide acétique à 15% dans l'eau et comme révélateur, du chlorure d'aluminium. La quercétine a servi de témoin. Après pulvérisation du révélateur, la plaque est visualisée sous lampe UV.

### **II.2.2.3. Indices de la matière grasse de l'amande de mangue**

#### **II.2.2.3.1. Indice d'acides**

Les huiles sont des esters du glycérol, plus précisément des triesters désignés sous le nom de triglycérides ou corps gras. Au cours du temps, les triglycérides s'altèrent en s'hydrolysant lentement en acides gras correspondants et en glycérol.

L'indice d'acide indique la quantité d'acides gras libres dans une huile. Il est défini comme la masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg, nécessaire au titrage de tous les acides libres contenus dans 1,0 g de cette huile. La phénolphthaléine est utilisée comme indicateur.

0,5g de substance a été dissout dans 20 ml d'éthanol. La même quantité de solvant a été également mise dans un flacon témoin. 3 gouttes de phénolphthaléine ont été ajoutées dans chaque récipient et chaque essai a été titré par une solution de KOH 0,1N.

#### **II.2.2.3.2. Indice de saponification**

Il s'agit de la masse de KOH en milligramme nécessaire pour saponifier et neutraliser les acides gras dans 1g de substance.

A 0,5g de substance sont ajoutés 10 ml de potasse alcoolique 1N puis le tout mélangé, bouilli et laissé refroidi. 1ml d'eau a été ensuite ajouté : la présence d'ester non saponifié a provoqué l'apparition de trouble et dans ce cas, 10 ml de potasse alcoolique ont été ajoutés et bouillis à nouveau. 3 gouttes de phénolphthaléine ont été ajoutées en cas d'absence de trouble et le titrage effectué par HCl 0,5N. Un dosage témoin a été effectué parallèlement.

#### **II.2.2.3.3. Indice de peroxydes**

Le dosage des peroxydes a été effectué par la méthode internationale de l'U.I.P.A.C. Le principe repose sur l'oxydation de l'iodure par l'oxygène actif des peroxydes contenus dans l'huile, en milieu acide et à chaud. L'iode libéré est ensuite dosé en retour par une solution de thiosulfate titrée.

1g de matière grasse a été dissout dans 20ml de mélange solvant (acide acétique/chloroforme 1,5 :1) puis 1ml de solution saturée de KI a été ajouté. Le tout a été bouché et agité pendant 1minute et laissé reposer 5minutes à l'abri de la lumière. 75ml d'eau distillée ont été ensuite ajoutés et le titrage a été effectué avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1N en présence d'amidon et en agitant vigoureusement. Un dosage témoin a été fait simultanément.

#### **II.2.2.3.4. Indice d'iode**

Il s'agit du nombre de grammes d'iode fixé par 100g de matières grasses dans des conditions normalisées. L'indice d'iode mesure le degré d'insaturation des acides gras contenus dans une huile. Il est déterminé selon la méthode de Wijs.

0,3g de matières grasses de mangue et 10ml de chloroforme ont été mélangés puis 2ml de cette solution ont été prélevés puis mélangés avec 5ml de réactif de Wijs (solution de chlorure d'iode 0,1M dans l'acide acétique). Le mélange a été placé à l'abri de la lumière pendant 1h. Ensuite, 2ml de solution de KI à 10% et 50ml d'eau distillée ont été ajoutés. L'excès d'iode a été titré par le thiosulfate de sodium 0,1N jusqu'à décoloration jaune-pâle. Une pincée d'empois d'amidon a été ajoutée et le dosage poursuivi jusqu'à la décoloration.

#### **II.2.2.4. Profil des acides gras de l'amande de mangue**

La matière grasse de l'amande de mangue a été extraite au soxhlet avec de l'hexane puis les glycérides neutres ont été transformés en esters méthyliques selon la méthode décrite par Karleskind (1992).

Dans un tube à essai ont été introduits 2 gouttes de corps gras et 1ml d'hexane puis le tout a été agité puis 0,2ml de NaOH méthanolique 2N a été ajouté. Ce mélange a été bouché, agité vigoureusement 10 secondes puis porté au bain-marie à 50°C pendant 20 secondes. Il a été agité 10 secondes puis 0,2ml de HCl méthanolique 2N à nouveau ajouté. Le tout a été agité et laissé décanter. Les esters méthyliques passant ainsi dans la phase méthanolique, ont été analysés avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme. La colonne a été de type de colonne Rtx-5 (Restek) 15m x 0,32mm x 0,25µm, le gaz vecteur, de l'hélium avec un débit de 1ml/min, la température d'injection de 340°C. 1µl a été injecté et la programmation des températures d'injection a été la suivante : 55°C (0,5minute) ; 200 °C/minute jusqu'à 340 °C et 340 °C (40 minutes), la programmation température du four : 55°C (0,5minute) ; 45°C/minute jusqu'à 80 °C, 10°C/minute jusqu'à 360°C et 360°C (16 minutes).

#### **II.2.2.5. Evaluation de l'activité antioxydante par chromatographie sur couche mince (C.C.M.)**

L'activité antioxydante des extraits méthanoliques des amandes de 11 variétés de mangue a été évaluée par C.C.M. Le solvant d'élution a été réalisé avec un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle en proportions 10/15. La vitexine, l'acide tannique et l'acide *trans*-4-hydroxycinnamique ont été utilisés comme références. La révélation a été réalisée par pulvérisation sur la plaque d'une solution de DPPH<sup>•</sup> de concentration 63,4 µM.

### II.2.2.6. Evaluation *in vitro* de l'activité antioxydante

L'évaluation *in vitro* de l'activité antioxydante a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible avec le réactif 1,1 diphényl-2 picryl hydrazyl DPPH•, suivant des protocoles décrits par Popovici *et al.* (2009) et Scherer *et al.* (2009). Le maximum d'absorption du DPPH• dans le visible est détecté à 517 nm dans le méthanol. Elle constitue une méthode simple et rapide [Alam Md. N. *et al.*, 2013 ; Bouayed J. *et al.*, 2008 ; Bouaziz M. *et al.*, 2005 ; Dawidowicz A. *et al.*, 2012 ; Foti M.C. *et al.*, 2004 ; Fujito T. *et al.*, 1981 ; Garcia B. *et al.*, 2013 ; Laguerre M. *et al.*, 2007 ; Lopez-Alarcona C. *et al.*, 2013 ; Mishra K. *et al.*, 2012 ; Niki E. *et al.*, 2010 ; Sharma O.P. *et al.*, 2009].

L'activité antioxydante est définie par l'indice de la réduction de l'activité anti-radicalaire en pourcentage (ou pourcentage d'inhibition de l'activité oxydante) notée % RSA (Radical Scavenger Activity). Ainsi, l'absorbance du mélange réactionnel, radical libre et échantillon antioxydant, est reliée à l'absorbance du mélange sans antioxydant (solution témoin ou contrôle) à un temps t par la relation suivante (Scherer R. *et al.*, 2009) :

$$[\% \text{ RSA} = (\text{Abs}_{\text{contrôle}} - \text{Abs}_t) / \text{Abs}_{\text{contrôle}} \times 100]$$

Les résultats ont été rapportés à ceux d'un antioxydant de référence, l'acide ascorbique (vitamine C), testé dans les mêmes conditions.

Pour éviter l'influence de la concentration, plusieurs auteurs, Popovici C. *et al.* (2009), Scherer R. *et al.* (2009), Molyneux *et al.* (2004) et Sanchez-Moreno *et al.* (1998), ont estimé la réactivité par la concentration effective de l'antioxydant, qui correspond à une réduction de 50% de l'absorbance du DPPH• appelé CI<sub>50</sub>.

A 0,1 ml de la solution-mère d'extrait méthanolique d'amandes de mangue, ont été ajoutés 3,9 ml de DPPH• (Sigma Aldrich, pour analyses, solution de 25 mg pour 100 ml méthanol ou 63,4 µM). Ce mélange est placé à l'abri de la lumière dans de la verrerie teintée ou enveloppée dans du papier aluminium. Au bout de 30 mn, la lecture au spectrophotomètre (HP 8452, France) à 517 nm a été faite. Chaque mesure a été effectuée trois fois.

Pour pouvoir évaluer l'activité antioxydante des extraits de variétés d'amandes de mangue, différentes dilutions ont été effectuées. Des courbes donnant le pouvoir d'inhibition de l'action oxydante de la solution de DPPH• en fonction de la concentration de l'extrait méthanolique d'amandes de mangue, ont permis de déterminer la CI<sub>50</sub>.

### **II.2.2.7. Evaluation *ex vivo* de l'activité antioxydante**

L'étude *ex vivo* a nécessité des souris de race Swiss. Elles ont été randomisées 2 jours après leur arrivée en 5 groupes de 6 individus :

- groupe 1 : (témoin) non traité, a reçu du sérum physiologique quotidiennement par gavage pendant 9 jours ;
- groupe 2 : (contrôle positif) non traité, a reçu au bout des 9 jours, des injections nasales de lipopolysaccharide bactérien d'*Escherichia coli* (+LPS) ;
- groupe 3 : (contrôle négatif) traité par gavage pendant 9 jours, par l'extrait d'amandes de mangue à la concentration de 71,68 mg/ml ;
- groupe 4 : traité par gavage pendant 9 jours, par l'extrait d'amandes de mangue à la concentration de 71,68 mg/ml, a reçu au bout des 9 jours, des injections nasales de lipopolysaccharide bactérien d'*Escherichia coli* (+LPS) ;
- groupe 5 : traité par gavage pendant 9 jours, par l'extrait d'amandes de mangue à la concentration de 95 mg/ml, a reçu au bout des 9 jours, des injections nasales de lipopolysaccharide bactérien d'*Escherichia coli* (+LPS).

100 µl des solutions d'extraits méthanoliques d'amandes de mangue ont été administrés par voie orale aux souris pendant 9 jours, ce qui correspond respectivement à 7,168 mg et 9,5 mg de dose quotidienne d'extraits, par souris soient respectivement 0,26 g d'extraits/kg de poids corporel et 0,34 g d'extraits / kg de poids corporel par jour. Selon une technique décrite par Dabeuf et *al.* (2012), une inflammation est ensuite provoquée chez les souris par instillation intranasale des voies aériennes d'une solution de lipopolysaccharide (LPS) bactérien d'*Escherichia coli* (O55 :B5). Le LPS a été administré après les 9 jours de gavage et les sacrifices ont été effectués 24 h après. Durant toute la durée de l'étude, les souris ont été nourries normalement. Les effets de l'inflammation ont été étudiés par comptage cellulaire global sur une lame de Neubauer du liquide de lavage broncho-alvéolaire. Le nombre de cellules par millilitre a augmenté nettement en cas de réaction inflammatoire.

### **III. TRAITEMENTS DE L'ATTAPULGITE**

#### **III.1. Purification. Homo-ionisation**

En vue des essais de formulation, une étape de purification et d'homo-ionisation a été effectuée.

Une prise d'essai de 20g de palygorskite a été dissoute dans 150ml d'eau ultrapure afin d'éliminer les impuretés par sédimentation. Le liquide a été recueilli puis centrifugé (centrifugeuse Hetlich Rotina 35R, 2000 tours/mn, 15mn). Au culot recueilli, a été ajoutée une solution de HNO<sub>3</sub> 1M sous agitation jusqu'au virage au rose du papier pH. La présence des carbonates a été traduite par l'effervescence observée lors de l'addition de l'acide. Environ 180ml de HNO<sub>3</sub>1M ont été nécessaires pour obtenir un pH de 5 (au papier pH). Ensuite, la palygorskite a été lavée avec de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtention du pH neutre du liquide de lavage (5 lavages successifs avec 150ml d'eau).

L'étape de l'homo-ionisation a été menée en ajoutant au dernier culot obtenu lors de la purification 50ml d'une solution de NaCl 20% puis une agitation magnétique a été effectuée pendant 10min suivie d'une centrifugation (2000 tours/mn, 15 mn). Cette opération a été répétée 4 fois. Ensuite le dernier culot obtenu a été lavé jusqu'à ce que le liquide de lavage n'ait plus de trouble en présence d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> 0,01 M.

#### **III.2. Attapulгите et sulfate de zinc**

Environ 10 g de palygorskite purifiée homo-ionisée ou non ont été lavés avec 4 fois 30ml de solution de sulfate de zinc à 20% (ZnSO<sub>4</sub> heptahydraté, pureté pour analyses, Sigma Aldrich, Allemagne). Le culot obtenu a été ensuite séché à l'étuve à 60°C pendant 72h.

Ce mélange a été effectué dans le but d'un essai de préformulation d'une poudre orale antidiarrhéique.

#### **III.3. Attapulгите et amande de mangue**

Environ 10 g de palygorskite purifiée ont été mélangés avec 10 g de poudre d'amande de mangue de la variété Amélie. Ce mélange a été ensuite mis dans un pot fermé hermétiquement et laissé à la température ambiante du laboratoire.

Ce mélange a été fait dans le but d'un essai de préformulation d'un masque de beauté.

Les différents traitements effectués au cours de cette étude ont généré les différents échantillons qui ont été analysés selon différentes techniques.

Les différents échantillons obtenus ont été :

- Ech1 : attapulgite brute + traitement acide + séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h
- Ech2 : attapulgite brute + granulateur à billes
- Ech3: Masque1 (attapulgite brute + traitement acide + amandes manges)
- Ech7: Masque 2 (attapulgite brute+ traitement acide + NaCl + amandes manges)
- Ech4 : attapulgite brute + traitement acide + NaCl (homo-ionisation) + séchage à 60°C pendant 72h
- Ech5 : attapulgite brute + traitement acide + séchage à l'étuve à 60°C pendant 72h
- Ech6: attapulgite brute + NaCl +ZnSO<sub>4</sub> + séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h
- Ech8 : attapulgite brute + ZnSO<sub>4</sub> + séchage à l'étuve à 60°C pendant 72h.

## CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

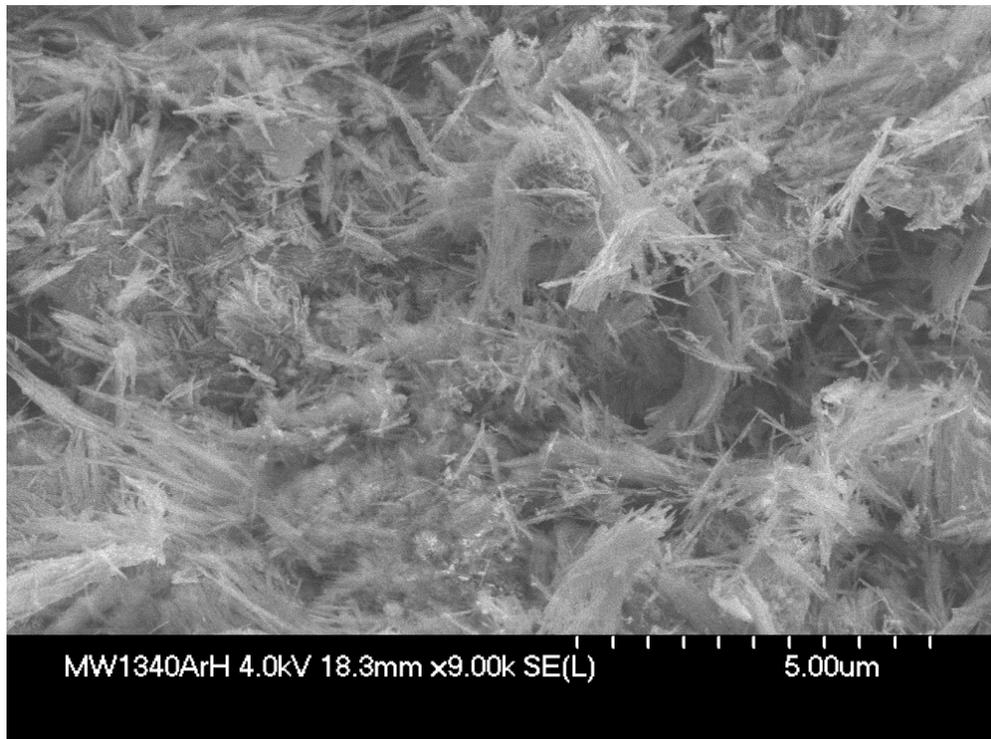
### **I. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ATTAPULGITE OU PALYGORSKITE DE MBODIENE**

#### **I.1. Analyse morphologique**

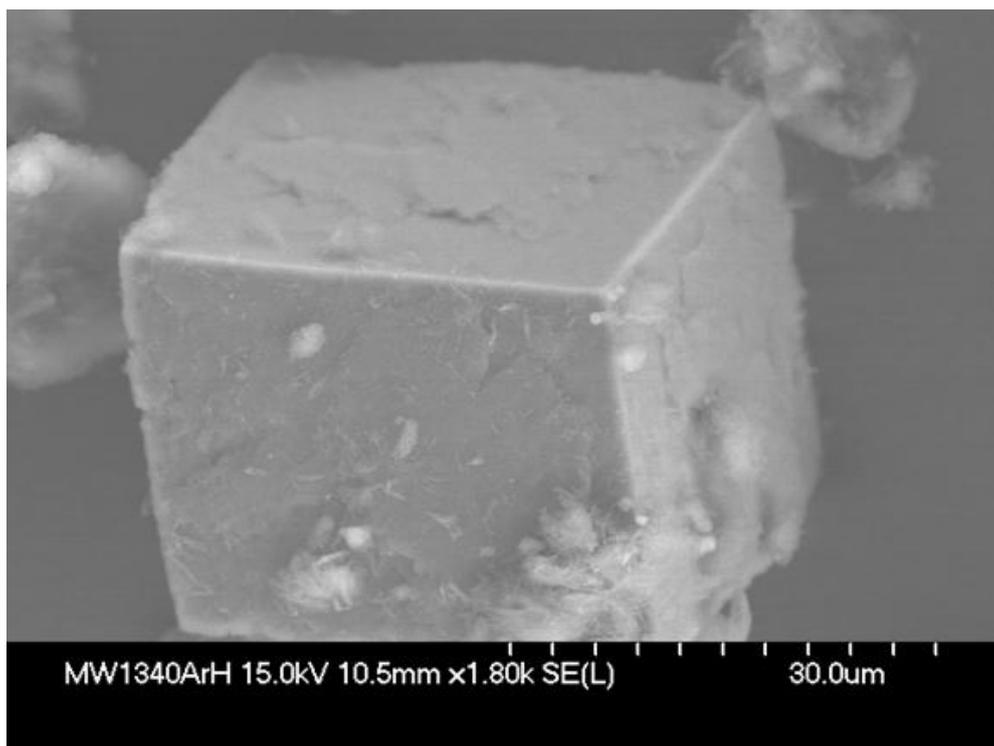
Les clichés obtenus par MEB et MET de l'échantillon d'attapulgite ou palygorskite de Mbodiène ont montré la structure en fibres (Figures 24, 25) confirmés par d'autres études d'attapulgite (Figures 27, 28).

La particularité de l'attapulgite de Mbodiène a été la présence notable de carbonates sous forme de cubes d'ankérites (Figures 25, 26).

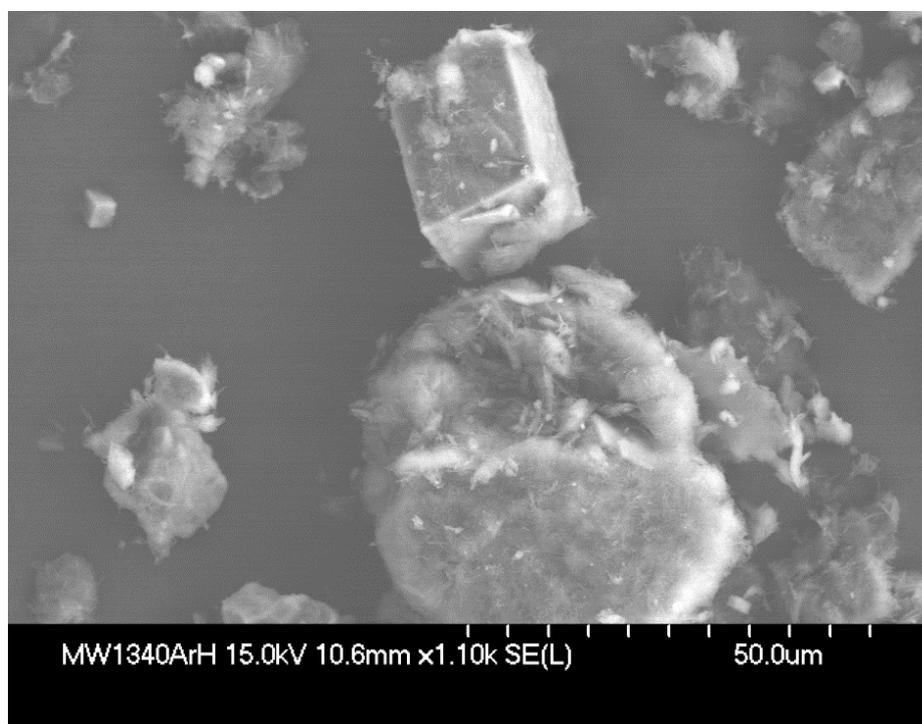
#### **I.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**



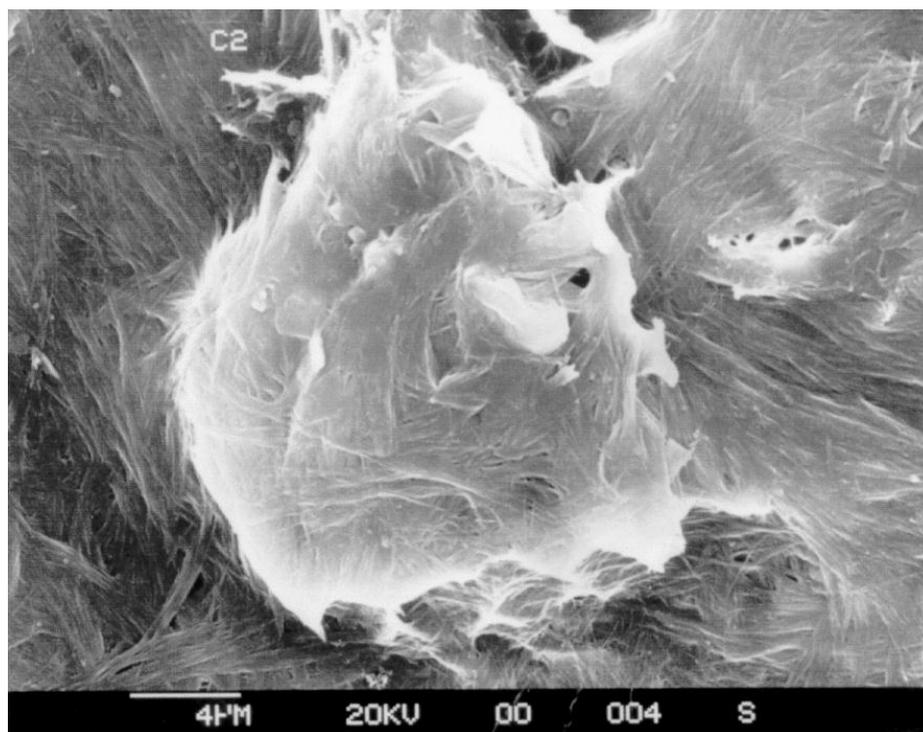
**Figure 24** : Cliché MEB de la palygorskite brute de Mbodiène (C. Davy)



**Figure 25** : Cliché MEB d'un cube d'ankérite ( $\text{Ca (Fe, Mg) (CO}_3)_2$ ) de l'attapulgite brute de Mbodiène (C. Davy)

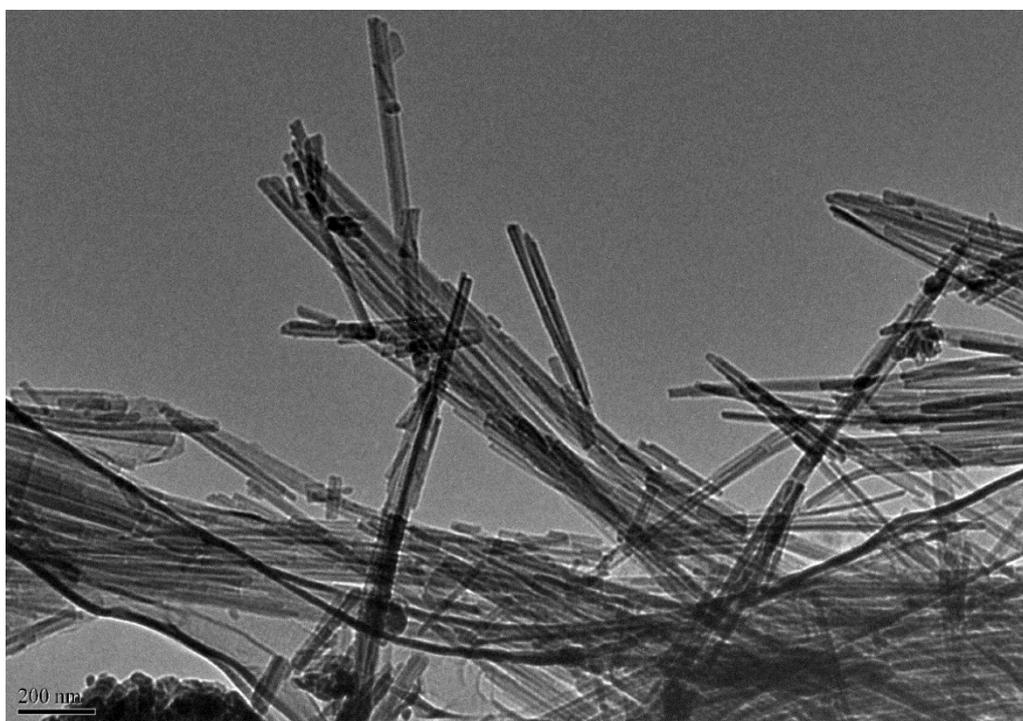


**Figure 26**: Cliché MEB de la palygorskite brute de Mbodiène avec des cubes d'ankérite (C. Davy)

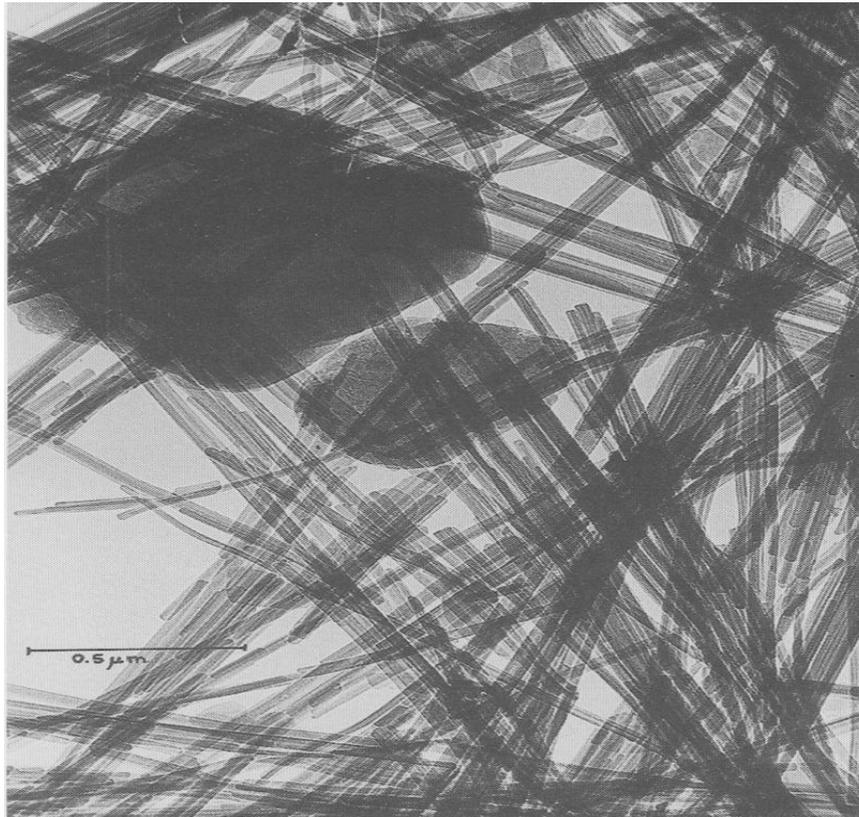


**Figure 27** : Cliché MEB de palygorskite [Haydn M.H. *et al.*, 2005]

### **I.1.2. Microscopie électronique en transmission MET**



**Figure 28** : Cliché MET de la palygorskite brute de Mbodiène (C. Davy)



**Figure 29:** Cliché MET de la palygorskite de Torrejon (Espagne) avec des cristaux d'illite  
[Galan E., 1996]

### I.1.3. Granulométrie

#### ➤ **Granulométrie au tamis**

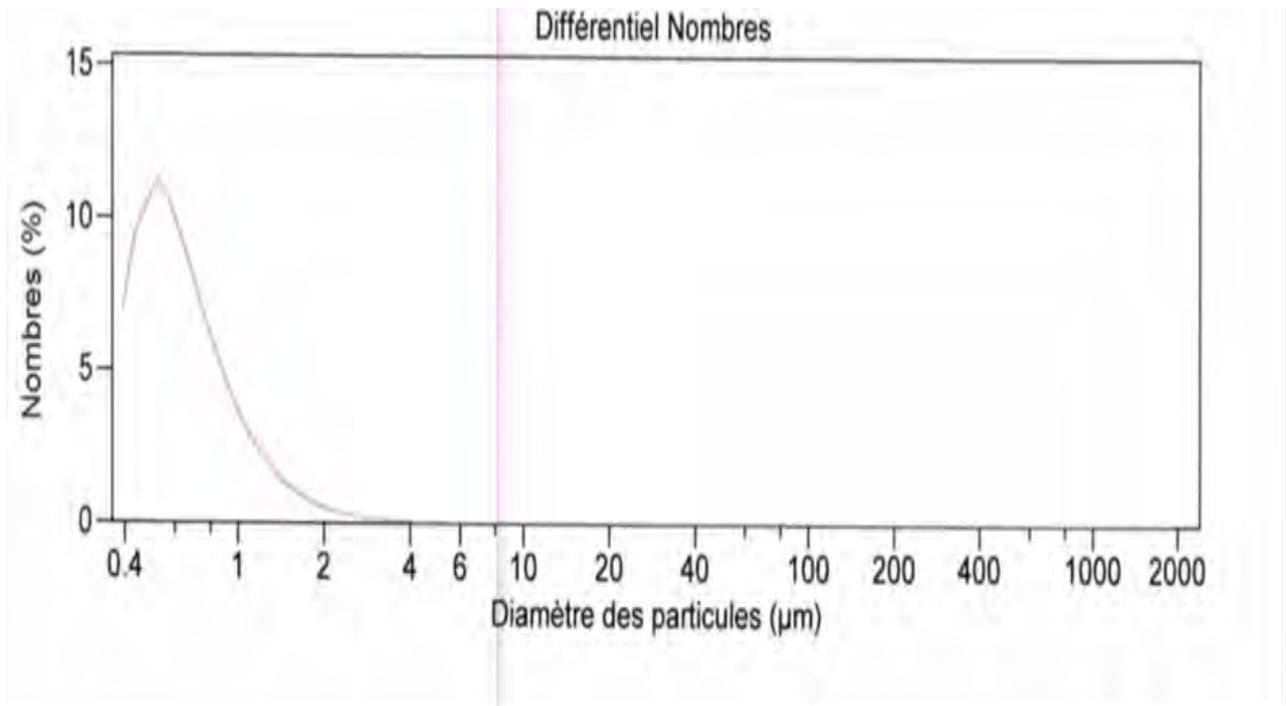
Cette étude a concerné seulement l'échantillon tel que remis par l'usine et cette granulométrie trouvée correspond aux normes de litières animales (Tableau IV).

**Tableau IIIV :** Répartition granulométrique de l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène

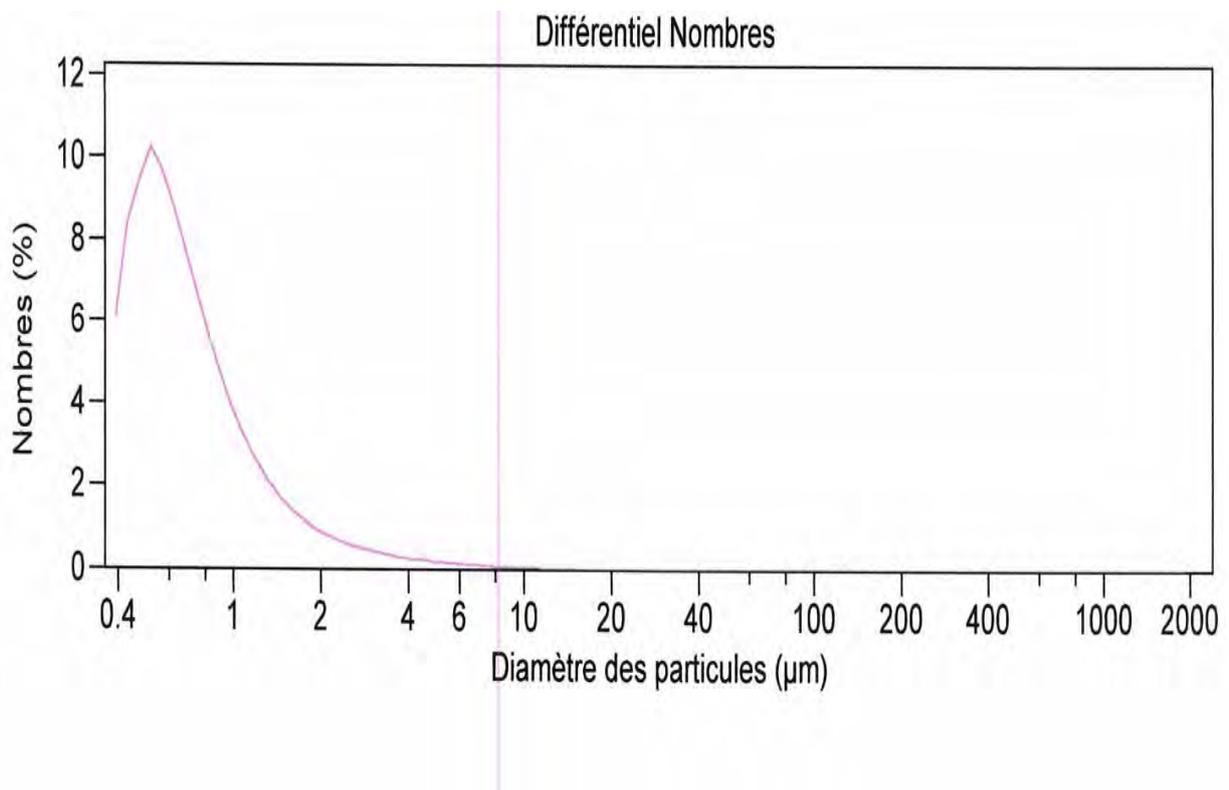
Prise d'essai : 20,27g

<b>Ø tamis (mm)</b>	<b>1,6</b>	<b>1</b>	<b>0,63</b>	<b>0,5</b>	<b>0,315</b>	<b>0,25</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>fond</b>
<b>Refus partiels</b>	0,22	5,05	4,60	1,80	3,05	1,18	0,90	1,99	0,99
<b>Refus cumulés (g)</b>	0,22	5,27	10,21	12,06	15,11	16,18	17,08	19,07	20,05
<b>Refus cumulés (%)</b>	1,08	26	50,37	50,50	74,54	79,82	84,26	94,08	98,91

➤ **Granulométrie laser**



**Figure 30** : Granulométrie au laser de l'échantillon 1  
(attapulgite brute + traitement acide + séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h)



**Figure 31** : Granulométrie au laser de l'échantillon 2 (attapulgite brute + granulateur à billes)

Cette étude a porté sur l'échantillon 1 (attapulгите brute + traitement acide + séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h) et l'échantillon 2 (attapulгите brute + granulateur à billes).

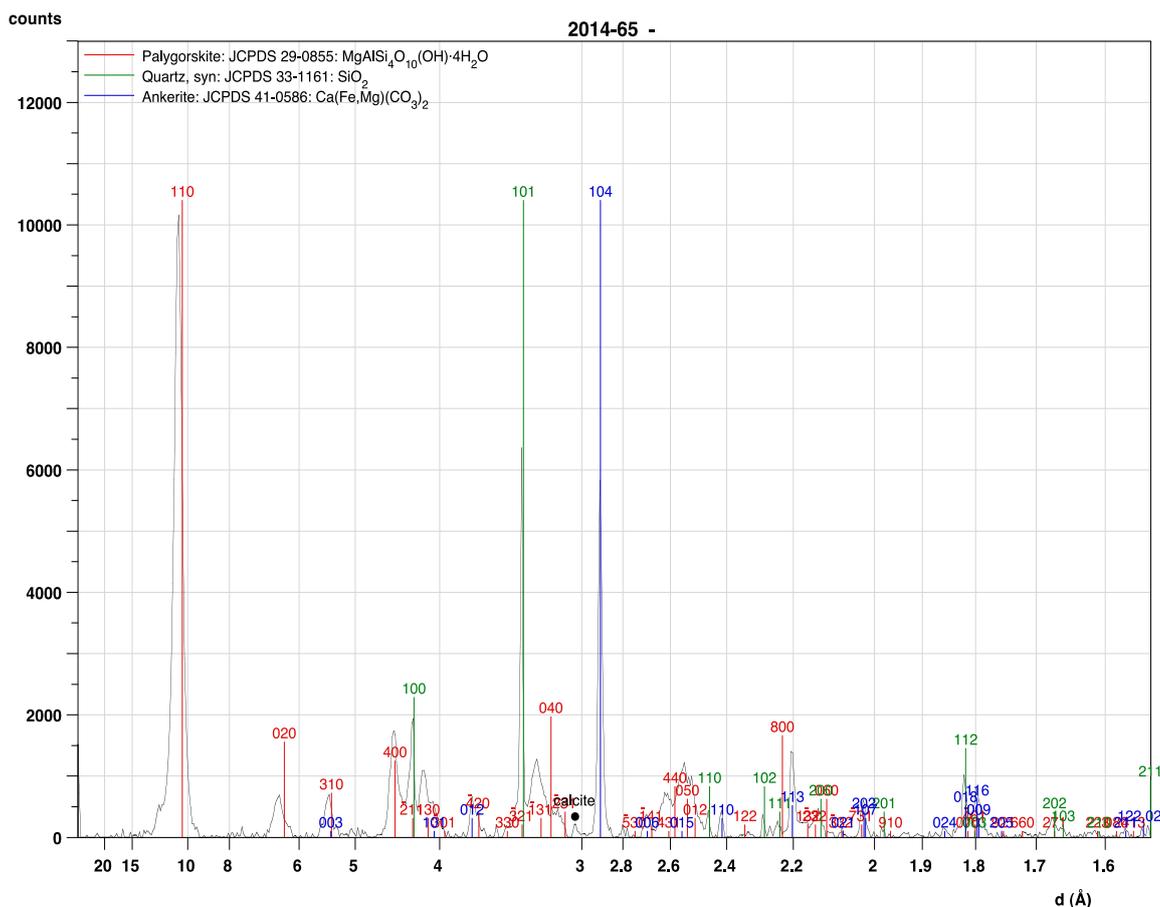
D'après ces résultats (Figures 30, 31), l'échantillon d'attapulгите brute est essentiellement argileux, c'est-à-dire que la granulométrie est inférieure à 2µm mais contient moins de 1% de limons très fins. Avec le traitement acide, la petite fraction de limons n'est presque plus observable.

## I.2. Analyse minéralogique et structurale

### I.2.1. Diffraction aux rayons X

#### I.2.1.1. Diffractogramme de la roche totale

L'échantillon d'attapulгите analysé se compose majoritairement de palygorskite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$ ) (10,8Å) associée à du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (3,4Å) et à un carbonate de type ankérite (2,9Å) (cubes visualisés au MEB,  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) (Figure 32).



**Figure 32** : Diffractogramme de l'échantillon d'attapulгите brute de Mbodiène

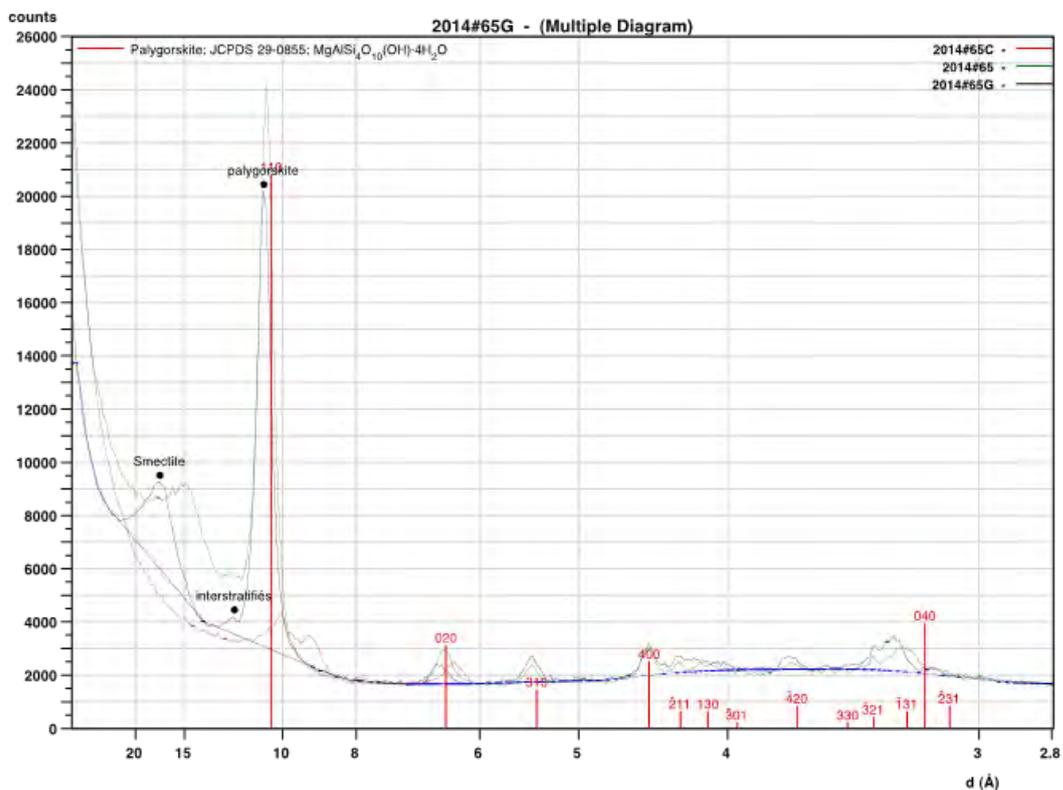
**I.2.1.2. Analyse minéralogique de la fraction argileuse (<2µm)**

**Tableau IV** : Composition minéralogique de l'échantillon d'attapulгите brute de Mbodiène

Échantillon	minéraux gonflants		Illite	kaolinite	Chlorite	Palygorskite
	smectite	interstratifiés				
ATTAPULGITE	15%	3%	nd	nd	nd	82%

nd : non déterminé

La fraction argileuse de l'échantillon d'attapulгите se compose de 82% de palygorskite associée à 15% de smectite (12,3Å) et 3% interstratifiés (17,5Å) (figure 33). A noter que le pourcentage de palygorskite peut être légèrement sous-estimé, compte-tenu de la structure fibreuse des particules qui défavorise leurs orientations sur les lames lors de la préparation des lames orientées.



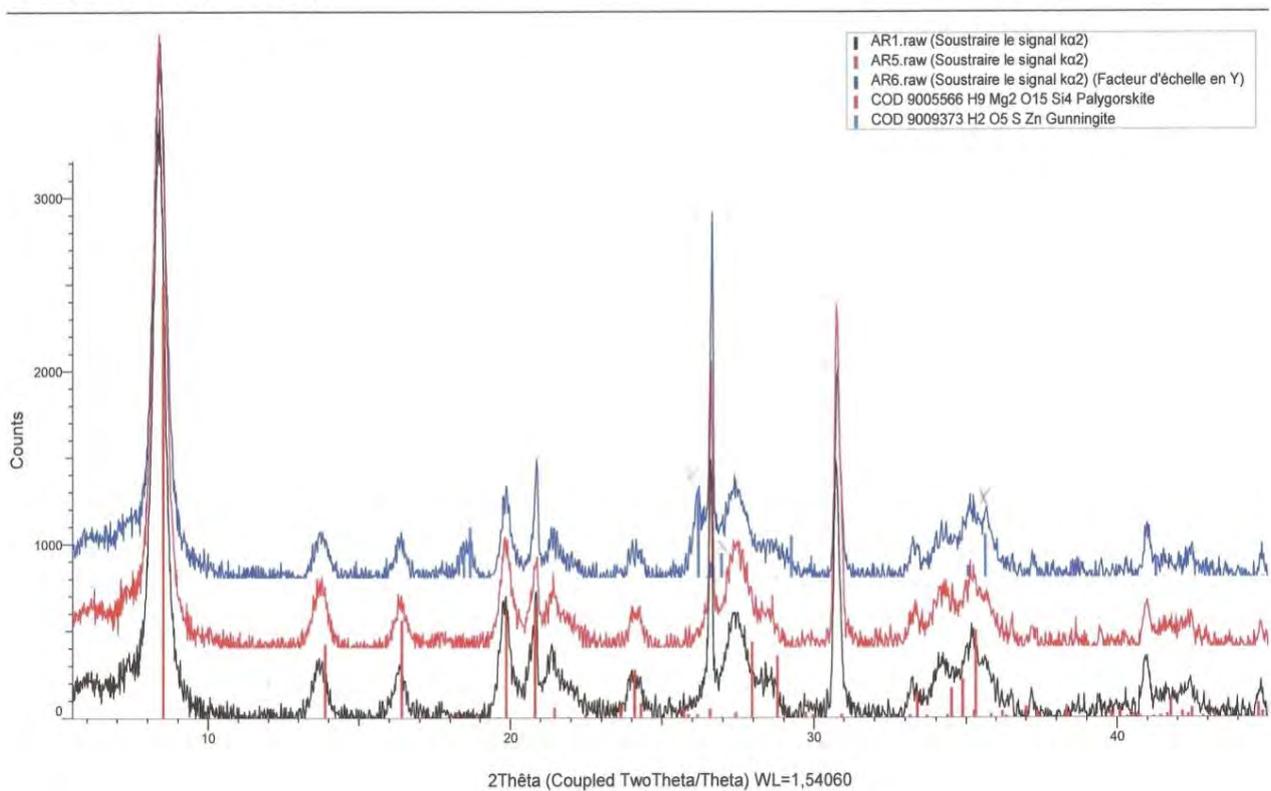
**Figure 33** : Diffractogramme de la fraction argileuse (< 2µm)

### I.2.1.3. Diffractogrammes des échantillons traités

Le diffractogramme de l'échantillon 3 (attapulgite brute + traitement acide + amande mangué) montre la palygorskite seule sans modification.

L'échantillon 6 (attapulgite brute + traitement acide + NaCl+ ZnSO<sub>4</sub>) montre la palygorskite seule sans modification mais avec du ZnSO<sub>4</sub> et une molécule d'eau (Figure 34).

(Coupled TwoTheta/Theta)



**Figure 34** : Diffractogramme de l'échantillon (attapulgite brute + traitement acide +NaCl+ ZnSO<sub>4</sub>)

### I.2.2. Spectrométrie à fluorescence X

**Tableau VI** : Composition chimique de l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène

Teneur élément%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl
<b>CDS</b>	<b>46,7</b>	<b>4,74</b>	<b>3,67</b>	<b>8,2</b>	<b>9,16</b>	<b>0,01</b>	<b>0,4</b>	<b>0,51</b>	<b>0,38</b>	<b>0,13</b>	<b>0,18</b>	<b>0,06</b>
<b>ECL</b>	<b>55,15</b>	<b>7,78</b>	<b>8,3</b>	<b>11,11</b>	<b>13,80</b>	<b>nd</b>	<b>0,99</b>	<b>0,78</b>	<b>0,97</b>	<b>nd</b>	<b>0,35</b>	<b>0,33</b>

CDS : analyses effectuées à « Ciments du Sahel »

ECL : analyses effectuées à l'Ecole Centrale de Lille

nd : non déterminé

Ces résultats montrent une certaine différence au niveau de la composition chimique d'un même échantillon d'attapulгите de Mbodiène. Cependant, les composés majoritaires restent SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau VI).

L'analyse des différents échantillons a montré que la teneur en Si de la palygorskite qui est normalement entre 40 % et 44 % a nettement diminué pour les échantillons 6 (22,64%) et 8 (29,21%) qui correspondent à la palygorskite traitée avec du ZnSO<sub>4</sub>. Par ailleurs, la teneur en zinc a nettement augmenté mais plus pour l'échantillon 6 qui a subi l'étape d'homo-ionisation (Tableau VII).

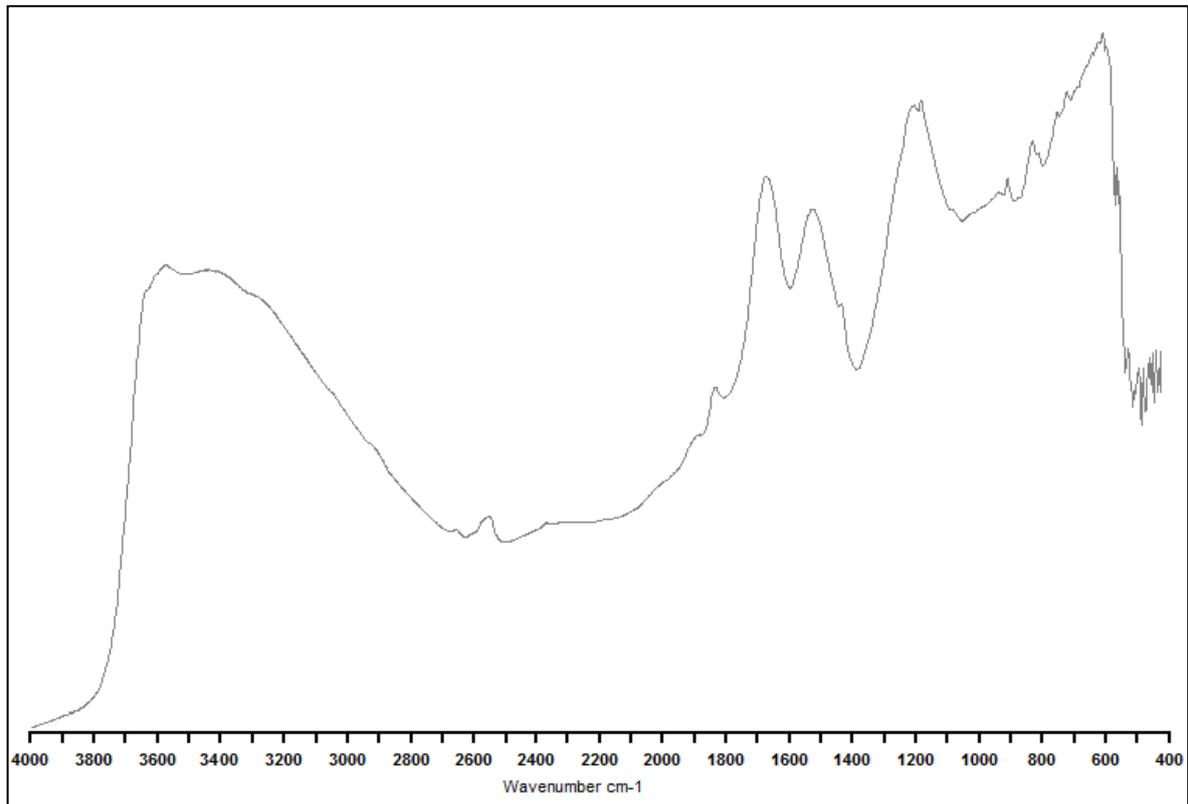
L'échantillon AM (Tableau VII) représente l'amande de mangue seule et montre une teneur élevée en potassium (80,78%).

**Tableau VII** : Composition chimique des échantillons provenant des différents traitements effectués

Teneur Elément %	AT brute	Ech1	Ech3	Ech4	Ech5	Ech6	Ech8	EchAM
Si	42,90	44,76	38,95	42,01	45,54	22,64	29,21	5,12
Mg	13,2	16,3	13,70	17	18,10	12,50	13,70	nd
Ca	17,12	14,73	15,67	14,01	12,04	8,91	10,76	nd
Fe	15,16	12,84	17,97	13,01	12,62	7,12	11,37	nd
Al	6,97	7,83	6,58	7,83	8,39	4,74	5,92	nd
Na	nd	nd	nd	2,10	nd	nd	nd	nd
K	1,73	1,41	4,46	1,54	1,63	1,61	0,0127	80,78
Ti	0,93	1,07	1,49	0,98	0,66	1,05	0,0095	Nd
P	0,86	0,5	0,46	0,46	0,38	0,28	0,004	6,73
Cl	0,62	0,14	0,23	0,19	0,17	0,22	0,0019	3,29
S	0,26	0,12	0,3	0,23	0,21	5,21	2,82	4,08
Sr	nd	0,08	nd	0,10	0,06	nd	nd	nd
Zr	nd	0,07	0,06	0,10	0,07	nd	nd	nd
Mn	nd	0,07	nd	0,12	nd	nd	nd	nd
Zn	nd	0,03	0,15	0,15	nd	35,70	23,37	nd
V	nd	0,01	nd	0,15	0,07	nd	nd	nd
Co	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
As	nd	nd	nd	0,0002	nd	0,03	nd	nd
Hf	nd	nd	nd	0,0002	nd	nd	nd	nd
Sb	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd
Cr	0,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

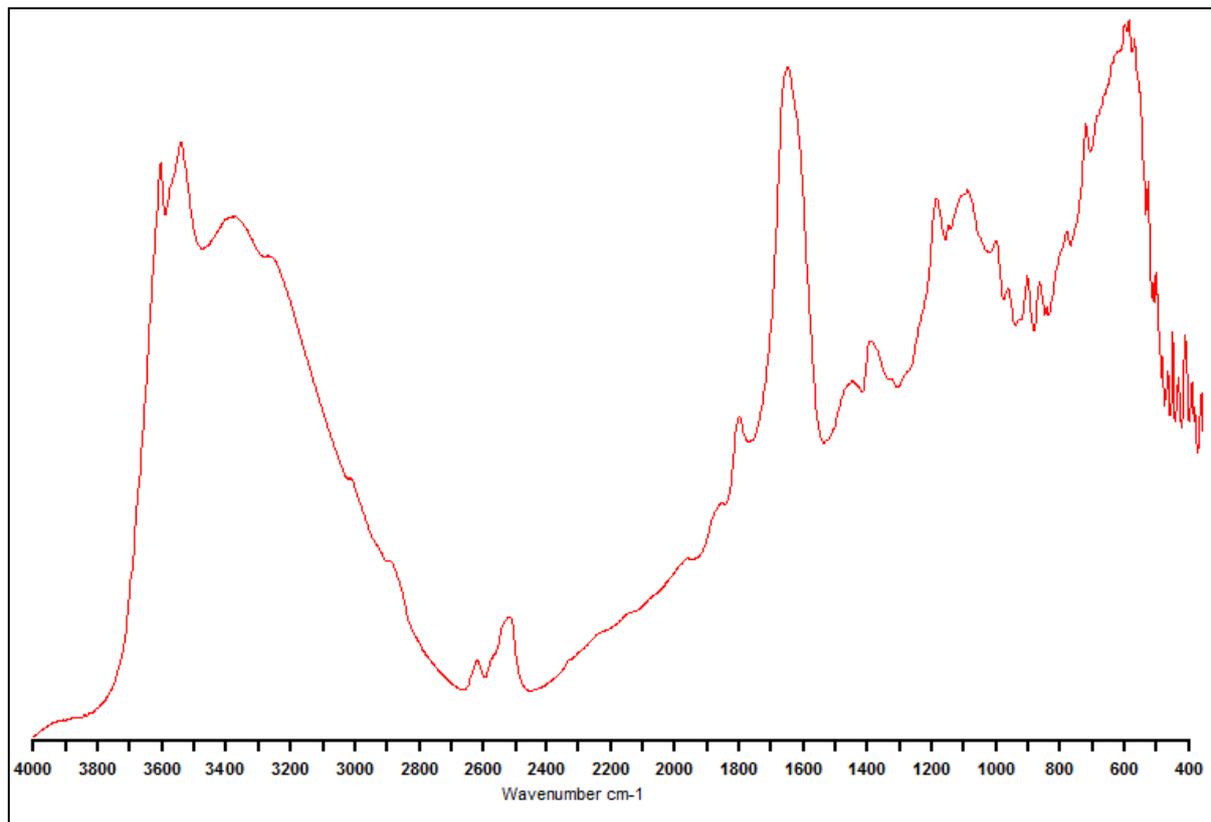
nd : non déterminé

### I.2.3. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier



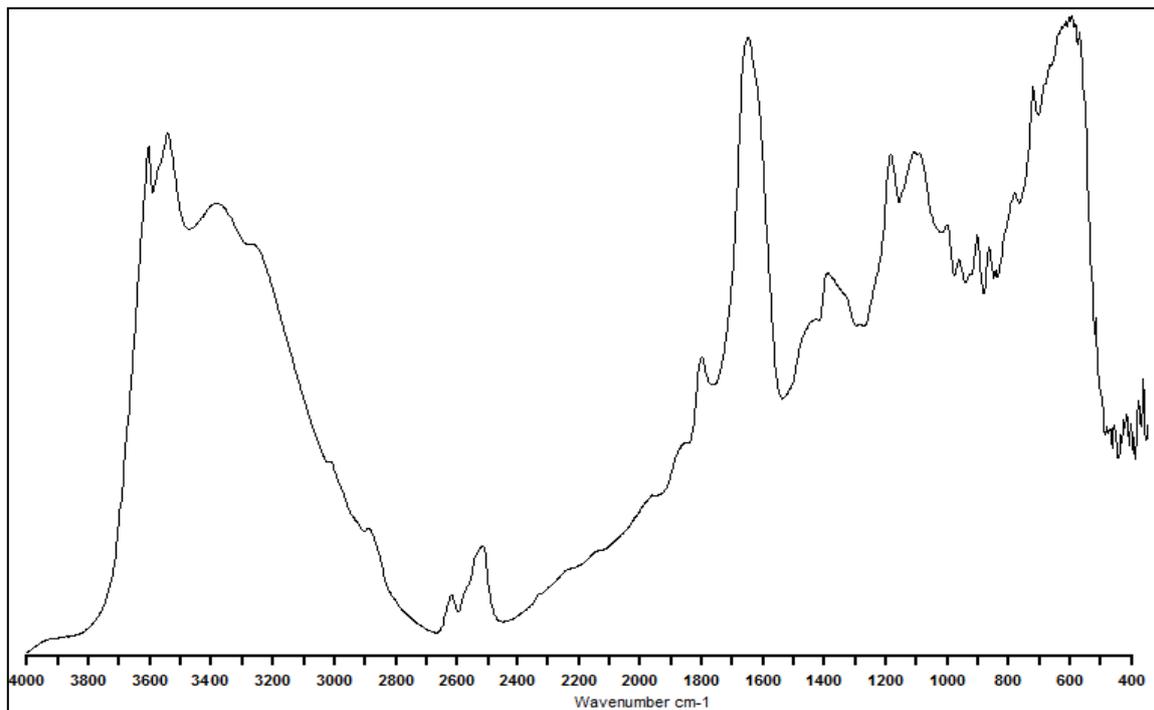
**Figure 35** : Spectre IR de l'échantillon d'attapulgite brute de Mbodiène

Sur le spectre de l'attapulgite brute, un massif est observé vers  $3600\text{cm}^{-1}$  dû aux vibrations d'élongation des OH de la structure argileuse, vers  $3400\text{cm}^{-1}$  apparaît la vibration d'élongation des OH de l'eau contenue dans l'argile et vers  $1650\text{cm}^{-1}$  sa déformation. La bande vers  $1450\text{cm}^{-1}$  peut être due aux carbonates et celle vers  $1200\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation des liaisons de types Si-O-Si ou Si-O-M avec M ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.) à cause des substitutions possibles dans les couches tétraédriques (Figure 35).



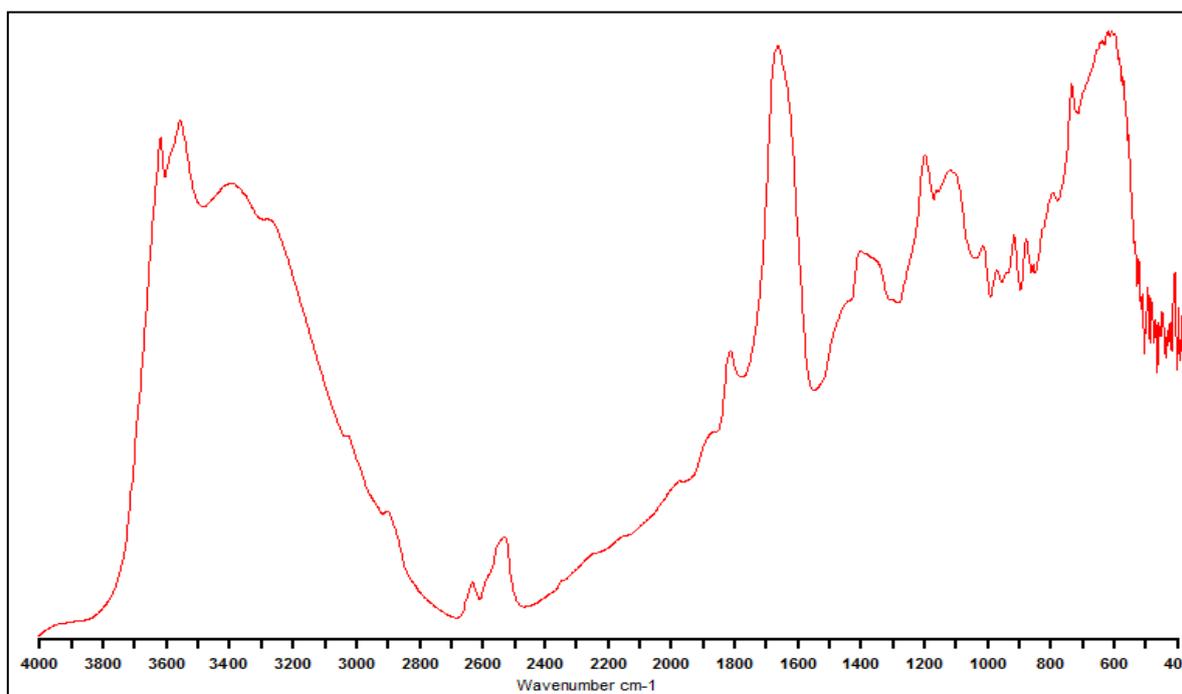
**Figure 36** : Spectre IR de l'échantillon 4 (attapulgitite brute + homo-ionisation (NaCl) 60°C-72h)

Sur ce spectre, les deux bandes vers  $3600\text{cm}^{-1}$  dues aux vibrations des groupements OH présents dans les argiles sont encore observées. Vers  $3400\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation des OH de l'eau et celle de la déformation vers  $1650\text{cm}^{-1}$  sont encore présentes ainsi que les deux bandes vers  $1200\text{cm}^{-1}$  liées aux vibrations des liaisons de type Si-O-Si ou Si-O-M avec M ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.). La bande vers  $1400\text{cm}^{-1}$  doublée d'une enveloppe peut être attribuée à la présence de carbonates. Les deux bandes vers  $2600\text{cm}^{-1}$  semblent être probablement dues à la présence de matière organique de nature diverse et devrait disparaître lors de la purification. Cependant sur ce spectre, les bandes apparaissent plus claires par rapport à l'argile brute (Figure 36).



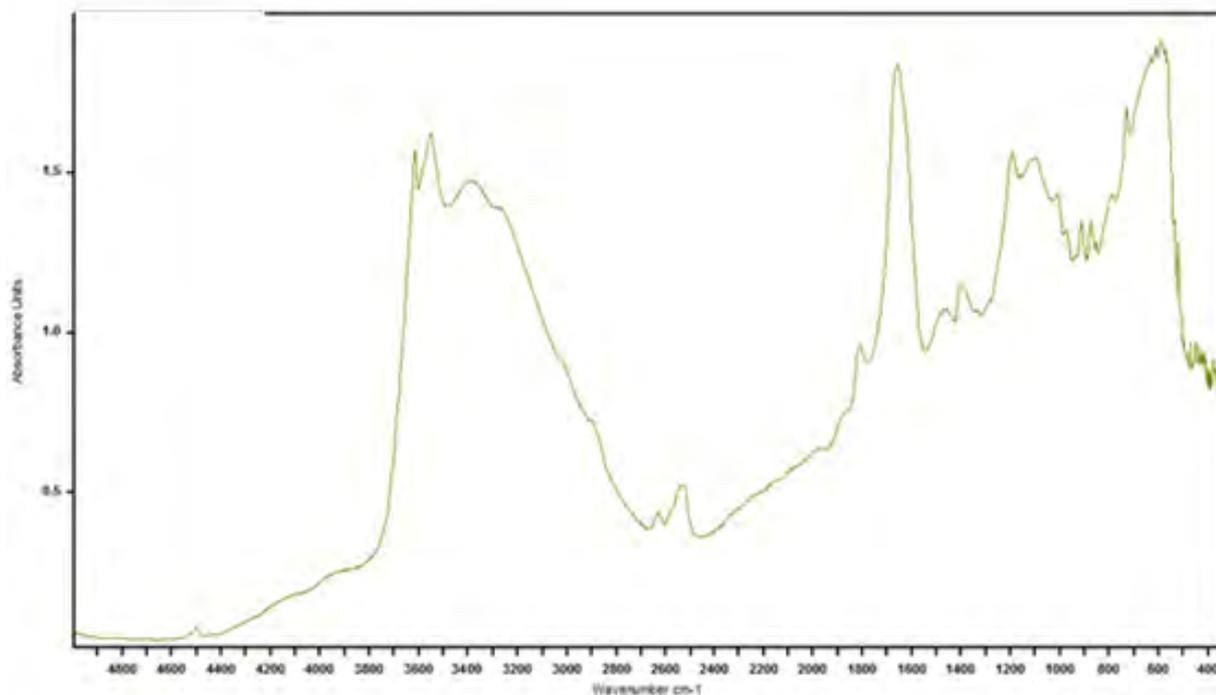
**Figure 37** : Spectre IR de l'échantillon 5

(attapulgite brute + traitement acide ( $\text{HNO}_3$ ) + activation à  $60^\circ\text{C}$ )

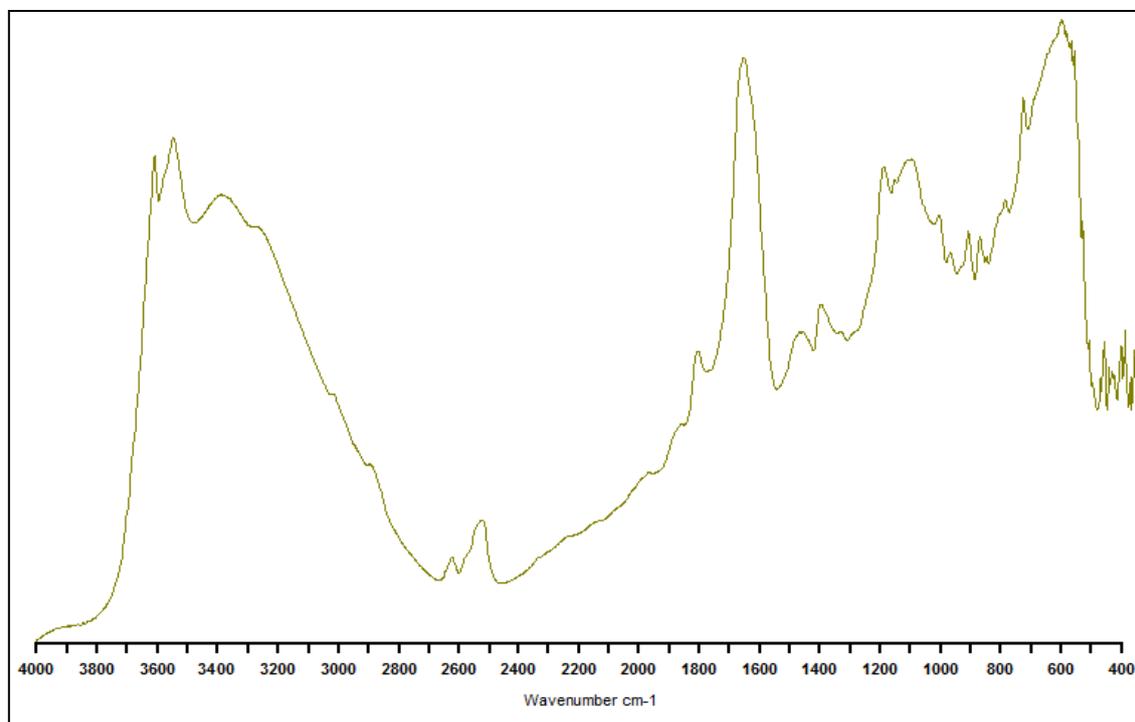


**Figure 38** : Spectre IR de l'échantillon 1

(attapulgite brute + traitement acide ( $\text{HNO}_3$ ) + activation à  $105^\circ\text{C}$ )

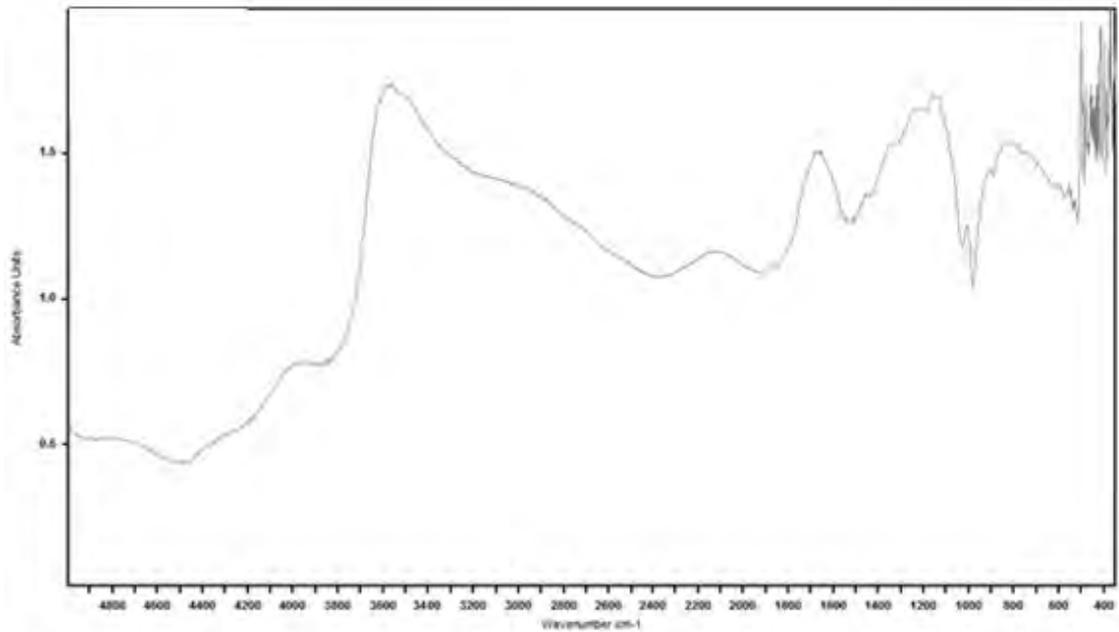


**Figure 39:** Spectre IR de l'échantillon 6 (attapulgite brute + NaCl + ZnSO<sub>4</sub>+ séchage à 105°C)

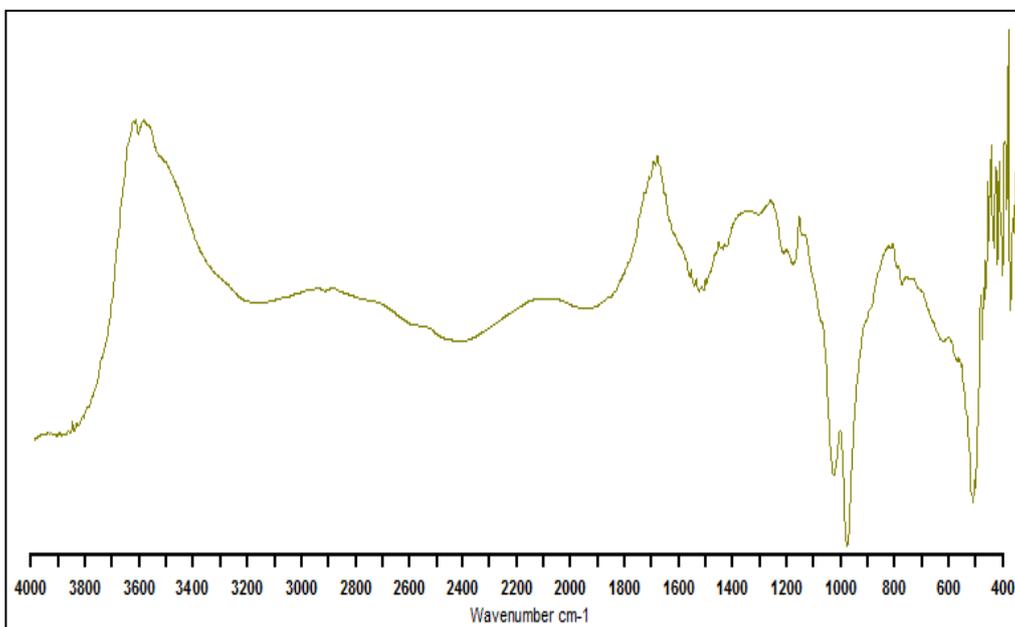


**Figure 40 :** Spectre IR de l'échantillon 8 (attapulgite brute + ZnSO<sub>4</sub>+ séchage à 60°C)

Ces quatre spectres (Figures 37, 38, 39, 40) sont identiques ce qui montre que d'une part, la présence du  $ZnSO_4$  ne change pas l'allure des spectres IR et d'autre part des chauffages à des températures de  $60^\circ C$  et  $105^\circ C$  n'ont pas d'influence aussi.



**Figure 41** : Spectre IR de l'échantillon 3 (attapulgite brute + amandes de mangues)



**Figure 42** : Spectre IR de l'échantillon 7

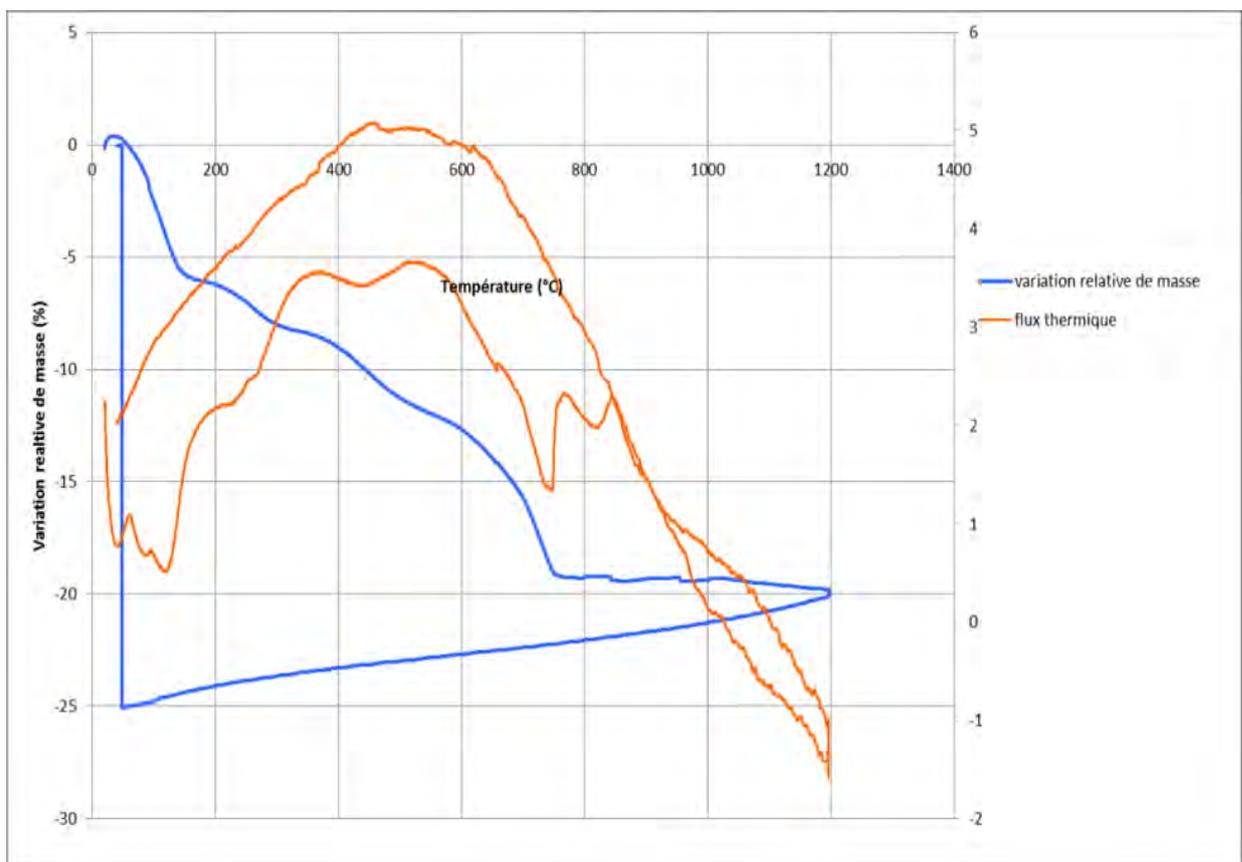
(attapulgite brute + homo-ionisation + amandes de mangues)

Ces spectres (Figures 41, 42) montrent les pics caractéristiques de l'attapulгите avec cependant, un massif entre  $3200\text{cm}^{-1}$  et  $2600\text{cm}^{-1}$ .

#### I.2.4. Analyses thermiques

L'analyse des variations de masse ou A.T.G. montre des crochets endothermiques entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , entre  $225^{\circ}\text{C}$  et  $350^{\circ}\text{C}$ , puis vers  $500^{\circ}\text{C}$  et enfin vers  $750^{\circ}\text{C}$  (Figure 43).

L'analyse thermique différentielle ou A.T.D. montre des pics endothermiques entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ , vers  $250^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , vers  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  (Figure 43).



**Figure 43** : Courbes d'A.T.G. et d'A.T.D. de l'échantillon d'attapulгите brute de Mbodiène

Ces différentes variations correspondent aux départs des différents types d'eau présents dans la palygorskite. Le premier palier endothermique de la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) vers  $150^{\circ}\text{C}$  est corrélé au départ de l'eau d'hydratation ou zéolithique. Vers  $300^{\circ}\text{C}$ , la perte de l'eau de cristallisation a été obtenue, puis vers  $500^{\circ}\text{C}$  la disparition de l'eau de constitution c'est-à-dire à la deshydroxylation a été obtenue et enfin vers  $750^{\circ}\text{C}$ , la décomposition du minéral a été observée.

La courbe de l'analyse thermique différentielle (ATD) a montré des pics endothermiques entre 50°C et 100°C, vers 250°C et 300°C, vers 450°C, qui sont corrélés respectivement aux départs de l'eau zéolithique, l'eau de cristallisation et l'eau de constitution. Vers 650°C, 750°C et 850°C, il s'agirait respectivement d'une décarbonatation, de la décomposition du quartz et de la décomposition de la palygorskite.

### I.2.5. Isothermes d'adsorption

#### I.2.5.1. Détermination de la surface spécifique et du volume des pores

ATB : attapulgite brute

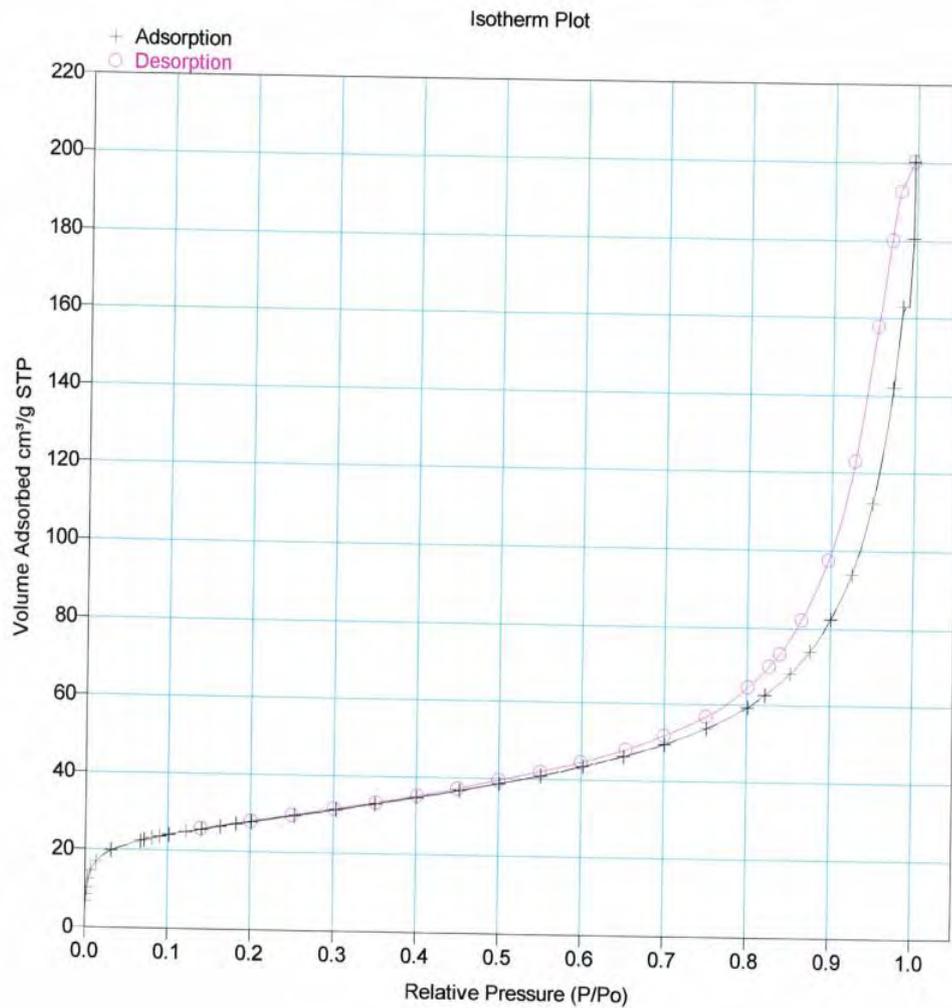
1 : attapulgite brute + traitement acide + séchage 105°C - 2h

5 : attapulgite brute + traitement acide + séchage 60°C - 72h

Les variations induites par le traitement acide n'ont pas été très significatives. Juste une légère différence a été notée avec l'échantillon 1 (attapulgite + traitement acide + séchage 105°C -2h) qui s'est cependant accentuée au niveau du volume des micropores (Tableau VIII).

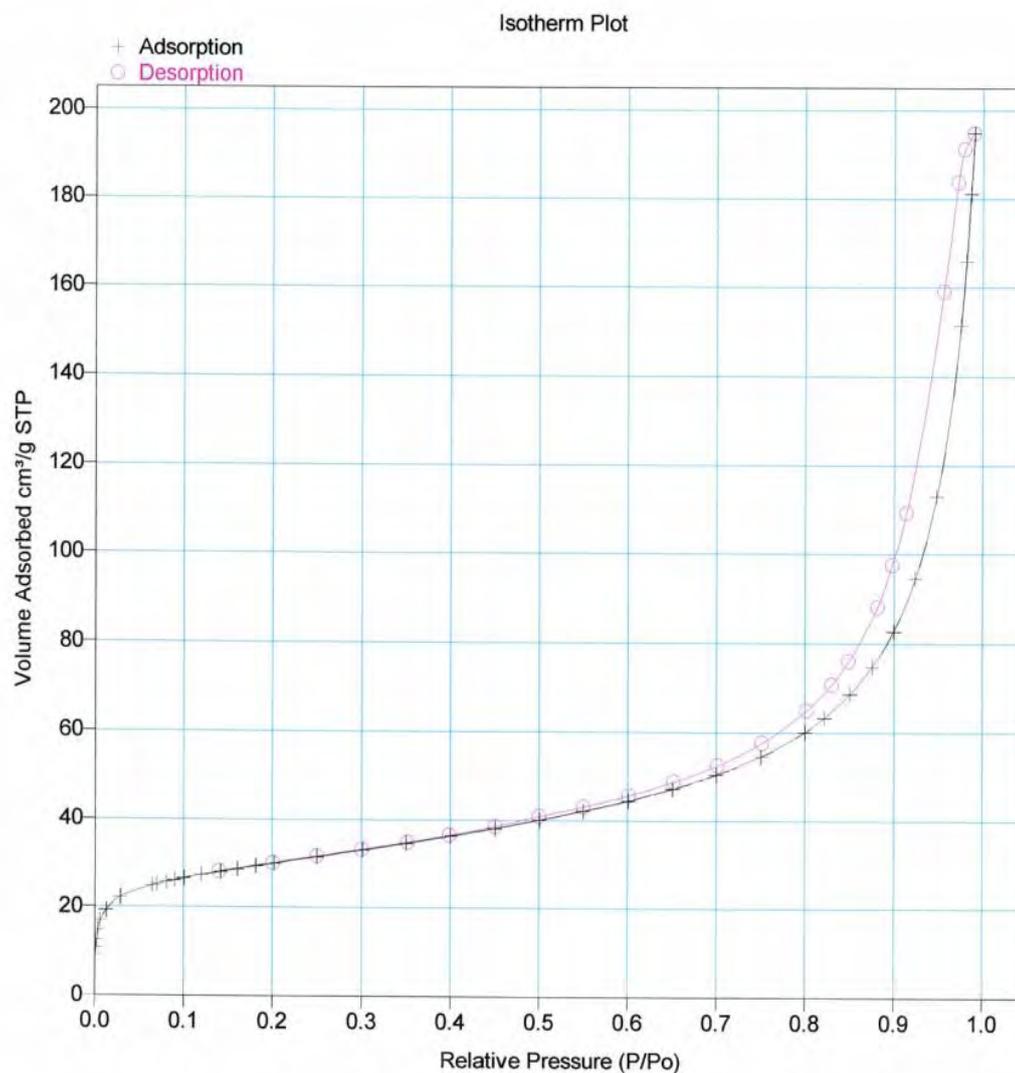
**Tableau VIII:** Surfaces spécifiques et volumes des pores de différents échantillons d'attapulgite

Echantillon	ATB	1	5
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub> = 0,02 96,22	105,60	95,32
BET surface Spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	136,25	143,87	131,20
Langmuir surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	15,44	27,99	14,03
Surface micropores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	96,28	88,71	91,29
Surf. Spécif. 8,5Å < pores <1500 Å	0,21	0,23	0,207
Volume pores < 403,157Å (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,0062	0,01	0,005
Volume micropores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,31	0,29	0,304
Taille pores 2V/A par BET (Å)	44,33	44,37	43,46
Taille pores par BJH désorption (2V/A) (Å)	65,30	66,99	66,70

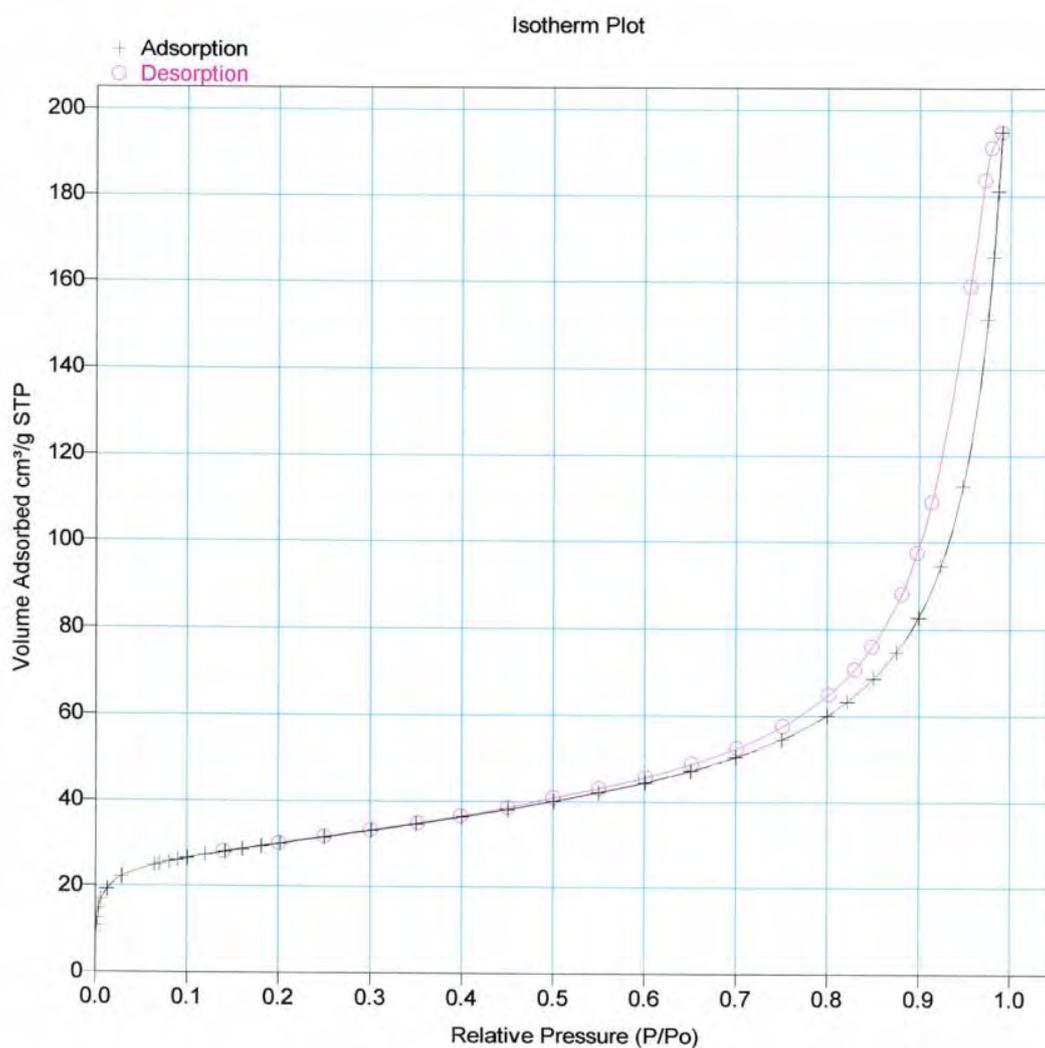


**Figure 44** : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'attapulgite brute de Mbodiène

L'isotherme de l'attapulgite brute est de type IV de même que l'échantillon 1 et 5 c'est-à-dire mésoporeux avec une boucle d'hystérèse au niveau du remplissage des micropores (Figures 44, 45, 46).



**Figure 45** : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'échantillon 1  
(attapulgite brute + traitement acide +105°C)



**Figure 46** : Courbe d'isotherme d'adsorption de l'échantillon 5  
(attapulgite brute + traitement acide + 60°C)

### **I.2.5.2. Test au bleu de méthylène**

Selon le protocole décrit conformément à la norme NF P 94-051, la surface spécifique S a été donnée par la formule :

$$S = 20,93 \times \frac{V}{P}$$

où :

V : volume final de bleu de méthylène injecté

P : poids du matériau sec

20,93 : surface correspondant à  $1\text{cm}^{-3}$  de bleu de méthylène

Ainsi, la surface spécifique trouvée a été de  $94,18\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

### **I.2.5.3. Effet de l'humidité relative Hr**

Un séjour de 16 jours dans des cloches à différents taux d'humidité a donné les résultats suivants:

- 11% taux d'humidité relative : 1,5 % d'adsorption d'eau ;
- 59% taux d'humidité relative : 6,7 % d'adsorption d'eau ;
- 98% taux d'humidité relative : 8,5 % d'adsorption d'eau.

### **I.2.6. Densité**

Cette mesure a été faite à « Ciments du Sahel ». Concernant l'attapulgite, le densitomètre ne pouvait pas contenir les 64 g définis dans la procédure, l'analyse a été effectuée avec 55g de matière surbroyée et séchée à l'étuve pendant 1h. Cependant, la densité évaluée sur la matière telle que reçue, donne un résultat quasi identique à celui déterminé conformément à la procédure du ciment qui exige une certaine finesse de mouture. Par ailleurs, la masse expérimentale pesée est passée de 55g à 60g.

Ainsi, après une série de mesures avec le densitomètre Le Chatelier, l'analyse a donné une densité de  $2,3\text{g}/\text{cm}^3$  (pour les deux expériences : broyé et non broyé).

### **I.2.7. Capacité d'échange cationique**

La détermination de la capacité d'échange cationique de la palygorskite brute avec une solution de cobaltihexamine 0,05N a été de 95 mEq/100 g de matière.

### **I.2.8. Perte au feu**

La calcination à l'étuve à 1100°C pendant 2h dans un creuset en platine de l'échantillon brute a permis de déterminer une perte au feu de 20,70 %, soit une proportion de matières minérales de 79,30 %.

Des analyses effectuées à « Ciments du Sahel » pour un même échantillon d'attapulgite de Mbodiène ont donné à une calcination à 975°C pendant 1heure, une perte au feu de 16,81%.

### **I.2.9. Teneur en eau**

Un séjour à l'étuve de 10g de palygorskite à 105°C pendant 48 heures a montré un taux d'humidité de 8,4%.

Des analyses faites à « Ciments du Sahel » ont donné pour un même échantillon d'attapulgite de Mbodiène, une teneur en eau de 9,3%.

### **I.2.10. Limites de liquidité et de plasticité**

Selon les protocoles décrits, les résultats ont été les suivants :

- Limite de liquidité :  $W_L (\%) = 139$
- Limite de plasticité :  $W_P (\%) = 45,5$

### **I.2.11. Indices associés aux limites de liquidité et de plasticité**

A partir des limites d'Atterberg trouvés, les résultats des indices associés ont été les suivants :

- Indice de plasticité :  $I_p = 93,5$
- Indice de consistance relative  $I_c = 1,39$
- Activité  $A_c = 0,94$ .

D'après ces indices, l'échantillon d'attapulgite brute de Mbodiène est une argile normale, très plastique, à consistance dure.

**I.2.12. Masse volumique en vrac et masse volumique après tassement**

Les résultats obtenus avec l'échantillon d'attapulgite brute pulvérisée et selon le protocole décrit plus haut ont été :

Masse volumique en vrac  $MV = 0,642 \text{ g/ml}$

Masse volumique après tassement  $MT = 0,746 \text{ g/ml}$

Ce qui permet de trouver les indices de compressibilité et de Hausner :

**IC = 13,94%**

**IH = 1,16**

En se référant à la classification de Carr [PE, 2009] (Tableau IX), l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène brute pulvérisée au mortier a donné une bonne aptitude à l'écoulement.

**Tableau IX:** Echelle d'aptitude à l'écoulement (Classification de Carr)

Indice de compressibilité (%)	Aptitude à l'écoulement	Indice de Hausner
1-10	Excellente	1,00-1,11
11-15	Bonne	1,12-1,18
16-20	Assez bonne	1,19-1,25
21-25	Passable	1,26-1,34
26-31	Médiocre	1,35-1,45
32-37	Très médiocre	1,46-1,59
> 38	Extrêmement médiocre	> 1,6

### **I.2.10. Pouvoir de gonflement**

Le mélange de 2 g d'échantillon d'attapulgite avec 2ml d'eau ultrapure dans un récipient en porcelaine, n'a pas coulé et jusqu'avec 6ml d'eau. L'échantillon d'attapulgite brute de Mbodiène a eu un bon pouvoir de gonflement.

### **I.2.11. Essai de cisaillement**

D'après le protocole décrit plus haut, des calculs ont permis de trouver :

- un angle de friction (ou de frottement) interne  $\phi = 13,5^\circ$
- une force de contrainte-déformation  $C = 0,12\text{bar}$ .

## II. ETUDE DE PROPRIETES DE L'AMANDE DE MANGUE

### II.1. Extraction

Les rendements de l'extraction au méthanol à froid, sous agitation magnétique, des amandes de variétés de mangue ont été entre 6,03% (Bu Sew) et 18,78% (Abricot) (Tableau X).

**Tableau X** : Rendements de l'extraction méthanolique des amandes de différentes variétés de mangues.

Variétés de mangue	Coagshall	Bu sew	Palmer	Abricot	Kengston	Amélie	Birane Diop	Pahiri	Van Dyke	R <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Sandersha
Rendement %	9,93	6,03	18	18,78	7,8	9,32	8,54	12,74	11,66	6,83	13,18

### II.2. Caractérisation des flavonoïdes

La présence de flavonoïdes se traduit par des spots clairs sur un fond bleu indigo. Toutes les 11 variétés de mangue ont présenté des flavonoïdes.

### II.3. Indices de la matière grasse de l'amande de mangue

Par ailleurs, l'étude des propriétés de la mangue a montré que l'amande renferme des corps gras. L'étude de cette substance grasse ou « beurre de mangue » a été effectuée sur la variété *Amélie* et a donné des indices suivants :

- indice d'acides : 8,5 mg KOH.g<sup>-1</sup>
- indice d'iode : 50mg d'iode.100g<sup>-1</sup>
- indice de peroxydes : 6mEq O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>
- indice de saponification : 170mg KOH.g<sup>-1</sup>

### II.4. Profil des acides gras de l'amande de mangue

Le profil des acides gras mené par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) a montré les constituants et les proportions:

- acide oléique (C 18:1) : 44,17%
- acide stéarique (C 18:0) : 35,59%
- acide palmitique (C16:0) :10,16%
- acide linoléique (C 18 :2) : 6,59%
- acide linoléique (C 18:3) : 0,50%

- acide arachidique (C 20:0) : 2,56%

Ainsi, les constituants majoritaires sont l'acide oléique, l'acide stéarique et l'acide palmitique, avec une proportion de 51,26% en acides gras insaturés.

### **II.5. Evaluation de l'activité antioxydante par chromatographie sur couche mince C.C.M.**

Après pulvérisation de la solution violette de 2,2 diphényl-1 picryl hydrazyl DPPH• à 63,4 µM, l'activité antioxydante a été mise en évidence par la décoloration instantanée de cette solution devenant jaune. Toutes les 11 variétés d'amandes de mangue ont présenté une décoloration instantanée, confirmant ainsi une activité antioxydante.

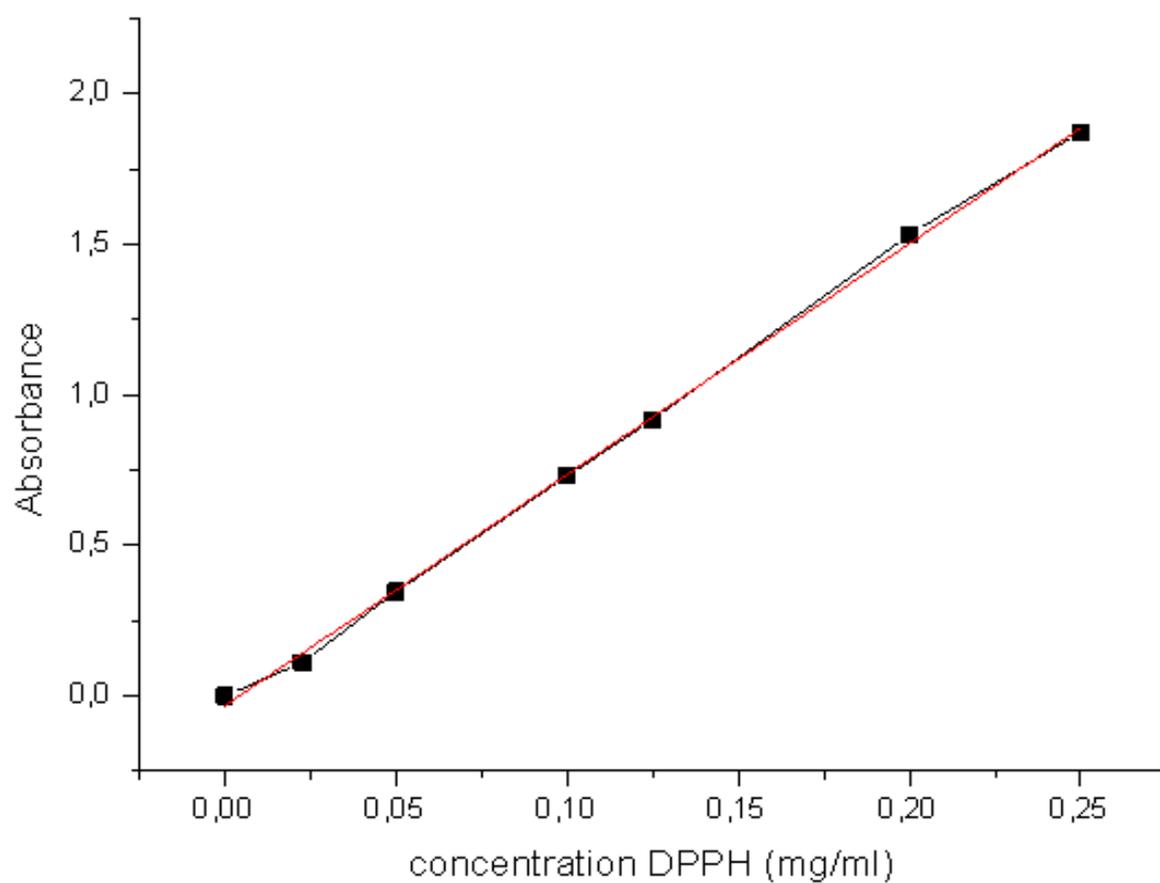
La C.C.M. a également montré avec la vanilline sulfurique comme révélateur, la présence de composés différents des références utilisée à savoir, la vitexine, l'acide tannique et l'acide hydroxycinnamique.

### **II.6. Evaluation *in vitro* de l'activité antioxydante**

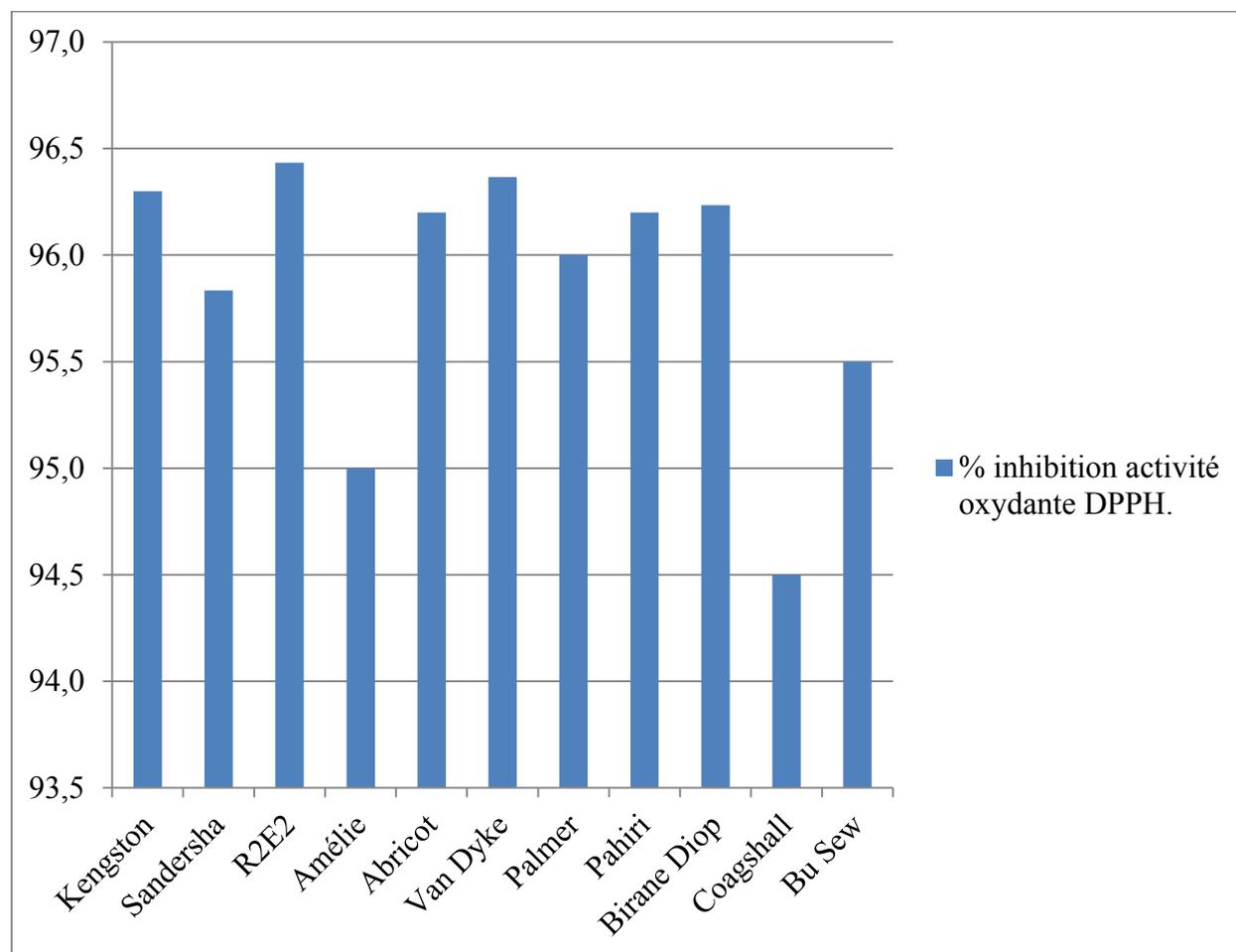
A partir de la solution-mère de 2, 2 diphényl-1 picryl hydrazyl (DPPH•) de 0,25 mg/ml, différentes dilutions ont été effectuées et la lecture de leurs absorbances au spectrophotomètre au bout de 30 minutes a permis d'avoir une droite d'étalonnage de régression linéaire d'équation  $y = a x + b$ ,  $r^2 = 0,99947$  (Figure 47), ce qui prouve une relation linéaire entre la concentration de DPPH• et l'absorbance. Cette droite a permis aussi d'étudier la stabilité de la solution de DPPH• ainsi que la concentration résiduelle de DPPH• après réaction avec l'antioxydant.

Les activités antioxydantes des amandes des 11 variétés de mangue ont été évaluées en calculant leurs pourcentages d'inhibition de l'activité oxydante de la solution de DPPH• à 63,4 µM selon la méthode décrite par Scherer R. et *al.* (2009). Les moyennes des pourcentages d'inhibition résultant des 3 mesures pour chaque concentration varient entre 94,5% et 96,4% (Figure 48).

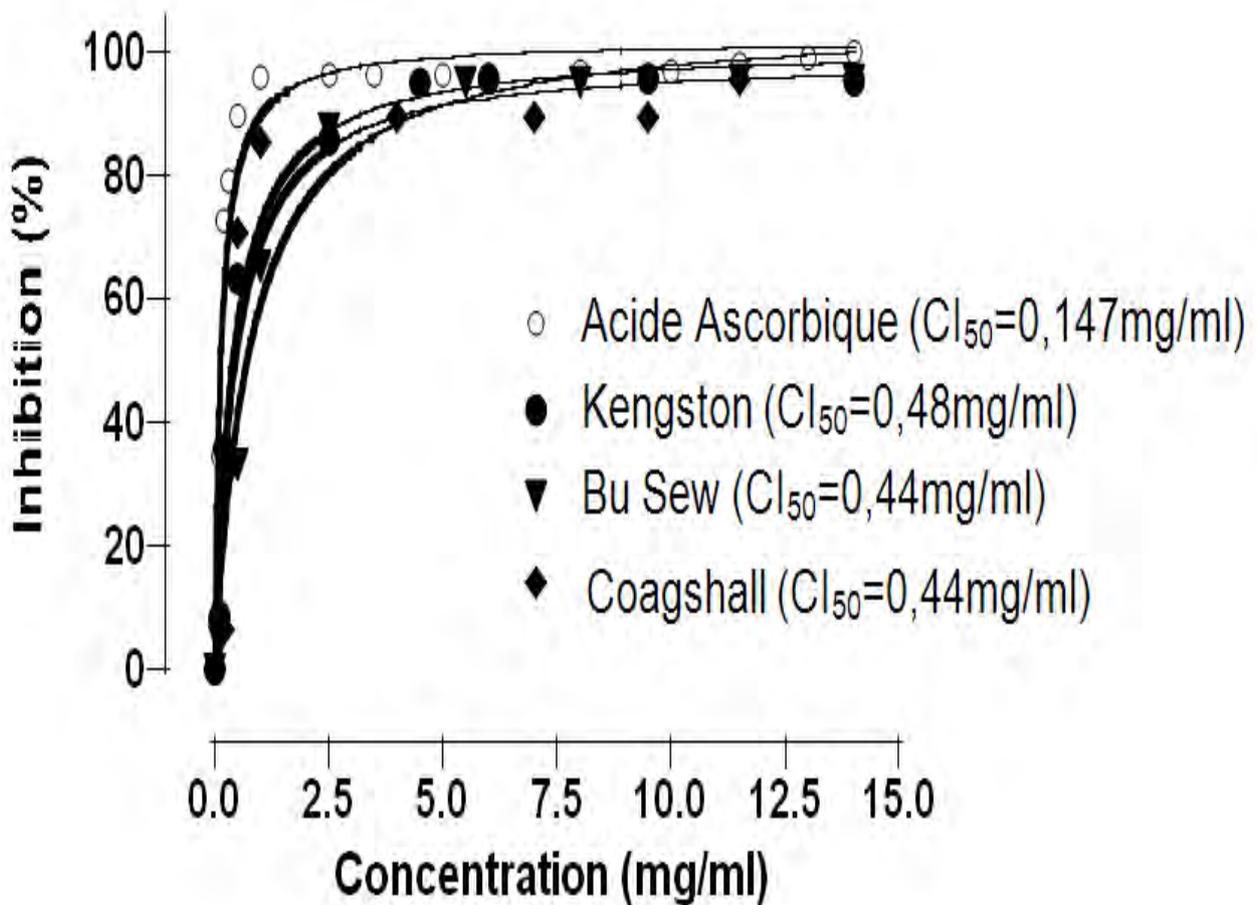
Les pourcentages d'inhibition variant en fonction des concentrations, les  $CI_{50}$  ont été déterminées à partir de la Figure 48. Ainsi, la détermination de la  $CI_{50}$  a concerné 3 variétés de mangues et les résultats sont exprimés en moyenne  $\pm$  SEM à partir des 3 différentes expériences comparativement à l'acide ascorbique pris comme référence (Figure 49) : *Bu Sew* (0,72 mg/ml), *Kengston* (0,48 mg/ml) et *Coagshall* (0,44 mg/ml).



**Figure 47** : Droite d'étalonnage de la solution de 1,1 diphényl-2 picryl hydrazyl (DPPH•)



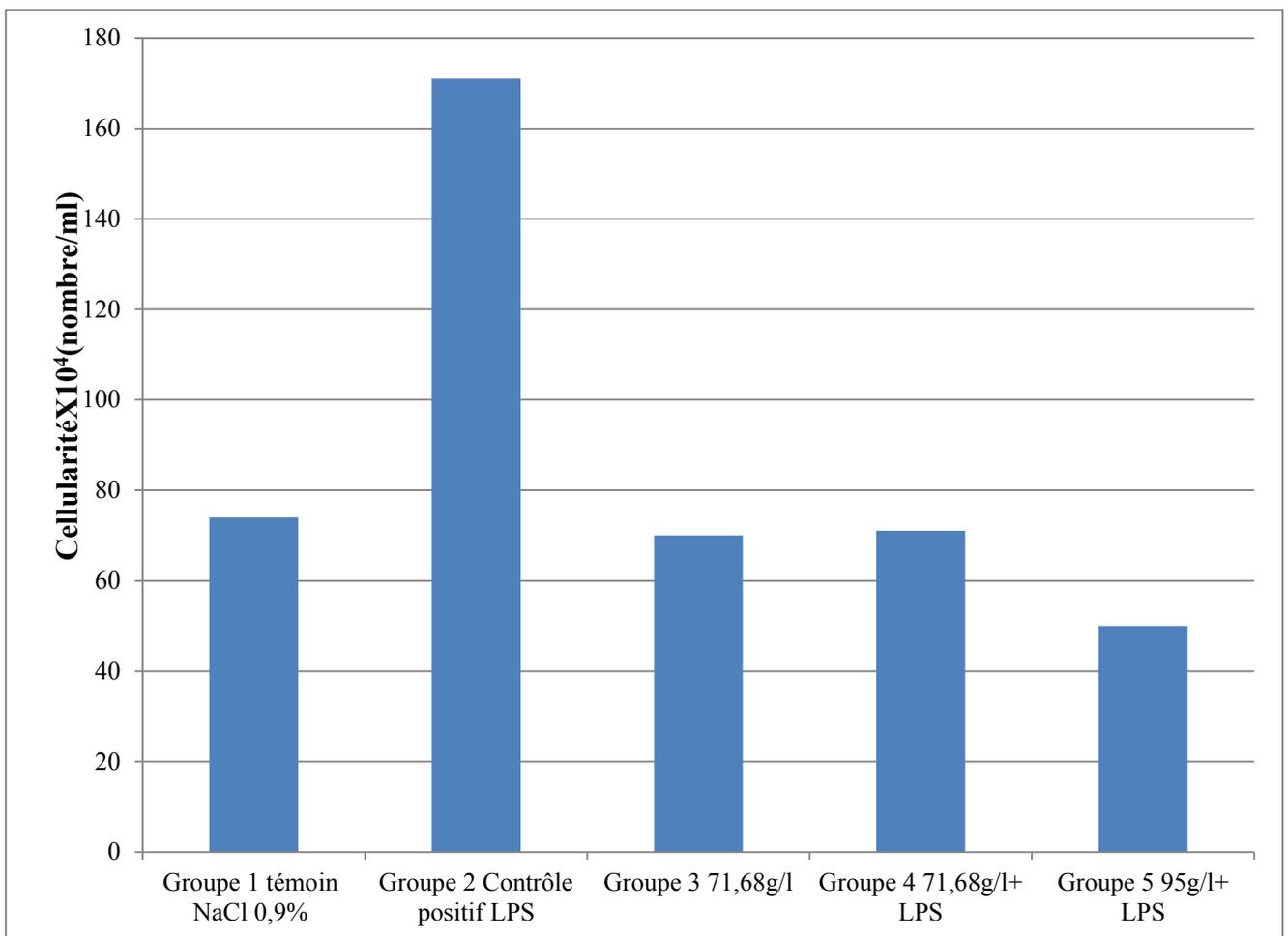
**Figure 48** : Pourcentages d'inhibition de l'activité oxydante du DPPH• par des amandes de différentes variétés de mangues



**Figure 48** : Pourcentages d'inhibition de l'activité oxydante générée par le DPPH• des amandes de différentes variétés de mangue comparativement avec l'acide ascorbique utilisé comme référence.

### **II.7. Evaluation *ex vivo* de l'activité antioxydante**

L'essai *ex vivo* chez les souris a donné des cellularités de  $74.10^4$ /ml pour le groupe 1 dit témoin, gavé avec du sérum physiologique uniquement,  $171.10^4$ /ml pour le groupe 2 dit contrôle positif (ayant reçu exclusivement du lipopolysaccharide bactérien LPS),  $70.10^4$ /ml pour le groupe 3 dit contrôle négatif (traité aux doses de 71,68 mg/ml sans LPS),  $71.10^4$ /ml pour le groupe 4 traité aux doses de 71,68 mg/ml avec du LPS,  $50.10^4$ /ml pour le groupe 5 traité aux doses de 95mg/ml avec du LPS (Figure 49).



**Figure 49** : Cellularité des différents groupes de souris étudiés

### **III. DISCUSSION**

Dans notre étude, les clichés et les images au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré la structure fibreuse de l'attapulgite de Mbodiène. La présence d'ankérites ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) sous forme de cubes a confirmé sa forte teneur en carbonates.

Cette structure fibreuse a été décrite pour la première fois par Bradley en 1940, grâce aux rayons X. Elle est expliquée par la structure en chaînes des atomes constitutifs. Plusieurs auteurs ont par la suite complété et confirmé cette organisation structurale [Caillère S. *et al.*, 1982 ; Mifsud A., 1978 ; Robertson R.H.S., 1996].

La microscopie électronique en transmission (MET) a confirmé cette structure en fibres de l'attapulgite de Mbodiène.

Parmi nos échantillons d'attapulgite traités, certains ont été visualisés au MEB. Ils ont montré que l'attaque acide n'a pas été complète (présence de cubes d'ankérites effrités à moitié) mais la structure fibreuse est restée intacte.

Les diffractogrammes de l'attapulgite brute ont montré une présence majoritaire de la palygorskite (82%) (10,8Å) et du quartz (3,4Å). La présence des ankérites (2,9Å) a confirmé la teneur en carbonates qui était déjà signalée dans les études de Diop M.B. *et al.* (2006) et de Diongue P.B. (2002). La fraction argileuse de l'attapulgite de Mbodiène est assez pure (82%) avec seulement 15% de smectite et 3% d'interstratifiés. Elle est différente de la fraction argileuse de l'attapulgite de Allou kagne qui selon Mbaye A., (2013) est composée de sépiolite, de kaolinite et de quartz sans toutefois préciser les proportions.

Le diffractogramme de l'échantillon d'attapulgite traité au  $\text{ZnSO}_4$  a montré l'incorporation du zinc dans les structures. La présence d'une seule molécule d'eau peut s'expliquer par le séchage auquel le mélange a été soumis après traitement.

La composition chimique d'un échantillon d'attapulgite de Mbodiène a été analysée par la spectrométrie à fluorescence X à l'usine « Ciments Du Sahel » (CDS) et à l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille (ESCL). Elle a montré des taux différents de silice (46,7% et 55,15%), d'alumine (4,74% et 7,78%), d'oxyde ferrique (3,67% et 8,3%), d'oxyde calcium (8,2% et 11,11%) et d'oxyde de magnésium (9,16% et 13,8%). Les taux obtenus à l'ECL ont été plus élevés. Cependant, ces substances sont restées les composants majoritaires dans l'attapulgite de Mbodiène.

Une étude de Robertson (1996), sur une attapulgite d'Attapulgius (USA) a donné la composition suivante :  $\text{SiO}_2$ : 59,53%,  $\text{TiO}_2$ : 0,49%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11,58%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,47%,  $\text{CaO}$  : 2,31%,  $\text{MgO}$  : 9,63%,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,25%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,35%. Ce résultat a confirmé les taux obtenus avec l'attapulgite de Mbodiène. Les mêmes composants ont été majoritaires mais l'attapulgite d'Attapulgius est plus riche en silice et alumine, avec cependant des teneurs inférieures en oxydes de calcium, de magnésium et de fer.

Une étude portant sur une attapulgite de Shuwaymiyah (Sultanat d'Oman) [Al Futaisi A. *et al.*, 2005] a donné les teneurs suivantes :  $\text{SiO}_2$ : 53,28%,  $\text{TiO}_2$ : 1,02%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 14,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 4,93%,  $\text{CaO}$  : 0,2%,  $\text{MgO}$  : 3,62%,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,94%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,84% ,  $\text{SO}_3$  : 0,3,  $\text{Cl}$  : 1,02%.

Les travaux d'Antum (1969) ont donné, sur une attapulgite d'Åna –Sira (Norvège), les composants et teneurs suivants :  $\text{SiO}_2$  : 56,30%,  $\text{TiO}_2$ : néant,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 12,58%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,43%,  $\text{CaO}$  : 0,19%,  $\text{MgO}$  : 9,66%,  $\text{MnO}$  : traces.

Une étude portant sur une vingtaine d'échantillons d'argiles fibreuses de Souk El Arbaa du Gharb (Maroc) [Bensalem H. *et al.*, 2011] a montré des teneurs en silice variant entre 26,47% et 55,29%, en alumine entre 2,97% et 13,34%, en oxyde ferrique entre 1,23% et 3,63%, en oxyde de calcium entre 6,10% et 38,66% et en oxyde de magnésium entre 1,72% et 10,19%.

Au Sénégal, les travaux de Diongue (2002) menés sur 7 puits sur le site de Sénégal-Mines à Mbodiène, ont trouvé des teneurs moyennes pour les composants majoritaires :  $\text{SiO}_2$  : 39,87%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 5,69%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 5,38%,  $\text{CaO}$  : 10,64%,  $\text{MgO}$  : 5,09%.

Des travaux de Diop M.B. *et al.* en 2006 ont identifié les composants majoritaires des attapulgites de Allou Kagne (Sénégal) ( $\text{SiO}_2$ : 57%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 13%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2%,  $\text{CaO}$  : traces,  $\text{MgO}$  : 14,04%), de Mbodiène ( $\text{SiO}_2$  :45,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 8,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,4%,  $\text{CaO}$  : 6,3%,  $\text{MgO}$  : 12,8%) et une attapulgite de référence du Wyoming (USA) ( $\text{SiO}_2$  : 62,2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 7,15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 3,57%,  $\text{CaO}$  : 2,62%,  $\text{MgO}$ : 3,67%).

Enfin, Mbaye A. (2013), a trouvé dans l'attapulgite de Allou kagne, les valeurs suivantes:  $\text{SiO}_2$ : 54,72%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 6,16%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,39%,  $\text{CaO}$  : 7,44%,  $\text{MgO}$  : 7,09%

Ces différentes études ont montré que quel que soit l'origine de l'attapulgite, les composants majoritaires ont été  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

Toutes les études sur l'attapulgite de Mbodiène ont présenté des teneurs en silice et en alumine moins élevées et des teneurs en oxydes de fer et de magnésium similaires aux attapulgites des autres études. Cependant sa grande particularité a été sa teneur élevée en oxyde de calcium

(carbonates). Les attapulgites de Géorgie (Attapulgis) et du Wyoming [Robertson R.H.S.] ont des teneurs en silice plus élevées mais celles en oxyde de calcium sont plus faibles.

Toutefois, comparativement avec l'étude de Bensalem H. *et al.*, (2011) comprenant un échantillonnage plus grand, des attapulgites ont eu des compositions chimiques du type de l'attapulgite de Mbodiène.

Les spectres IR ont confirmé que d'une part notre échantillon a été conforme avec les caractéristiques de l'attapulgite [Boudriche L. *et al.*, 2012 ; Mbaye A., 2013]. Néanmoins, les spectres IR ont montré que les traitements acides de l'attapulgite de Mbodiène n'ont été que partiellement réussis. En effet nous avons observé que les massifs ont disparu au profit de pics et la présence des carbonates a été (vers  $1300\text{cm}^{-1}$ ) bien confirmée. La présence de zinc a été justifiée par le pic vers  $1500\text{cm}^{-1}$  qui est plus net que dans les autres spectres. Mais il est à noter que le zinc peut être présent naturellement dans l'attapulgite à l'état de traces.

Les analyses thermiques portant sur l'attapulgite ont fait l'objet de nombreuses études [Boudriche L., 2012 ; Caillère S., 1982 ; Diop M.B. *et al.*, 2006 ; Mbaye A, 2013; Mifsud A. *et al.*, 1978 ; Robertson R.H.S.]. Les analyses thermiques effectuées sur l'échantillon de palygorskite de Mbodiène ont été en conformité avec bon nombre d'études [Boudriche L., 2012 ; Frisni-srasra N., 2008a ; Mbaye A., 2013 ; Mifsud A. *et al.*, 1978; Robertson R.H.S.]. Ainsi, le premier palier endothermique de la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) vers  $150^{\circ}\text{C}$  a correspondu au départ de l'eau d'hydratation ou zéolithique. Vers  $300^{\circ}\text{C}$ , la perte de l'eau de cristallisation a été obtenue, puis vers  $500^{\circ}\text{C}$  la disparition de l'eau de constitution c'est-à-dire à la deshydroxylation a été obtenue et enfin vers  $750^{\circ}\text{C}$ , la décomposition du minéral est observée.

La courbe de l'analyse thermique différentielle (ATD) a montré des pics endothermiques entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ , vers  $250^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , vers  $450^{\circ}\text{C}$ , qui ont correspondu respectivement aux départs de l'eau zéolithique, l'eau de cristallisation et l'eau de constitution. Vers  $650^{\circ}\text{C}$ , il s'agirait d'une décarbonatation [Boudriche L. *et al.*, 2012 ; Mbaye A., 2013], vers  $750^{\circ}\text{C}$  à la décomposition du quartz [Mbaye A., 2013] et enfin vers  $850^{\circ}\text{C}$  à la décomposition de la palygorskite. Cependant le pic exothermique n'est pas observé comme noté dans d'autres études [Diop M.B. *et al.*, 2006 ; Frisni srasra N., 2008a ; Robertson R.H.S.].

Les analyses volumiques notamment avec la détermination de la surface spécifique par BET et le volume des pores ont montré une conformité avec d'autres études concernant l'attapulgite brute avec respectivement  $90\text{ m}^2/\text{g}$  pour l'attapulgite d'Al-Shawaymiah [Al-Futaisi A. *et al.*, 2005),

d'Allou kagne [Mbaye A., 2013] : 78,26 m<sup>2</sup>/g, d'Attapulgius [Galan E., 1996] : 150 m<sup>2</sup>/g, de Tunisie [Frisni-Srasna, 2008a] : 67,4 m<sup>2</sup>/g. Une petite élévation de la surface spécifique et une augmentation du volume des micropores ont été notés avec l'échantillon ayant subi un traitement acide et un séchage à l'étuve à 105°C. Des travaux [Frini-Srasna N., 2008 a; Numan A. *et al.*, 1969, Chang S. *et al.*, 1993] ont montré effectivement que le traitement acide entraînait une augmentation du volume des pores et de la surface spécifique par une destruction de certains minéraux et une production de silice amorphe tout en préservant la morphologie fibreuse.

La méthode au bleu de méthylène a donné des résultats (94,18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) assez proches de la méthode BET (96,22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

La détermination de la limite de liquidité ( $W_L$  (%) = 139) et de plasticité ( $W_P$  (%) = 45,5) a permis de calculer les indices de plasticité ( $I_P$  = 93,5), de consistance relative ( $I_C$  = 1,39) et d'activité ( $A_C$  = 0,94). Ainsi, selon ces résultats, notre échantillon est une argile très plastique, de consistance dure, d'activité normale. Par contre, l'étude de Diongue (2002) avait conclu que l'attapulgiite de Mbodiène a une texture sablo-silteuse et les limites de liquidité et de plasticité trouvées la rangent dans la classe des limons très plastiques, de consistance dure.

Ces limites de liquidité et de plasticité ont été déterminées dans cette étude car elles donnent des informations précieuses dans le cadre d'une formulation liquide, semi-liquide ou pâteuse comme dans le cas d'un masque de beauté.

Les résultats de la masse volumique en vrac et la masse volumique après tassement, ainsi que les indices de compressibilité et de Hausner qui ont été déduits ont permis de conclure que l'échantillon d'attapulgiite de Mbodiène pulvérisée est d'une bonne coulabilité. La détermination de cette propriété est importante dans le cadre de formulation de formes sèches.

Les résultats obtenus sur l'étude de la densité ont été en conformité avec des travaux antérieurs effectués au Sénégal et avec les normes de spécifications requises. Un rapport technique du département de l'agriculture américaine de Février 2010 a fixé la densité de l'attapulgiite entre 2 et 2,3g/cm<sup>3</sup> et IARC 2,2 g/cm<sup>3</sup> [WHO, IARC, 1987].

Généralement, les granulés d'attapulgiite sont utilisés comme litières animales et dans l'agriculture. Pour ces utilisations, des granulés 15/30, 30/60 et 60/90 sont définis (cela signifie que le granulé passe à travers le deuxième nombre et est retenu sur le premier nombre). Ainsi, l'échantillon livré par Sénégal-Mines doit répondre à ces critères.

La granulométrie au laser a montré que l'échantillon de Mbodiène étudié a été argileux à 99% et un traitement acide a pu dissoudre les limons fins et le rendre purement argileux.

La capacité d'échange cationique trouvée (95 mEq/100g de matière) est assez élevée par rapport à la littérature (entre 10 et 50 mEq/100g) ce qui peut s'expliquer par la présence d'impuretés [Galan E, 1996].

L'humidité relative a été étudiée dans le but d'évaluer la capacité de l'attapulгите à adsorber l'humidité ambiante afin de pouvoir évaluer ultérieurement la stabilité d'un mélange de l'attapulгите avec d'autres substances.

Les résultats de la perte au feu par calcination à 1100°C pendant 2h (20,70%) ont été assez voisins de ceux de Diop (2006) pour l'attapulгите de Mbodiène à savoir 17,1% et ceux de Diongue (2002) dont les proportions varient entre 20,72% et 42,01%. Ces auteurs n'ont cependant pas précisé leurs protocoles d'études.

La teneur en eau obtenue (8,4%) a été différente de celles de Diongue (2002) dont les teneurs ont variés entre 31,9% et 38,5% pour l'attapulгите de Mbodiène. Nos résultats ont été similaires à ceux de Diop (2006) qui ont évolué entre 5,7% et 12,6% avec l'attapulгите d'Allou kagne. Ceci pourrait s'expliquer par la période de collecte, en effet pendant l'hivernage, le taux d'humidité est nettement plus élevé.

Les travaux portant sur l'étude des propriétés de la mangue ont montré que l'amande de mangue avait une activité antioxydante confirmant ainsi des travaux qui ont porté sur des graines et des amandes. En effet, les travaux réalisés par Popovici C. *et al.* (2009), Ghaffoor K. *et al.* (2011), et Gomez-Garcia R. *et al.* (2012) ont indiqué la présence d'une activité antioxydante *in vitro* des extraits de pépins et même de pelures de variétés de raisins. Norshazila S. *et al.* (2010) ont montré des activités antioxydantes dans les graines de goyave et de papaye et dans l'amande de mangue. Ali *et al.* (2012) ont étudié la chair et la pelure de 5 variétés de mangue et ont rapporté des activités antioxydantes et une inhibition par apoptose de la prolifération des cellules HeLa du carcinome cervical humain. Des études ont également montré un effet certain de compléments alimentaires antioxydants pris par voie orale sur la rugosité de la peau et les rides [Udompataikul M. *et al.*, 2009].

Notre travail a eu aussi pour objectif d'étudier le rôle des amandes de mangue contre le stress oxydatif en explorant les propriétés antioxydantes *in vitro* et *ex vivo*. Les activités antioxydantes *in vitro* de 11 variétés de mangues récoltées au Sénégal (Abricot, Amélie, Birane Diop, Bu Sew,

Coagshall, Kengston, Pahiri, Palmer, R<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, Sandersha, Van Dyke) ont été étudiées par la méthode colorimétrique au 2,2 diphényl-1 picryl hydrazyl DPPH\* selon le protocole décrit par Scherer R. et al. (2009). Les extraits méthanoliques des amandes de 11 variétés de mangue ont présenté une inhibition de l'activité oxydante dans un intervalle de 94,5% à 96,8%. Les CI<sub>50</sub> des extraits méthanoliques des amandes de 3 variétés de mangue (Bu Sew, Coagshall, Kengston) ont été respectivement 0,72 mg.ml<sup>-1</sup>, 0,44 mg.ml<sup>-1</sup> et 0,48 mg.ml<sup>-1</sup>. L'acide ascorbique, testé dans les mêmes conditions, a donné une CI<sub>50</sub> égale à 0,147 mg.ml<sup>-1</sup>. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Norshazila S. (2010) qui a trouvé une CI<sub>50</sub> de 0,11 mg/ml en utilisant une solution éthanolique de DPPH\* à 0,1 mM.

La C.C.M. des extraits méthanoliques des amandes de mangue a révélé la présence de flavonoïdes à des teneurs notables. En effet, certains auteurs ont rapporté que les composés polyphénoliques des végétaux, comme les flavonoïdes, sont doués d'une grande activité antioxydante [Pietta, 2000 ; Grotewold, 2006 ; Ghafoor, 2011].

Les différences de compositions chimiques ainsi que les différents stades de maturité des mangues pourraient expliquer les teneurs différentes en flavonoïdes et, par conséquent, les CI<sub>50</sub> différentes des variétés de mangue.

La présence de corps gras dans l'extrait hexanique a confirmé certains travaux [Abdalla A.E.M. et al., 2007a ; Fortin et al., 2000 ; Pousset J.L., 2004 ; Rukmini C. et al., 1984]. L'indice d'acide trouvé (8,5 mg KOH.g<sup>-1</sup>) a été conforme avec celui de l'huile de palme dans le *Codex* c'est-à-dire < 10. L'indice d'iode trouvé (50mg d'iode.100g<sup>-1</sup>) a été aussi conforme avec celui de l'huile de palme dans le *Codex* (50-55 mg d'iode.100g<sup>-1</sup>) de même que l'indice de peroxydes (6mEq O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>, *Codex*<10) et l'indice de saponification (170 mg KOH.g<sup>-1</sup>, *Codex* huile de palme 190-204 KOH.g<sup>-1</sup>, huile d'arachide 187-196 KOH.g<sup>-1</sup>).

Cependant, ces résultats sont différents des travaux de Abdalla A.E.M. et al. (2007a) avec un indice d'acide non déterminé, un indice d'iode égal à 53,15 mg d'iode.100g<sup>-1</sup>, un indice de peroxydes égal à 0,96mEq O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> et un indice de saponification de 192,16 KOH.g<sup>-1</sup>. De même que ceux de Rukmini C. et al. (1984) où l'indice d'acide a été de 0,28 KOH.g<sup>-1</sup>, l'indice d'iode de 48,9 mg d'iode.100g<sup>-1</sup>, l'indice de peroxydes n'a pas été déterminé et l'indice de saponification a été de 190,4 KOH.g<sup>-1</sup>. Toutefois, ces résultats restent conformes aux normes du *Codex* de l'huile de palme.

Le profil des acides gras a montré des proportions dominantes pour l'acide oléique (44,17%), l'acide stéarique (35,59%), l'acide palmitique (10,16%). Ces résultats sont similaires à ceux

d'Abdalla A.E.M. *et al.* (2007a) et de Rukmini C. *et al.* (1984) avec respectivement des taux d'acide oléique de 46,1% et 42,77%, d'acide stéarique de 38,3% et 41,1%, d'acide palmitique de 5,8% et 7,6%, d'acide linoléique de 8,2% et 7,7%, d'acide linoléique de 1,2% et 0,4%, les taux d'acide arachidique n'ont pas été déterminés.

Ainsi, les acides gras présents dans l'amande de mangue variété Amélie sont en majorité insaturés (51,26%). Les acides gras insaturés sont essentiels à l'organisme et des études ont prouvées les propriétés non toxiques et nutritionnelles de la matière grasse de l'amande de mangue [Abdalla A.E.M. *et al.*, 2007a, 2007b ; Legesse M.B. *et al.*, 2012 ; Mutua J.K. *et al.*, 2014 ; Rukmini C. *et al.*, 1984 ; Solis-Fuentes J.A. *et al.*, 2004] ainsi que cosmétologiques [Bhattacharya K. *et al.*, 2002]. L'essai *ex vivo* a été aussi réalisé sur la variété Amélie et a consisté à évaluer le pouvoir des extraits méthanoliques à prévenir l'inflammation des voies aériennes chez la souris. Le comptage global des cellules dans le liquide de lavage broncho-alvéolaire a permis de mesurer le degré d'inflammation des voies aériennes. Le groupe 3 des souris traitées avec une solution d'extrait méthanolique d'amande de mangue, à la dose de 71,68 mg/ml soit 2,26 g/kg de poids corporel, a eu une cellularité de  $70.10^4$  cellules/ml, similaire à  $74.10^4$  cellules/ml du groupe 1 des souris témoin (gavées dans les mêmes conditions avec du sérum physiologique). Dans les groupes 4 et 5, les souris ont été traitées avec des doses de 71,68 mg/ml et 95 mg/ml (0,34 g/kg de poids corporel). L'induction de l'inflammation des voies aériennes par des injections nasales de LPS chez ces souris prétraitées a entraîné une réduction importante du nombre de cellules du LBA. Le nombre de cellules par millilitres a été de  $171.10^4$  chez les souris du groupe 2 ayant reçues exclusivement du LPS alors qu'il a été respectivement de  $71.10^4$  cellules/ml et  $50.10^4$  cellules/ml pour les groupes 4 et 5. Ceci suggère des propriétés antiinflammatoires des extraits d'amandes de mangue.

Concernant les essais de préformulation, la purification de l'attapulгите de Mbodiène par le traitement acide a eu pour intérêt entre autres d'enlever les substances indésirables (matières organiques, carbonates, etc.). De plus, la Pharmacopée Américaine, y exclue toute présence de carbonates [USP, 2010].

Par ailleurs, des études ont montré que l'effet du pH pouvait permettre de contrôler l'état de floculation et, par conséquent, le comportement rhéologique des suspensions d'argile [Paumier S., 2006]. Le mécanisme par lequel le pH influe sur le comportement du système est qu'il agit sur la charge de surface des particules d'argile et, par conséquent, l'attraction électrostatique entre ces particules [Frisni srasna N., 2008a].

Des essais de préformulations ont déjà été menés [Visceras C. *et al.*, 1999, 2007]. Ainsi, une certaine innocuité des produits obtenus ont été notée ainsi que des possibilités de transport de substances actives à travers les membranes cellulaires et des usages topiques protégeant d'agressions environnementales.

S'agissant de l'essai de préformulation d'un masque de beauté avec l'addition de poudre d'amandes de mangue, l'effet antioxydant de ces dernières, associé à la capacité d'échange, de purification de l'attapulgite, peut conférer un pouvoir régénérant, voire anti-âge.

Par ailleurs, l'essai de préformulation d'une poudre orale antidiarrhéique par addition d'une solution de sulfate de zinc à 20%, en donnant une fixation du zinc de près de 35%, a été concluant. En effet, l'O.M.S. recommande des doses de sulfate de zinc de 10 à 20 mg selon l'âge, par jour, pendant 10 à 14 jours. De plus, cette fixation du zinc sur l'attapulgite semble se faire au détriment du silicium et les résultats sont meilleurs avec l'étape d'homo-ionisation par du NaCl.



**CONCLUSION**

Les argiles font l'objet d'intérêt depuis très longtemps et avec l'élucidation de leurs structures, de leurs compositions chimiques, de leurs propriétés, leurs utilisations se sont multipliées.

Selon des recommandations de l'O.M.S. dans la prise en charge des diarrhées notamment infantiles, la supplémentation en zinc est conseillée dans le but de renforcer les défenses immunitaires.

Toujours selon l'O.M.S., il est recommandé de manger quotidiennement des fruits et légumes dans le but d'apporter des antioxydants afin de lutter contre le stress oxydatif. Un organisme sain dispose naturellement de mécanismes de régulation de ces phénomènes d'oxydation. Cependant, un état de stress oxydant existe dans un organisme lorsqu'au moins une des trois conditions suivantes est présente: un excès des espèces réactives de l'oxygène ( $O_2$ ), de l'azote ( $N_2$ ) ou du chlore ( $Cl_2$ ), des défenses insuffisantes (endogènes et exogènes), des mécanismes de réparation insuffisants.

La palygorskite de Mbodiène caractérisée dans notre étude, est une argile fibreuse, un silicate alumino-magnésien hydraté de formule :  $Si_8(Mg_2Al_2)O_{20}(OH)_2(H_2O)_4, 4H_2O$ .

Les diffractogrammes de l'attapulgite brute ont montré une présence majoritaire de la palygorskite (82%), du quartz et de l'ankérite. La fraction argileuse de l'attapulgite de Mbodiène est assez pure avec seulement 15% de smectite et 3% d'interstratifiés.

Les résultats obtenus sur l'attapulgite brute de Mbodiène selon deux études que nous avons menées séparément au spectromètre à fluorescence X ont donné des taux différents de silice (46,7% et 55,15%), d'alumine (4,74% et 7,78%), d'oxyde ferrique (3,67% et 8,3%), d'oxyde calcium (8,2% et 11,11%) et d'oxyde de magnésium (9,16% et 13,8%). Cependant, les composants majoritaires sont les mêmes et sont conformes avec la littérature. Différentes études ont montré que quel que soit l'origine de l'attapulgite, les composants majoritaires ont été  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ .

Les images des clichés de l'attapulgite brute de Mbodiène au microscope électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) ont montré une structure fibreuse et une présence de cubes d'ankérites c'est-à-dire de carbonates de calcium et de fer. Des clichés comparatifs ont confirmé cette structure.

Les spectres obtenus grâce à la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier avec l'attapulgite brute de Mbodiène, ont montré un massif dû aux vibrations d'élongation des OH vers  $3600\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation des OH de l'eau vers  $3400\text{cm}^{-1}$  et sa déformation vers  $1650$

$\text{cm}^{-1}$ . La bande vers  $1450\text{cm}^{-1}$  a été due probablement aux carbonates et celle vers  $1200\text{cm}^{-1}$ , aux vibrations d'élongation des liaisons de types Si-O-Si ou Si-O-M avec M ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{etc.}$ ) à cause des substitutions possibles dans les couches tétraédriques.

La courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) n'a montré que des pics endothermiques. Ainsi le premier palier endothermique vers  $150^\circ\text{C}$  a correspondu au départ de l'eau d'hydratation ou zéolithique. Vers  $300^\circ\text{C}$ , la perte de l'eau de cristallisation a été obtenue, puis vers  $500^\circ\text{C}$  la disparition de l'eau de constitution c'est-à-dire à la déshydroxylation a été obtenue et enfin vers  $750^\circ\text{C}$ , nous avons la décomposition du minéral.

La courbe de l'analyse thermique différentielle (ATD) a montré des pics endothermiques entre  $50^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , vers  $250^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ , vers  $450^\circ\text{C}$ , qui ont correspondu respectivement aux départs de l'eau zéolithique, l'eau de cristallisation et l'eau de constitution. Vers  $650^\circ\text{C}$ , il s'agirait d'une décarbonatation, vers  $750^\circ\text{C}$  à la décomposition du quartz et enfin vers  $850^\circ\text{C}$  à la décomposition de la palygorskite.

L'isotherme de l'attapulгите brute est de type IV c'est-à-dire mésoporeux avec une boucle d'hystérèse au niveau du remplissage des micropores. Sa surface spécifique a été de  $96,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le volume des pores de  $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La méthode au bleu de méthylène a trouvé une surface spécifique de  $94,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

D'après les résultats, l'échantillon d'attapulгите brute a été essentiellement argileux c'est-à-dire que la granulométrie a été inférieure à  $2\mu\text{m}$  mais une présence de moins de 1% de limons très fins a été détectée.

Après une série de mesures avec le densitomètre Le Chatelier, l'analyse a donné une densité de  $2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

La détermination de la capacité d'échange cationique de la palygorskite brute avec une solution de cobaltihexamine 0,05N a été de 95 mEq/100 g de matière.

Les limites de liquidité ( $W_L (\%) = 139$ ) et de plasticité ( $W_P (\%) = 45,5$ ) ont permis de déterminer les indices de plasticité ( $I_P = 93,5$ ), de consistance relative ( $I_C = 1,39$ ) et d'activité ( $A_C = 0,94$ ). Ces résultats ont permis de conclure que l'attapulгите de Mbodiène est une argile normale, très plastique et de consistance dure.

La calcination à l'étuve à 1100°C pendant 2h dans un creuset en platine a permis de déterminer une proportion de matières minérales de 79,30% soit une perte au feu de 20,70%.

Un séjour à l'étuve de 10g de palygorskite à 105°C pendant 48 heures a montré une teneur en eau de 8,4%.

Pour la détermination de la masse volumique avant tassement (MV) et après tassement (MT), les résultats obtenus avec l'échantillon d'attapulгите brute pulvérisée ont été :  $MV = 0,642\text{g/ml}$  et  $MT = 0,746\text{g/ml}$ . Ce qui a permis d'obtenir l'indice de compressibilité (13,94%) et l'indice de Hausner (1,16). En se référant à la classification de Carr, l'échantillon d'attapulгите de Mbodiène brute pulvérisée au mortier a donné une bonne aptitude à l'écoulement.

Notre travail a eu par ailleurs pour objectif, d'étudier le rôle des amandes de mangue contre le stress oxydatif en explorant les propriétés antioxydantes *in vitro* et *ex vivo*. Les activités antioxydantes *in vitro* de onze variétés de mangues récoltées au Sénégal (Abricot, Amélie, Birane Diop, Bu Sew, Coagshall, Kengston, Pahiri, Palmer, R<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, Sandersha, Van Dyke) ont été étudiées par la méthode colorimétrique au DPPH\* selon le protocole décrit par Scherer *et al.* (2009). Les extraits méthanoliques des amandes de onze variétés de mangue ont présenté une inhibition de l'activité oxydante dans un intervalle de 94,5% à 96,8%. Les CI<sub>50</sub> des extraits méthanoliques des amandes de trois variétés de mangue (Bu Sew, Coagshall, Kengston) ont été respectivement 0,72 mg.ml<sup>-1</sup>, 0,44 mg/ml et 0,48 mg/ml<sup>-1</sup>. L'acide ascorbique, testé dans les mêmes conditions, a donné une CI<sub>50</sub> égale à 0,147 mg.ml<sup>-1</sup>.

Les corps gras obtenus par extraction hexanique de la variété *Amélie* ont donné différents indices. L'indice d'acide (8,5 mg KOH.g<sup>-1</sup>), l'indice d'iode (50mg d'iode.100g<sup>-1</sup>), l'indice de peroxydes (6mEq O<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>) et l'indice de saponification (170 mg KOH.g<sup>-1</sup>) trouvés ont montré les caractéristiques de l'huile de palme du Codex.

Le profil des acides a montré des proportions dominantes pour l'acide oléique (44,17%), l'acide stéarique (35,59%), l'acide palmitique (10,16%), donnant ainsi, une proportion d'acides gras insaturés de 51,26%.

La C.C.M. des extraits méthanoliques des amandes de mangue a mis en évidence la présence de flavonoïdes.

Les différences de compositions chimiques ainsi que les différents stades de maturité des mangues pourraient expliquer les teneurs différentes en flavonoïdes et, par conséquent, les  $CI_{50}$  (concentrations inhibitrices de 50% de l'activité oxydante) différentes.

L'essai *ex vivo* a été réalisé sur la variété *Amélie*. Le groupe 3 des souris traitées avec une solution d'extrait méthanolique d'amande de mangue, à la dose de 71,68 mg/ml soit 2,26 g/kg de poids corporel, a eu une cellularité de  $70.10^4$  cellules/ml, similaire à  $74.10^4$  cellules/ml du groupe 1 des souris témoin (gavées dans les mêmes conditions avec du sérum physiologique). Dans les groupes 4 et 5, les souris ont été traitées avec des doses de 71,68 mg/ml et 95 mg/ml (0,34 g/kg de poids corporel). L'induction de l'inflammation des voies aériennes par des injections nasales de LPS chez ces souris prétraitées a entraîné une réduction importante du nombre de cellules du liquide de lavage broncho-alvéolaire LBA. Le nombre de cellules par millilitres a été de  $171.10^4$  chez les souris du groupe 2 ayant reçues exclusivement du LPS alors qu'il a été respectivement de  $71.10^4$  cellules/ml et  $50.10^4$  cellules/ml pour les groupes 4 et 5.

Notre étude a confirmé une activité antioxydante intéressante des amandes de mangue par la méthode spectrophotométrique utilisant le 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH<sup>\*</sup>) ainsi que l'étude *ex vivo* qui a consisté en une induction d'une inflammation des voies aériennes suivie du comptage cellulaire du liquide de lavage broncho-alvéolaire. Ainsi, son utilisation en compléments alimentaires et également en dans les produits cosmétiques semble bien justifiée.

Les différents traitements effectués sur l'attapulгите dans le but d'essais de préformulation nous ont permis de voir que l'adjonction de zinc est tout à fait possible en vue d'une formulation de poudre orale antidiarrhéique. De plus, il a été noté que sa fixation semble se faire au détriment du silicium et l'étape d'homo-ionisation dans ce cas ne semble pas nécessaire mais plus efficace.

Concernant les essais de préformulation d'un masque de beauté avec l'amande de mangue, les propriétés purificatrices de l'attapulгите ainsi que sa capacité d'adsorption de matières grasses, combinées à l'innocuité et à l'activité antioxydante prouvées de l'amande de mangue, augurent d'un bon pouvoir régénérant surtout sur les peaux matures. De plus, le mélange a eu une bonne stabilité. Cependant, un test *in vitro* de l'activité antioxydante du mélange obtenu serait nécessaire.

Cette étude menée dans le but de valoriser nos ressources locales a donné des résultats encourageants d'abord quant à l'utilisation de l'attapulгите de Mbodiène en pharmacie, notamment en vue d'une poudre orale antidiarrhéique. L'attapulгите faisant l'objet de monographies dans la Pharmacopée Américaine, il serait par ailleurs, intéressant de vérifier la conformité des formes

commerciales existantes. De plus, les analyses devront être plus poussées dans le but de l'utiliser comme excipient dans les formes « comprimés » par exemple.

Par ailleurs, l'utilisation de l'attapulgite de Mbodiène en cosmétologie, donne de bonnes perspectives et l'association minéral-végétal est un domaine probant qui devrait être beaucoup plus exploré.

Enfin, cette association de produits locaux bon marché devrait nous permettre de déboucher sur des formulations, d'une part d'une poudre orale antidiarrhéique efficace et accessible et d'autre part à un masque de beauté régénérant et anti-âge qui contribuerait peut être à freiner ce fléau que constitue la pratique de dépigmentation artificielle de la peau.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

**Abdalla A.E.M., Darwish S.M., Ayad E.H.E., El-Hamahmy R.M.**

Egyptian mango by-product 1: Compositional quality of mango seed kernel.

*Food Chemistry*, 2007 a, 103, 1134–1140.

**Abdalla A.E.M., Darwish S.M., Ayad E.H.E., El-Hamahmy R.M.**

Egyptian mango by-product 2: Antioxidant and antimicrobial activities of extract and oil from mango seed kernel.

*Food Chemistry*, 2007 b, 103, 1141–1152.

**Aguzzi C., Cerezo P., Viseras C., Caramella C.**

Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations

*Applied Clay Science*, 2007, 36, 22–36.

**Ahmad S.F., Zoheir K.M.A., Abdel-Hamied H.E., Ashour A.E., Bakheet S.A. et al.**

Grape seed proanthocyanidin extract has potent anti-arthritis effects on collagen-induced arthritis by modifying the T cell balance.

*International immunopharmacology*, 2013, 17 (1): 79-87.

**Akai Y., Nakajima N., Ito Y., Matsui T., Iwasaki A., Arakawa Y.**

Green tea polyphenols reduce gastric epithelial cell proliferation and apoptosis stimulated by *Helicobacter pylori* infection.

*J. Clin. Biochem. Nutr.*, 2007, 40 : 108-115.

**Alam Md.N., Bristi N.J. et Rafiquzzaman Md.**

Review on *in vivo* and *in vitro* methods evaluation of antioxidant activity.

*Saudi Pharmaceutical Journal*, 2013, 21: 143-152.

**Al-Futaisi A., Al-Jamrah A., Al-Rawas A.**

Evaluation of the potential of using an omani attapugite as a sorbent in treatment of contaminated water.

Ninth International Water Technology Conference, September 2005, SharmEl-Sheikh, Egypt.

**Ali Md. R., Yong M.J., Gyawali R., Mosadikk A., Ryu Y.C., Kim Cho S.**

Mango (*Mangifera indica* L.) Peel Extracts Inhibit Proliferation of HeLa Human Cervical Carcinoma Cell via Induction of Apoptosis.

*J. Korean Soc. Appl. Biol Chem.*, 2012, 55: 397-405.

**Anter E., Chen K., Shapira O., Karas R.H. et Keaney J.F.**

Mitogen-Activated Protein Kinase Activates eNOS in Endothelial Cells by an Estrogen Receptor  $\alpha$ -Dependent Pathway in Response to Black Tea Polyphenols.

*Circ. Res.*, 2005, 96 (10): 1072–1078.

**Antum P.**

Sur une palygorskite d'Ana-Sira (Norvège du Sud).

*Norsk Geologisk Tidsskrift*, 1956, 36: 49-51.

**Aron P.M., Kennedy J.A.**

Flavan-3-ols: nature, occurrence and biological activity.

*Mol. Nutr. Food Res.*, 2008, 52: 79-104.

**Aronica C., Jeanneau E.**

Diffraction des rayons X. Techniques et études des structures cristallines. [En ligne]

<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>. Consulté le 05/07/2014.

**Association Française des Enseignants de Pharmacie Galénique**

Poudres et formes unitaires obtenues par division ou agglutination. In : Formes orales solides. Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1984, 371p.

**Attari A., Comel C., Murat M.**

Cinétique de migration de l'eau sous charge variable dans les systèmes plâtre-argile.

*Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, 1991, 24 : 369-379.

**Bagchi D., Swaroop A, Preuss H.G., Bagchi M.**

Free radical scavenging, antioxidant and cancer chemoprevention by grape seed proanthocyanidin:

*An overview, Mutat. Res.: Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, 2014,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2014.04.004>. Consulté le 31/05/2014.

**Bah F.**

Contribution à l'étude du stress oxydant et son impact sur la santé

Th. Pharm., Dakar: UCAD, 2012, 96: 130p.

**Bast A., Haenen G.R.M.M.**

Ten misconceptions about antioxidants.

*Trends in Pharmacological Sciences*, 2013, 8 (34): 430-437.

**Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.**

Computations from Nitrogen Isotherms. In: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.

*J. Am. Chem.Soc.*, 1951, 73: 373-380.

**Bataillard P., Michel J., Beaucaire C., Deschamps T., Krimissa M. et al.**

Guide technique « Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site».

*Capheine*, 2012, 137p.

**Belyagoubi N. B.**

Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien.

Th. Doctorat d'Université, Tlemcen: Abou Bekr Belkaid, 2011, 174p.

**Bensalem H., El Ouazzani A., Mouttaqi A.**

Caractérisation physico-chimique des argiles fibreuses de « Souk el Arbaa » du Gharb, Maroc.

*Afrique Science*, 2011, 07 (1): 38-46.

**Bezzar A.**

Etude de la diffusion et de l'adsorption de contaminants dans les sols fins : application aux sites de décharges de la Région de Tlemcen.

Th. Doctorat d'Université, Tlemcen: Abou Bekr Belkaid, 2009, 234p.

**Bibie A., N'guessan B.B., Yapo A.F., N'guessan J.D. et Djamani A.J.**

Activités antioxydantes de dix plantes médicinales de la pharmacopée ivoirienne.

*Sciences & Nature.*, 2011, 8(1) : 1 - 11.

**Biodis**

Complexe d'altération/ Les argiles. In: Pédologie/ Sols et propriétés des sols.

<http://www.vdsciences.com/pages/sciences-agronomiques-de-base/pedologie-sols-et-proprietes-des-sols/pedologie-7.html> Consulté le 20/06/2014.

**Bizi M., Tranchant J.F.**

Talc, texture et application en cosmétique.

*Géosciences*, 2007, 5 : 11.

**Bonnefont-Rousselot D.**

Stress oxydant et vieillissement.

*Spectra Biologie*, 2007, 157, 23-27.

**Bouayed J., Rammal H., Younos C., Dicko A. et Soulimani R.**

Caractérisation et bioévaluation des polyphénols : nouveaux domaines d'application en santé et nutrition.

*Phytothérapie.*, 2008, 6 : 71-74.

**Bouaziz M., Sayadi S.**

Isolation and evaluation of antioxydants from leaves of a Tunisian cultivar olive tree.

*Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2005, 107, 497-504.

**Boudchicha M.R.**

Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite.

Th. Doctorat d'Université, Batna : El hadj Lakhder, 2010, 155p.

**Boudriche L., Calvet R., Hamdib B., Balard H.**

Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment.

*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 399: 1-10.

**Bougandoura N., Bendimerad N.**

Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de *Satureja calamintha ssp. Nepeta* (L.) Briq. [En ligne].

*Nature & Technologie.*, 2013, 9: 14-19.

**Bouras O.**

Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.

Th. Doctorat d'Université, Limoges: Université Limoges, 2003, 2, 162p.

**Bradley W.F.**

The structural scheme of attapulgite.

*Amer. Min.*, 1940, 25: 405-410.

**Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E.**

Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.

*J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60: 309-319.

**Bruneton J.**

Eléments de phytochimie et de pharmacognosie.

Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1987, 585p.

**Bulletin Service des Nouvelles du Marché (MNS)**

Mangue. [En ligne]

International Trade Centre, Suisse, 2011, 24p.

[www.intracen.org/uploadedFiles/.../Mangoe%20report%20.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/.../Mangoe%20report%20.pdf). Consulté le 12/09/2014

**Burckhardt I.C., Gozal D., Dayyat E., Cheng Y., Li R.C. et al.**

Green tea catechin polyphenols attenuate behavioral and oxidative responses to intermittent hypoxia.

*Am J Respir Crit Care Med.*, 2008, 177(10):1135-1141.

**Caillère S., Henin S. et Rautureau M.**

Minéralogie des argiles. Structure et propriétés physico-chimiques.  
Paris, Masson, 1982, 182p.

**Calvet R.**

Phénomènes physico-chimiques aux interfaces dans le sol. (Constitution et structure, phénomènes d'interface). In : Le Sol : propriétés et fonctions. [En ligne]

La France agricole, Paris, 2003, 456p. (Références scientifiques).

<http://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/le-sol-proprietes-et-fonctions-volume-1-9782855570822>.

Consulté le 12/09/2014.

**Cao E., Bryant R., Williams D.J.A.**

An electron-microscopic study of Na- attapulgite particles.

*Colloid. Polym. Sci.*, 1998, 276: 842-846.

**Carocho M., Ferreira I.C.F.R.**

A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives.

*Food and Chemical Toxicology*, 2013; 51: 15–25.

**Carretero M.I.**

Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review.

*Applied Clay Science*, 2002, 21:155-163.

**Chang S.H., Ryan M.E., Gupta R.K.**

The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions.

*Rheol Acta*, 1993, 32: 263-269.

**Chebil L.**

Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia* : études cinétique, structurale et conformationnelle.

Th. Doctorat d'Institut, Nancy: I.N.P.L, 2006, 229p.

**Chen D., Ping Dou Q.**

Tea Polyphenols and Their Roles in Cancer Prevention and Chemotherapy.

*Int. J. Mol. Sci.*, 2008, 9: 1196-1206.

**Chen H.J., Cui Q., Tang Y., Chen X.J., Yao H.Q.**

Attapulgite based LiCl composite adsorbents for cooling and air conditioning applications.

*Applied Thermal Engineering*, 2008, 28: 2187–2193.

**Chen L., Xiangping T. et Baohua M.**

Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperatures on the sorption of Eu III on attapulgite-iron magnetic composites.

*J Radioanal Nucl Chem.*, 2013, 298: 1127-1135.

**Chi Y., Chen Y., Liu X., Guo Z., Xiao J. et al.**

Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) onto attapulgite

*J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, 295: 1589-1596.

**Ciesielski H., Sterckeman T.**

Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions.

*Agronomie*, 1997, 17: 1-7.

**Cowan M.M.**

Plant Products as Antimicrobial Agents.

*Clin. Microbiol Re.*, 1999, 12 (4): 564- 582.

**Curtay J.P. et Robin J.M.**

Intérêt des complexes antioxydants. [En ligne]

Centre d'étude et de développement de la Nutrithérapie, 2000, 4p.

<http://www.biotech-ecolo.net/antioxydants.html>. Consulté le 10/07/2013.

**Da Nobrega G.A.S., Navarro M.V.M., De Lima e Moura T.A., Soares D., Costa J.A.F. et al.**

Classification of Pharmaceutical Solid Excipients Using Self-Organizing Maps.

Yin H. *et al.* (Eds.): IDEAL, LNCS, 2012, 7435: 707–716.

**Da Silva M.L.G., Fortes A.C., Oliveira M.E.R., De Freitas R.M., Da Silva Filho E. C. et al.**

Palygorskite organophilic for dermopharmaceutical application.

*J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115:2287–2294.

**Dabeuf F., Frossard N.**

Performing Bronchoalveolar Lavage in the Mouse.

*Curr. Protoc. Mouse Biol.*, 2012, 2:167-175.

**Dawidowicz A . L., Wianowska D., Malgorzata O.**

On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH method (Problems in estimation of antioxidant activity).

*Food Chemistry*, 2012, 131: 1037–1043.

**De Laroussilhe F.**

Le Manguier. Techniques agricoles et Productions tropicales.

Maisonneuve et Larose, Paris, 1980, 312p.

**Defraigne O., Pincemail J.**

Stress oxydant et antioxydants : mythes et réalités

*Rev Med Liege*, 2007, 62: 4, 1-10.

**Des Ylouses D.L., Deloncle R., Dubois P.**

Les minéraux en pharmacie. In: Géosciences et santé.

*Géosciences*, 2007, 5 : 6-19.

**Diatta T.**

Contribution à l'étude de la qualité des corps gras alimentaires commercialisés au Sénégal : les huiles végétales.

Th. Pharm., Dakar: U.C.A.D., 1998, 84p.

**Diaw P.I.**

Etude *in vitro* des propriétés antioxydantes et antifalciformantes d'un extrait de racines de *Terminalia avicennioïdes* (Combretaceae).

Th. Pharm., Dakar: U.C.A.D., 2014, 120, 90p.

**Dieng M.**

Etude chimique et pharmacologique des feuilles et inflorescences mâles de *Borassus aethiopum*, Mart. (Arécacées).

Th. Doctorat d'Université, Dakar : U.C.A.D., 2013, 184p.

**Diongue P.B.**

Etude des propriétés physiques et chimiques de l'attapulgite de Mbodiène (Petite Côte, Sénégal).

Mém., I.S.T, Dakar, 2002, 117, 73p.

**Diop M. B., Kane A. D., Sarr A. D., Ndiaye A. A., Gomina M. et al.**

Valorisation des rejets de traitement d'attapulgite de Allou Kagne en boue de forage : caractérisation et étude expérimentale.

*J. Soc. Ouest Afr. Chim.*, 2006, 21, 19-27.

**Diop M.B., Molez L., Bouguerra A., Diouf A.N., Grutzeck M.W.**

Manufacturing brick from attapulgite clay at low temperature by geopolymerization.

*Arab. J. Sci. Eng.*, 2014, 39; 4351- 4361.

**Drucker M.M., Goldhar J., Ogra P.L., Neter E.**

The effect of Attapulgite and Charcoal on Enterotoxigenicity of *Vibrio cholera* and *Escherichia coli* in Rabbits

*Infection* 5, 1977, 4, 211-213.

**Du W., Liu X., Tan L.**

Effect of contact time, pH, humic acid and temperature on the sorption of radionuclide Am (III) onto attapulgite.

*J. Radioanal Nucl. Chem.*, 2012, 292: 1173-1179.

**Dubois J.**

La Peau, de la santé à la beauté. Notions de dermatologie et de dermocosmétique.

Privat, Toulouse, 2007, 204p

**Dupont H.L., Ericsson C.D., Dupont M.W., Alexandro C.L., Mathewson J.J.**

A Randomised, Open-Label Comparison of Nonprescription Loperamide and Attapulgite in the Symptomatic Treatment of Acute Diarrhea.

*The American Journal of Medicine.*, 1990, 88 (6A), 20-23.

**Dupont C., Moreno J.L., Barau E., Bargaoui K., Thiane E. et al.**

Effect of Diosmectite on Intestinal Permeability Changes in Acute Diarrhea: A Double-Blind Placebo-Controlled Trial.

*J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.*, 1992, 4 (1) :413-420.

**Errais E.**

Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques.

Th . Doctorat d'Université, Strasbourg: Université Strasbourg, 2007, 37-99.

**Falayi T., Ntuli F.**

Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgite.

*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 1285–1292.

**Fontaine O.**

Nouvelles recommandations de l'OMS pour la prise en charge clinique de la diarrhée. La nouvelle formule de sels de réhydratation par voie orale et l'administration de zinc.

*Paediatrica*, 2008, 5 (19), 25-27.

**Foti M.C., Daquino C., Geraci C.**

Electron -Transfer Reaction of Cinnamic Acids and Their Methyl Esters with the DPPH Radical in Alcoholic Solutions.

*J. Org. Chem.*, 2004, 69, 2309-2314.

**Fortin D., Lo M., Maynard G.**

Plantes médicinales du Sahel.

Enda, Dakar, 2000, p183.

**Frisni-Srasra N., Srasra E.**

Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties.

*Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008a, 1 (44): 43-49.

**Frisni-Srasra N., Srasra E.**

Determination of acid-base properties of HCl acid activated palygorskite by potentiometric titration.

*Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008b, 5 (44): 401-409.

**Frisni-Srasra N., Kriaa A., Srasra E.**

Acid-base properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium.

*Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, 7 (43): 795-802.

**Fujito T.**

Magnetic interaction in solvent free DPPH and DPPH solvent complexes.

*Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1981, 54: 3110-3116.

**Galan E.**

Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays

*Clay Minerals*.1996, 31: 443-453.

**Garcia B., Coelho J., Costa M., Pinto J., Paiva-Martins F.**

A simple method for the determination of bioactive antioxidants in virgin olive oils.

*J. Sci. Food Agric.*, 2013, 93: 1727-1732.

**Gelo-Pujic M., Desmurs J.R., Delaire S., Adao A. et Tawil D.**

Synthesis of new antioxidant conjugates and their *in vitro* hydrolysis with *Stratum corneum* enzymes.

*International Journal of Cosmetic Science.*, 2008, 30: 195-204.

**Ghafoor K., Al-Juhaimi F., Cho Y.H.**

Effects of grape (*Vitis labrusca* B.) peel and seed extracts on phenolics antioxidants and anthocyanins in grape juice.

*Pak. J. Bot.*, 2011, 43 (3): 1581-1586.

**Golden D.C., Dixon J.B., Shadfan H., Kippenberger L.A.**

Palygorskite and sepiolite alteration to smectite under alkaline conditions.

*Clays and Clay Minerals*, 1985, I (33): 44-50.

**Gomez-Garcia R., Cg- Avila G.M., Aguilar C.N.**

Enzyme-assisted extraction of antioxidative phenolics from grape (*Vitis vinifera* L.) residues. *3Biotech.*, 2012, 2 (4): 297-300.

**Grotewold E.**

The Science of flavonoids.

Grotewold E., Ohio, 2006, 274p

<http://files.rushim.ru/books/mechanizms/the-science-of-flavonoids.pdf>

**Guedj F., Sebric C., Rivals I., Ledru A., Paly E. et al.**

Green Tea Polyphenols Rescue of Brain Defects Induced by Overexpression of DYRK1A.

*PLoS ONE.*, 2009, 4(2): 4606.

**Guggenheim S., Krekeler M.P.S.**

The Structures and Microtextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals. In : Developments in Palygorskite-Sepiolite Research.

*Developments in Clay Science*, 2011, 3, 1-30.

**Hadi J.**

Influence de la cristallographie des argiles sur le potentiel redox de leur fer structural.

Th. Doctorat d'Université, Grenoble : Université Grenoble, 2012, 9-37.

**Hassan M.S.**

Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz.

Th. Doctorat d'Institut, Nancy: INPL, 2005, 176p.

**Haydn M. H., Huitang Z.**

Palygorskite and Sepiolite (Hormites).

*Clays*, 2005, 400-405.

**Hu T., Tan L.**

Modifying attapulgite clay by ammonium citrate tribasic for the removal of radionuclide Th(IV) from aqueous solution.

*J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, 292: 819-827.

**Huang D., Ou B. et Prior R.L.**

The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays.

*J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53: 1841-1856.

**Huang J., Liu Y., Wang X.**

Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay.

*Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 382–387.

**Juanhua H., Yuanfa L., Yue L. et Xingguo W.**

Effect of Attapulgite Pore Size Distribution on Soybean Oil Bleaching.

*J. Amer. Oil Chem Soc.*, 2007, 84: 687-692.

**Karleskind A., Wolff J.P.**

Manuel des corps gras.

Technique et documentation Lavoisier, Paris, 1992, 529p.

**Karou D., Dicko M.H., Simporé J., Yameogo S., Sanon S. et Traore A.S.**

Activités antioxydantes et antibactériennes des polyphénols extraits de plantes médicinales de la Pharmacopée traditionnelle du Burkina Faso.

Communication lors Rencontre : Maîtrise des Procédés en vue d'améliorer la qualité et la sécurité des aliments. Utilisation des OGM. Analyse des risques en agroalimentaire, Ouagadougou, 8-11 Novembre 2005.

**Laguerre M., Lopez-Giraldo L.J., Lecomte J., Pina M. et Villeneuve P.**

Outils d'évaluation de la capacité antioxydante.

*OCL*, 2007, 5(14): 278-292.

**Lahav N., Ehrlich S.**

The Influence of Bentonite and Attapulgite on the Aggregation of Microorganisms and Organic Matter.

*Hydrobiologia*, 1962, XX, 1, 110-113.

**Langlois Y.**

Les argiles, genèse et utilisations. (2005).

[http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences\\_Terre/Argiles/Argiles2.html](http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles2.html) Consulté le 20/06/2014.

**Legesse M.B., Emire S.A.**

Functional and physicochemical properties of mango seed kernels and wheat flour and their blends for biscuit production

*Afr. J. Food Sci. Technol.*, 2012, 3 (9), 193-203.

**Leprun J.C., Roy-Noel J.**

Minéralogie des argiles et répartition des nids épigés de deux espèces de genre *Macrotermes* au Sénégal Occidental (Presqu'île du Cap-Vert).

*Insectes Sociaux*, Paris, 1976, 4 (23) : 535-547.

**Ley J.P.**

Phenolic acid amides of phenolic benzylamines against UVA-induced oxidative stress in skin.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2001, 23: 35-48.

**Liu Y., Huang J., Wang X.**

Adsorption Isotherms for Bleaching Soybean Oil with Activated Attapulgite.

*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, 85: 979-984.

**Lokanatha S., Bhattacharjee S.**

Electrical properties of attapulgite.

*Journal of materials science letters*, 1984a, 3: 299-302.

**Lokanatha S., Mathur B.K., Samantaray B.K., Bhattacharjee S.**

Dehydration and phase transformation in attapulgite (palygorskite)-an R.D.F.study.

*Journal of materials science letters*, 1984b, 3: 1105-1108.

**Lopez-Alarcona C., Denicolab A.**

Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A review on chemical and cellular-based assays.

*Analytica Chimica Acta*, 2013, 763: 1-10.

**Lopez-Galindo A., Viseras C., Cerezo P.**

Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products.

*Applied Clay Science*, 2007, 36:51-63.

**Mahraoui L., Heyman M., Plique O., Droy-Lefaix M.T., Desjeux J.F.**

Apical effect of diosmectite on damage to the intestinal baffle induced by basal tumour necrosis factor- $\alpha$ .

*Gut*, 1997; 40: 339-343.

**Markosyan A., Mccluskey J.J. and Wahl T.I.**

Consumer Response to Information about a Functional Food product : Apples enriched with Antioxydants.

*Canadian Journal of Agricultural Economics*, 2009, 57: 325-341.

**Mbaye A.**

Caractérisations minéralogiques et physico-chimiques d'argiles naturelles du Sénégal. Silanisation et utilisation dans le piégeage des métaux lourds.

Th. Doctorat, Dakar: U.C.A.D., 2013, 1, 189p.

**Mbaye B.K., Alouemine S.O., Lô B.B. et Bassène E.**

Etude physico-chimique des huiles consommées en Mauritanie.

*Science Lib*, 2011, 120101 (4) : 1-9.

**Mbaye N.**

Inventaire et caractérisation des champignons phytopathogènes responsables de maladies post-récolte des mangues (*Mangifera indica* L.) produites dans la zone des Niayes du Sénégal : cas des variétés Kent et Keitt, destinées à l'exportation.

Th. Doctorat d'Université, Dakar: U.C.A.D., 2006, 2-22.

**Mc Cord J.M.**

The Evolution of free Radicals and Oxidative Stress.

*Am. J. Med.*, 2000; 108: 652-659.

**Menvielle-Bourg J.F.**

La superoxyde dismutase, puissant antioxydant naturel, désormais disponible par voie orale

*Phytothérapie*, 2005, 3: 118-121.

**Meziti A.**

Activité antioxydante des extraits des graines de *Nigella sativa* L. Étude in vitro et in vivo.

Mem. Master, Batna : El-haj Lakhdar, 2009, 105p.

**Mifsud A., Rautureau M., Fornes V.**

Etude de l'eau dans la palygorskite à l'aide des analyses thermiques.

*Clay Minerals*, 1978, 13: 367-375.

**Mihranyan A., Ferraz N., Strømme M.**

Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics.

*Progress in Materials Science*, 2012, 57: 875–910.

**Ming H.**

Bioavailability of Flavonoids and Polyphenols: Call to Arms

*Mol. Pharm.*, 2007, 4 (6): 803–806.

**Mishra K., Ojha H. et Chaudhury N.K.**

Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay:

A critical review and results.

*Food Chemistry*, 2012, 130: 1036–1043.

**Morelle – Lauzanne E.**

L'alimentation, le stress oxydatif : sources de lipoperoxydation, comment s'en protéger.

*Phytothérapie*, 2006, 5: 234 – 240.

**Morganti P., Bruno C., Guarneri F., Cardillo A., Del Ciotto P. et Valenzano F.**

Role of topical and nutritional supplement to modify the oxidative stress.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2002, 24: 331-339.

**Moure A., Cruz J.M., Franco D., Dominguez J.M., Sineiro J. et al.**

Natural antioxidants from residual sources.

*Food Chemistry*, 2001, 72: 145-171.

**Mouzouvi C.R.**

Utilisation du kaolin du Mali comme excipient pour pommade: étude comparative avec le kaolin officinal.

Mém. Master, Dakar: U.C.A.D., 2013, 65p.

**Mutua J.K., Imathiu S., Owino W.**

Nutritional characteristics of kernel and peel from some selected mango varieties. Innovative agricultural sciences, technologies and global networking for sustainable food production and security (sub-theme VI), JKUAT, Conference 12-14 November, Nairobi, 2014, 800-805.

**Ndiaye O.**

Etude de l'activité antioxydante de deux Anacardiaceae (*Mangifera indica* Linn et *Sclerocarya birrea* (A. Rich) Host) et de deux Euphorbiaceae (*Jatropha curcas* et *Jatropha gossypifolia* Linn) de la flore sénégalaise.

Th. Pharm., Dakar: U.C.A.D., 2014, 54, 79p.

**Nesaretnam K., Hoon Koon T., Selvaduray K.R., Bruno R.S. et Ho E.**

Modulation of cell growth and apoptosis response in human prostate cancer cells supplemented tocotrienols.

*Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, 110: 23-31.

**Neumann B.S., Sansom K.G.**

The formation of stable sols from laponite, a synthetic hectorite-like clay.

*Clay Minerals*, 1970, 8: 389-405.

**Nielsen N.O., Simonsen P.E., Kaestel P., Krarup H., Magnussen P. et al.**

Micronutrient status indicators in individuals single- or double- infected with HIV and *Wuchereria bancrofti* before and after DEC treatment.

*Tropical Medicine and International Health*, 2009, 1 (14), 44-53.

**Niki E.**

Assessment of Antioxidant Capacity *in vitro* and *in vivo*.

*Free Radical Biology & Medicine*, 2010, 49: 503–515.

**Nkhili E.**

Polyphénols de l'Alimentation : Extraction, Interactions avec les ions du Fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant.

Th. Doctorat d'Universités, Marrakech: Semlalia, Montpellier: Avignon, 2009, 378p.

**Nohynek G.J., Antignac E., Re T., Toutain H.**

Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients.

*Toxicology and Applied Pharmacology*, 2010, 243: 239–259.

**Norshazila S., Syed Z.I., Mustapha S.K., Aisyah M.R. et Kamarul R.K.**

Antioxidant Levels and Activities of Selected Seeds of Malaysian Tropical Fruits.

*Mal. J. Nutr.*, 2010, 16 (1): 149–159.

**Numan A., Weaver C.E.**

Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgate) and sepiolite.

*Clays and Clay Minerals*, 1969, 17: 169-178.

**Nyiramafaranga M.C.**

Effets d'un traitement chimique par des « fines d'attapulgate calcinées » sur l'évolution physico-chimique et microbiologique de la litière de coque d'arachide et les performances de croissance du poulet de chair.

Th. Med.Vet., Dakar: U.C.A.D., 2012, 23, 109p.

**Paumier S.**

Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites.

Th. Doctorat, Poitiers: ESIP, 2006, 250p.

**Park M.K., Park J.S., Cho M.L., Oh H.J., Heo Y.J. et al.**

Grape seed proanthocyanidin extract (GSPE) differentially regulates Foxp3<sup>+</sup> regulatory and IL-17<sup>+</sup> pathogenic T cell in autoimmune arthritis

*Immunology letters*, 2011, 35 (1): 50-58.

**Pharmacopée Européenne (PE)**

Monographies: caractérisation des solides cristallins et partiellement cristallins par diffraction X sur poudres, 361-366 ; finesse des poudres, 366 ; aptitude à l'écoulement des poudres, 369-372 ; masse volumique vrac et masse volumique après tassement, 367-369 ; aluminium (silicate d') et de magnésium, 1639-1640 ; kaolin lourd, 2759 ; talc, 3601.

Pharmacopée Européenne de Convention, 8<sup>e</sup> éd., Strasbourg, 2009.

**Pietta P.G.**

Flavonoids as Antioxydants.

*J. Nat. Prod.*, 2000, 63: 1035-1042.

**Pillai S., Oresajo C., Hayward J.**

Ultraviolet radiation and skin aging: roles of reactive oxygen species, inflammation and protease activation, and strategies for prevention of inflammation-induced matrix degradation-a review.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2005, 27, 17-34.

**Popovici C., Saykova I., Tylkowski B.**

Evaluation de l'activité antioxydante des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH.

*Revue de génie industriel*, 2009, 4: 25-39.

**Pousset J. L.**

Plantes médicinales d'Afrique. Comment les reconnaître et les utiliser?

Edisud, Aix en provence, 2004, 169-170.

**Rautureau M., Caillère S., Hénin S.**

Les argiles.

Septima, 2<sup>e</sup> éd., Paris, 2004, 100p.

**Robertson R.H.S.**

Some notes on attapulgitite. [En ligne]

[www.minersoc.org/pages/Archive-CM/.../0-4-125.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/.../0-4-125.pdf) .Consulté le 14/09/2014.

**Rodrigues L.A.S., Figueiras A., Veiga F., Freitas R.M., Nunes L.C.C. et al.**

The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review

*Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 103, 642-651.

**Rotenberg B.**

Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles.

Th. Doctorat d'Université, Paris : Université Pierre et Marie Curie, 2007, 255p.

**Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Alvarez A., Santaren J., Esteban-Cubillo A.**

Advanced Materials and New Applications of Sepiolite and Palygorskite. In : Developments in Palygorskite-Sepiolite Research.

*Developments in Clay Science*, 2011, 3, 393-452.

**Rukmini C., Vijayaraghavan M.**

Nutritional and toxicology evaluation of mango kernel seed.

*JAACS*, 1984, 4, 61, 789-792.

**Saleh M.A., Clark S., Woodard B., Deolu-Sobogun S.A.**

Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Essential Oils.

*Ethnicity Disease.*, 2010, 20.

**Sambou B.**

Evaluation de l'efficacité biologique de trois spécialités agro-pharmaceutiques pour la lutte contre les mouches des fruits dans la zone de Keur Mbir Ndao, Région de Thiès au Sénégal.

Mém., Master, Dakar: U.C.A.D., 2010, 4-8.

**Santel T., Pflug G., Hemdan N.Y.A., Schäfer A., Hollenbach M. et al.**

Curcumin Inhibits Glyoxalase 1-A Possible Link to Its Anti-Inflammatory and Anti-Tumor Activity.

*PLoS ONE*, 2008, 3 (10): 1-10.

**Sar Sarr F.B.**

Modulation par des actifs biologiques de la réactivité trachéale et de la cellularité broncho-alvéolaire dans des conditions physiologiques et physiopathologiques.

Th. Doctorat d'Université, Dakar : U.C.A.D., 2012, 15, 164p.

**Scherer R., Godoy H.T.**

Antioxydant activity index (AAI) by the 2,2 -diphenyl-1- picrylhydrazyl method.

*Food Chemistry*, 2009, 112: 654-658.

**Schlachterman A., Valle F., Wall K.M., Azios N.G., Castillo L. et al.**

Combined Resveratrol, Quercetin, and Catechin Treatment Reduces Breast Tumor Growth in a Nude Mouse Model.

*Translational Oncology*, 2008, 1 (1): 19-27.

**Schön C.**

Classification géotechnique des sols basée sur la classification U.S.C.S. (Unified Soil Classification System (U.S.A.)).

*Bull. Liaison Lab. Routiers Ponts Chaussées*, 1965, 16, 5-16.

**Schweikert K., Gafner F. et Dell'acqua G.**

A bioactive complex to protect proteins from UV-induced oxidation in human epidermis.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2009, 1-6.

**Sergent O., Griffon B., Cillard P. et Cillard J.**

Alcool et stress oxydatif.

*Pathol. Biol.*, 2001, 49: 689-695.

**Servili M., Montedoro G.**

Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality.

*Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, 104: 602-613.

**Sharma O.P., Bhat T.K.**

DPPH antioxidant assay revisited.

*Food Chemistry*, 2009, 113: 1202–1205.

**Silva A.R., Menezes P.F.C., Martinello T., Novakovich C.F.L., Praes C.E.O. et al.**

Antioxidant kinetics of plant-derived substances and extracts.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2009, 1-8.

**Solis -Fuentes J.A., Duran-de-Bazua M.C.**

Mango seed uses: thermal behaviour of mango seed almond fat and its mixtures with cocoa butter.

*Bioresource Technology*, 2004, 92, 71–78.

**Song X., Wang Y., Cai J., Lu S., Chen Y.**

Interaction of U (VI) with Na-attapulgitite in the presence and absence of humic acid as a function of pH, ionic strength and temperature.

*J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, 295: 685-695.

**Thioune O., Ndiaye N., Ndiaye A., Fall A. B. K., Diarra M. et al.**

Contribution à l'étude des caractéristiques physico-chimiques du Kew (kaolin du Mali) en vue de son utilisation comme excipient.

*ScienceLib*, 2012, 121004 (4) : 1-9.

**Traore A.**

Evolution physico-chimique et physiologique en cours de maturation et après séchage des fruits de deux variétés (Amélie et Kent) de *Mangifera indica* L. (Anacardiaceae).

Mém. D.E.A., Dakar: U.C.A.D., 1996, 1-18.

**United States Departement of Agriculture.**

Technical Evaluation Report Compiled by the Technical Services Branch for the USDA National Organic Program. 2010, 1-10.

**Udompataikul M., Spiriroj P., Palungwachira P.**

An oral nutraceutical containing antioxydants, minerals and glycosaminoglycans improves skin roughness and fine wrinkles.

*International Journal of Cosmetic Science*, 2009, 31, 427-435.

**United States Pharmacopoeia (USP)**

Monographs: Activated attapulgitite, 1958; Colloidal activated attapulgitite, 1959.

United States Pharmacopoeial Convention, Rockville, MD, 2011, USP34-NF29.

**Valko A., Rhodes C.J., Moncola J., Izakovic A., Mazur M.**

Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer

*Chimico-biological Interactions*, 2006, 160: 1- 40.

**Visceras C., Lopez-Galindo A.**

Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some préformulations studies.

*Applied Clay Science*, 1999, 14:69-82.

**Visceras C., Aguzzi C., Cerezo P., Lopez-Galindo A.**

Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products.

*Applied Clay Science*, 2007, 36:37-50.

**Wang F., Wang H., Zheng K., Chen L., Zhang X., Tian X.**

Isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of poly (butylene terephthalate)/ attapulgite nanocomposites.

*Colloid. Polym. Sci.*, 2013, 1-21.

**World Health Organisation. International Agency for Research on Cancer (I.A.R.C.).**

Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils.

Monographs., 1997, 68: 41-307.

**Xavier K.C.M., Santos M.D.F., Santos M.D.F., Luz A.B., Brasileiro L.L. et al.**

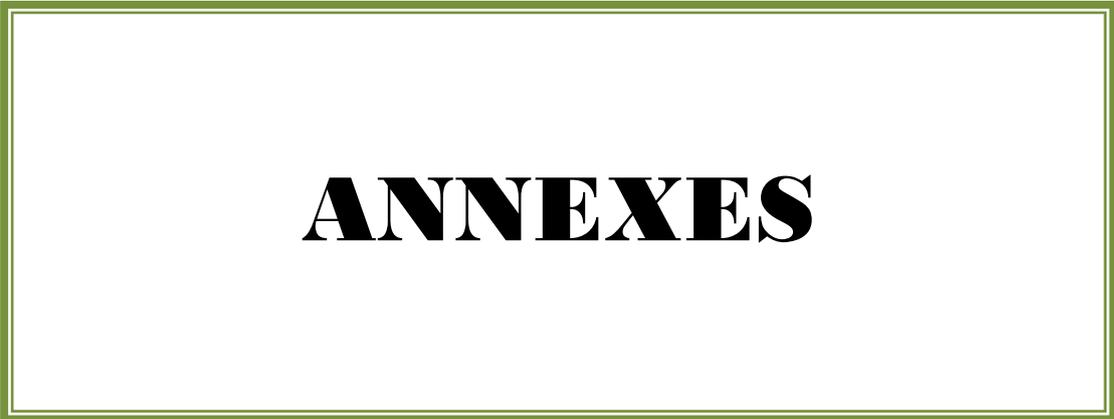
Thermal activation of palygorskite at differents temperatures.

*Materials Science Forum*, 2014, (775-776): 47-51.

**Ye B., Li Y., Qiu F., Sun C., Zhao Z. et al.**

Production of biodiesel from soybean oil catalysed by attapulgite loaded with  $C_4H_5O_6NaK$  catalyst.

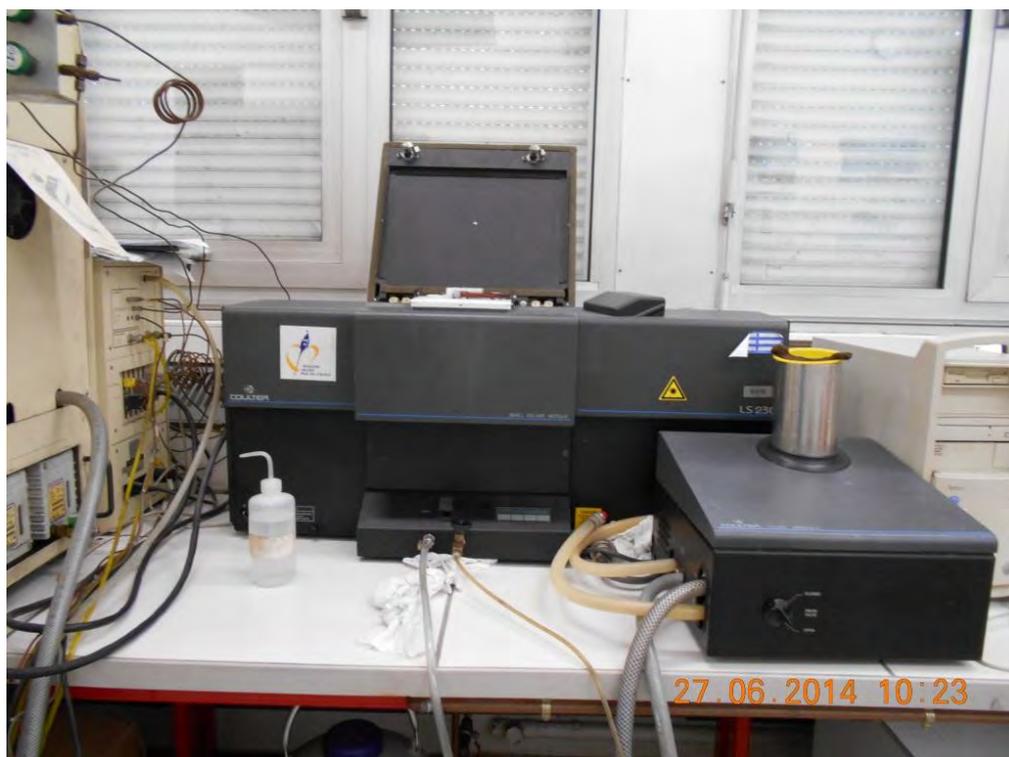
*Korean J. Chem. Eng.*, 2013, 30 (7): 1395-1402.



**ANNEXES**



**Photo 1** : Appareil ASAP 2010 pour la détermination des isothermes d'adsorption (Source : Auteur)



**Photo 2** : Granulomètre COULTER au laser (Source : Auteur)



**Photo 3** : Granulomètre BIOBLOCK par tamisage (Source : Auteur)



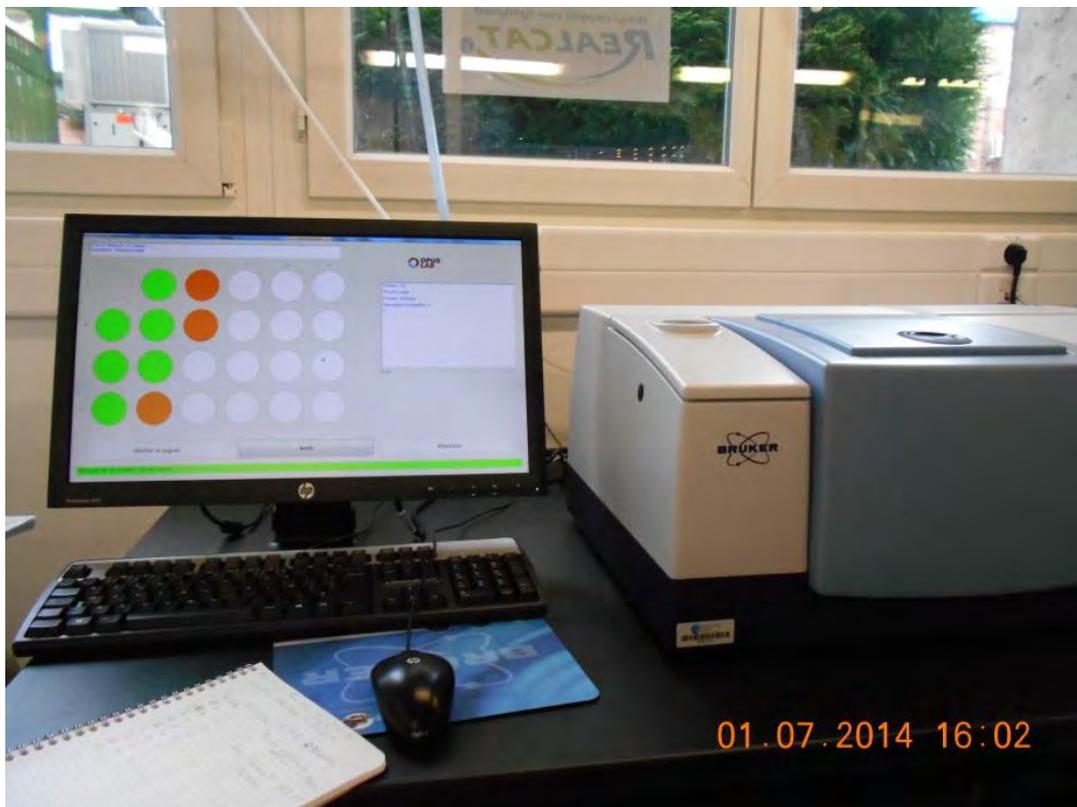
**Photo 4 :** Test d'humidité relative (Source : Auteur)



**Photo 5 :** Spectromètre à fluorescence X type BRUKER S2 RANGER (Source : Auteur)



**Photo 6** : Pastilles d'échantillons pour l'analyse au spectromètre à fluorescence X (Source : Auteur)



**Photo 7** : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier type BRUKER (Source : Auteur)



**Photo 8** : Diffractomètre à Rayons X (Source : Auteur)



**Photo 9** : Microscope électronique en transmission  
(Source : Centre Commun de Microscopie de Lille)



**Photo 10** : Microscope électronique à balayage (Source : Centre Commun de Microscopie de Lille)



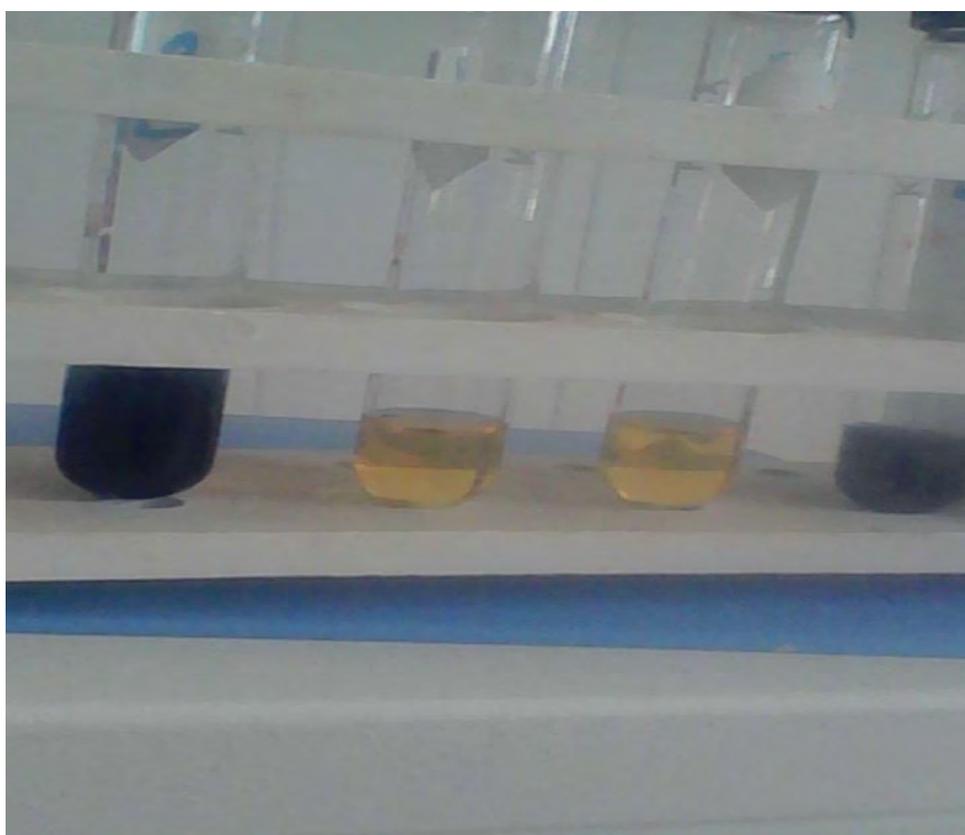
**Photo 11** : Granulateur à billes (Source : Auteur)



**Photo 12** : Test au bleu de méthylène (Source : Auteur)



**Photo 13** : Test de la limite de liquidité avec l'Appareil de Casagrande (Source : Auteur)



**Photo 14** : Test *in vitro* de l'évaluation de l'activité antioxydante avec le réactif au 2,2 diphényl-1 picryl hydrazyl DPPH•



**Photo 15** : Gavage des souris lors du test *ex vivo* d'évaluation de l'activité antioxydante de *Mangifera indica*

## **Titre de la thèse : CARACTERISATIONS DE L'ATTAPULGITE DE MBODIENE EN VUE D'ESSAIS DE PREFORMULATIONS PHARMACEUTIQUES AVEC L'AMANDE DE MANGUE ET LE SULFATE DE ZINC**

**Résumé:** Notre étude a porté sur l'attapulгите encore appelée palygorskite, une argile fibreuse, de la localité de Mbodiène située au Sud de Dakar (Sénégal), en vue d'essais de préformulations pharmaceutiques. Les caractérisations minéralogique et physicochimique ont montré que notre palygorskite a été pure à 82%, le reste étant constitué d'ankérites (cubes de carbonates de fer et de calcium) et de quartz. Les composants majoritaires ont été représentés par la silice (46,7%), l'alumine (4,74%), l'oxyde de fer (3,67%), l'oxyde calcium (8,2%) et l'oxyde de magnésium (9,16%). La surface spécifique de notre palygorskite a été de  $96,22\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et sa densité de  $2,3\text{g}.\text{cm}^{-3}$ . La détermination de la masse volumique avant tassement ( $0,642\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ) et celle de la masse volumique après tassement ( $0,746\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ) a permis de calculer l'indice de compressibilité (IC) (13,94%) et l'indice de Haussner (IH) (1,16). En se référant à la Classification de Carr, notre échantillon a présenté une bonne aptitude à l'écoulement. Enfin, selon les limites de liquidité et de plasticité, l'échantillon d'attapulгите a été une argile d'activité normale, très plastique et de consistance dure. Toujours, dans le but de valoriser nos ressources locales, l'amande de mangue a été étudiée. La détermination des indices de matière grasse et le profil des acides gras, et l'évaluation des activités antioxydantes *in vitro* et *ex vivo* ont été développées. Un essai de mélange binaire attapulгите – amande de mangue a été effectué en vue d'une préformulation d'un masque de beauté. Les résultats concernant la stabilité du mélange au bout d'un mois ont été satisfaisants. Un autre essai de mélange attapulгите-sulfate de zinc a été fait en vue d'une préformulation de poudre orale antidiarrhéique. L'adjonction du zinc a été efficace à près de 35%.

**Mots-clés :** attapulгите, palygorskite, amande de mangue, activité antioxydante, sulfate de zinc.

## **Title : CHARACTERIZATIONS OF ATTAPULGITE MBODIÈNE FOR PHARMACEUTICAL TRIALS PREFORMULATIONS WITH MANGO SEED AND ZINC SULFATE**

**Abstract:** Our study focused on the still attapulгите called palygorskite, a fibrous clay, locality Mbodiène located south of Dakar (Senegal) for testing pharmaceutical preformulations. Mineralogical and physicochemical characterizations have shown that our palygorskite was pure to 82%, the remainder being "ankérites" (cubic iron and calcium carbonate) and quartz. The major components were represented by silica (46.7%), alumina (4.74%), iron oxide (3.67%), calcium oxide (8.2%) and magnesium oxide (9.16%). The specific surface area of our palygorskite was  $96.22\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  and its  $2.3\text{g}.\text{cm}^{-3}$  density. The determination of the density before settling ( $0.642\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ) and that of the tap density ( $0.746\text{g}.\text{ml}^{-1}$ ) was used to calculate the compressibility index (CI) (13.94%) and index Haussner (IH) (1.16). Referring to Carr's classification, the sample showed good flowability. Finally, Atterberg limits, the sample attapulгите was a normal activity clay, highly plastic and hard consistency. In order to enhance our local resources, mango kernel was studied. Determining fat indices and the fatty acid profile, and the evaluation of the antioxidant activity *in vitro* and *ex vivo* have been developed. A binary mixture of attapulгите test - Mango Almond was made for a preformulation a beauty mask. The results concerning the stability of the mixture at the end of one month were satisfactory. Another attapulгите zinc sulfate mixture of test was made to a preformulation antidiarrheal oral powder. The addition of zinc was effective to nearly 35%.

**Keywords:** attapulгите, palygorskite, mango almond, antioxidant activity, zinc sulfate.