



**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE
MONTPELLIER**

&



**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES SCIENCES AGRO-
INDUSTRIELLES DE L'UNIVERSITE DE NGAOUNDERE**

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE
CHIMIE DE MONTPELLIER**

Discipline : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques

&

DOCTEUR/Ph.D DE L'UNIVERSITE DE NGAOUNDERE

Parcours/Spécialité : Chimie Industrielle et Environnement

Formation Doctorale : Chimie Industrielle et Environnement

**Formulation d'insecticides en poudre par adsorption
des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum
gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées**

Présentée par

NGUEMTCHOUIN MBOUGA Marie Goletti

Soutenue publiquement le 18 Juin 2012, devant le jury composé de :

Mme Cécile PAGNOUX	Professeur, ENSCI, Limoges	<i>Rapporteur</i>
Mme Randa KHOURY	Professeur, Université Libanaise	<i>Rapporteur</i>
Mme Pascale CHALIER	Maître de Conférences, Université de Montpellier 2	<i>Examinateur</i>
M. David CORNU	Professeur, ENSCM, Montpellier	<i>Examinateur</i>
M. Léonard TINKEU NGAMO	Maître de Conférences, Université de Ngaoundéré	<i>Examinateur</i>
M. Richard KAMGA	Professeur, Université de Ngaoundéré	<i>Co-Directeur de Thèse</i>
M. Martin Benoit NGASSOUM	Maître de Conférences, Université de Ngaoundéré	<i>Co-Directeur de Thèse</i>
M. Marc CRETIN	Maître de Conférences, ENSCM, Montpellier	<i>Directeur de Thèse</i>
Mme Chantal MENUT	Professeur, Université de Montpellier 2	<i>Invité</i>

A cet être suprême : le DIEU TOUT PUISSANT pour cette grâce qu'il m'a accordée de pouvoir réaliser ce travail et de voir sa présence à mes côtés dans toutes les situations vécues ; car il a été, il est et il restera un appui sûr pour moi. Sois béni.

A papa : Philippe TALLA NZIKO

A mon fils : Alix Donald LAGHOM KAPTSO

A ma petite sœur : Prudence MOTCHOKOUA

A Giscard KAPTSO

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée entre le Laboratoire des Substances Actives et Pollution de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles (ENSAI) de l'Université de Ngaoundéré, Cameroun et l'Institut Européen des Membranes (IEM)-CNRS, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Université de Montpellier 2, France. Je tiens à exprimer mes remerciements :

A la Fondation Internationale pour la Science (IFS) pour avoir financé une partie des travaux de cette Thèse,

Au SCAC (Service de La Coopération et d'action Culturelle) de la France pour m'avoir offert une bourse d'études à Montpellier pour la finalisation de mes travaux,

Aux Pr Carl Mbofung et Joël Moreau respectivement Directeur de l'ENSAI et de l'ENSCM qui ont bien voulu m'accueillir dans leur établissement ;

Au Pr Martin Benoit Ngassoum qui, malgré ses multiples responsabilités, a bien voulu initier et diriger ce travail d'un bout à l'autre. Par ses conseils, sa rigueur scientifique, il m'a inspiré le souci de toujours bien faire.

Au Pr Richard Kamga pour son esprit de synthèse lors de la réalisation de ce travail qui a suscité en moi le désir de toujours aller de l'avant.

Au Dr Marc Cretin, qu'il trouve ici mes sincères remerciements et ma reconnaissance pour son accueil au sein de son laboratoire, de son équipe ; pour sa disponibilité dans le suivi de la totalité de ce travail dans la bonne humeur, aussi pour m'avoir guidé et encouragé et pour avoir partagé avec moi ses compétences et sa gentillesse.

Au Pr. Jean Bosco Tchatchueng, Chef de Département de Chimie Appliquée, qu'il trouve ici le fruit de l'ensemble de ses remarques et suggestions ; ainsi que ma reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens également à remercier vivement le Dr Pascale Chalié de l'Ecole d'Ingénieur de l'UM2 dont l'aide s'est révélée très précieuse et sans qui certains aspects de ce travail n'auraient pu être abordés avec sérénité.

Au Dr Sophie Tingry chercheur à l'IEM, CNRS de Montpellier ainsi qu'à son adorable fils Florent pour tous les soirs où elle m'arrachait de ma solitude de Montpellier par des soirées ciné entre filles, et de bons plats français.

Au Dr Sophie Cernaux, pour toutes ses remarques pertinentes concernant ce travail, sa disponibilité toujours prête à me venir en aide et pour ses conseils dont les fruits se trouvent dans ce travail.

Au Pr Ngamo Tinkeu L.S. de la Faculté des Sciences de l'Université de Ngaoundéré pour sa disponibilité, le soutien moral qu'il m'a accordé tout au long de mon cursus à l'ENSAI ainsi que sa capacité de compréhension élevée.

A tous les enseignants de l'ENSAI et particulièrement ceux des unités de formations doctorales SAN, GP et CIE pour les connaissances qu'ils ont bien voulu nous prodiguer sans réserves.

Je ne saurai oublier toute la famille de l'ancien bâtiment IEM-CNRS qui par leur perpétuelle bonne humeur surtout aux heures de déjeuner, je pense particulièrement aux Pr David Cornu, Dr Sophie Cerneaux, Dr Vincent Germain, surtout à ma collègue de bureau Laetitia Chareyre (Mme le Fa) et à Vincent Techer. Comment oublier ma tatie Flo (Florence Leroy) ? Pour sa disponibilité, tous ses services, sa gentillesse et surtout pour son délicieux café qui me donnait du tonus pendant la rédaction de cette thèse.

A la famille CRETIN : Marc et Tran, les enfants (Marion, Juliette et Titou) que je ne saurai oublier pour toute la chaleur reçue par des diners, et découvertes de Montpellier pendant mes séjours.

A papa Philippe Talla Nziko pour son soutien infaillible, ses encouragements et conseils, retrouve à travers ce travail le fruit de tes efforts sans cesse consentis.

A ma tante Agnès Tchouomtseu qui m'a donné à sa manière une raison de me battre et de chercher une place dans cette vie.

A ma maman Madéleine Madah pour son amour et ses prières. Qu'elle puisse aujourd'hui, voir le fruit de ses incessantes prières.

A mes grands frères Roger Kebou pour son soutien et ses conseils. Sois rassuré de ma reconnaissance ; Félix Mbouga Laghom dont la bonne humeur et le soutien moral ont épicié la réalisation de ce travail.

A ma grande sœur Mme Lucie Wafo, qui a été pour moi, un exemple à suivre, pour son soutien moral, son réconfort et ses encouragements sans cesse renouvelés. Qu'elle trouve en ce travail, le fruit de ses édifiants conseils.

A ma petite sœur Prudence Motchokoua qui a toujours été pour moi une maman, une confidente, une amie, une épaule, petite sœur trouve à travers ce

travail le fruit de ton amour à mon égard et que le Seigneur ne cesse de te combler de ses bénédictions.

Je ne saurai t'oublier Gertrude Ndogmo, toi qui a accepté de prendre soin de mon fils, de l'encadrer et de lui donner la tendresse d'une mère pendant mon premier séjour à Montpellier à la quête du savoir dont une partie est contenu dans ce document. Que le Seigneur te le rende au centuple en te comblant de ses bénédictions et grâces.

A la famille Mbatchou qui a ouvert les portes de leur cœur à mon fils et moi en nous donnant une place dans leur famille.

A Mme Talla Marie pour son soutien moral, les conseils ainsi que la sympathie dont elle n'a cessé de faire preuve.

A mes amies : Charline Wandji, Carine Magoué, félicité Noudjou, Scholastique Madinko pour les nombreux conseils ainsi que le soutien moral. Soyez rassurées de ma profonde gratitude.

A mes camarades de promotion du département de Chimie Appliquée et de la Formation Doctorale de l'ENSAI et plus particulièrement Kom Blaise ; Orléans Ngomo et Himeda Makhoulouf pour leur sympathie, l'ambiance qui aura également contribué à la réussite de ce travail.

A tous ceux là qui de près ou de loin auront contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	III
TABLE DES MATIERES	VI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES ABREVIATIONS.....	XIX
PUBLICATIONS ET SEMINAIRES.....	XXI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :.....	5
REVUE DE LA LITTERATURE	5
I.1. Généralités sur les insecticides utilisés pour la protection des denrées	5
I.1.1. Historique des pesticides.....	5
I.1.2. Classification des insecticides	6
I.1.3. Les différents types de formulations insecticides	8
I.1.3.1. Les formulations liquides	8
I.1.3.2. Les formulations poudreuses.....	9
I.1.3.3. Autres types de formulations	10
I.1.4. Importance des insecticides	10
I.1.5. Effets des insecticides synthétiques sur l'environnement.....	11
I.1.6. Mode d'action des insecticides synthétiques.....	13
I.1.7. Les ravageurs des grains	14
I.2 Huiles essentielles	15
I.2.1. Biogenèse des huiles essentielles	16
I.2.2. Rôle des composés terpéniques pour la plante.....	21
I.2.3. Les principales techniques d'extraction des huiles essentielles.....	23
I.2.3.1. Entraînement à la vapeur	23
I.2.3.2. Autres procédés d'extraction des huiles essentielles	27

I.2.4. Qualité des huiles essentielles	28
I.2.5. Bioactivité des huiles essentielles.....	29
I.2.5.1. Activité insecticide des huiles essentielles	30
I.2.5.2. Autres activités biologiques des huiles essentielles	32
I.2.6. Les huiles essentielles de <i>Xylopi</i> a <i>aethiopica</i> et d' <i>Ocimum gratissimum</i>	33
I.2.6.1. Huile essentielle de <i>Xylopi</i> a <i>aethiopica</i> (Dunal).....	33
I.2.6.2. Huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i>	35
I.3. Les argiles	37
I.3.1. Origine et historique des argiles	38
I.3.2. Les phyllosilicates	39
I.3.2.1. Eléments structuraux.....	39
I.3.2.2. Classification des minéraux argileux.....	41
I.3.2.3. Propriétés des phyllosilicates	46
CHAPITRE II :	59
EXTRACTION ET CARACTERISATION DES HUILES ESSENTIELLES	59
DE <i>XYLOPIA AETHIOPICA</i> ET <i>OCIMUM GRATISSIMUM</i>	59
II.1. Introduction	59
II.2. Matériel et méthodes.....	60
II.2.1. Extraction des huiles essentielles	60
II.2.2. Analyses chromatographiques des huiles essentielles.....	62
II.2.2.1. Analyses qualitatives.....	62
II.2.2.2. Analyses quantitatives.....	63
II.2.3. Stabilité thermique des huiles essentielles.....	64
II.3. Résultats et discussion.....	64
II.3.1. Rendement d'extraction en huiles essentielles.....	64
II.3.2. Composition des huiles essentielles	65
II.3.2.1. Huile essentielle de <i>Xylopi</i> a <i>aethiopica</i>	65
II.3.2.2. Huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i>	70
Conclusion partielle.....	76

CHAPITRE III :	77
PROPRIETES CRISTALLOCHIMIQUES.....	77
DES ARGILES BRUTES.....	77
III.1. Introduction.....	77
III.2. Matériel et méthodes.....	77
III.2.1. Prélèvement et fractionnement des argiles.....	77
III.2.2. Méthodes d'études des propriétés structurales.....	78
III.2.2.1. Détermination de la granulométrie.....	78
III.2.2.2. Détermination de la composition chimique.....	80
III.2.2.3. Analyses thermiques.....	80
III.2.2.3.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	81
III.2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX).....	82
III.2.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	84
III.2.3 Méthodes d'étude des propriétés texturales et superficielles.....	85
III.2.3.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	85
III.2.3.2. Adsorption et désorption d'azote.....	87
III.2.4. Analyses statistiques.....	88
III.3. Résultats et discussion.....	88
III.3.1. Caractéristiques physicochimiques.....	88
III.3.1.1. Distribution granulométrique des particules d'argiles.....	88
III.3.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	90
III.3.1.3. Composition chimique des argiles.....	91
III.3.2. Phases cristallines des argiles.....	92
III.3.3. Analyses thermiques.....	94
III.3.4. Les groupements superficiels.....	97
III.3.5. Propriétés texturales des argiles.....	99
Conclusion partielle.....	101
CHAPITRE IV :	102
PROPRIETES STRUCTURALES ET TEXTURALES.....	102

DES ARGILES MODIFIEES.....	102
IV.1. Introduction.....	102
IV.2. Matériel et méthodes.....	103
IV.2.1. Activation acide des argiles (AAA)	104
IV.2.2. Activation basique des argiles (ABA).....	104
IV.2.3. Modification des argiles par intercalation.....	105
IV.2.3.1. Argiles modifiées par les ions alkylammoniums (APAK)	105
IV.2.3.2. Complexes inorgano- argileux (CIA).....	106
IV.2.4. Analyses physico-chimiques	109
IV.2.5. Analyses statistiques	110
IV.3. Résultats et discussion	110
IV.3.1. Solutions de polycations métalliques.....	110
IV.3.2. Diffractogrammes des rayons X	112
IV.3.3. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle.....	121
IV.3.4. Spectroscopie Infra Rouge : phase superficielle-groupement superficiel.....	129
IV.3.5. Propriétés texturales : Adsorption-désorption de l'azote	135
IV.3.6. Capacité d'échange cationique (CEC).....	146
Conclusion partielle.....	148
CHAPITRE V :	149
SORPTION DES HUILES ESSENTIELLES DE <i>XYLOPIA AETHIOPICA</i> ET <i>OCIMUM</i> <i>GRATISSIMUM</i> PAR LES ARGILES (BRUTES ET MODIFIEES).....	149
V.1. Introduction.....	149
V.2. Matériel et méthodes	150
V.2.1. Recherche de la concentration efficace pour l'adsorption des huiles essentielles sur les argiles.....	150
V.2.2. Cinétique d'adsorption des différentes argiles	150
V.2.3. Evaluation de l'effet des traitements chimiques sur le pouvoir adsorbant des différentes argiles modifiées.....	151
V.2.3.1. Adsorption des composés terpéniques purs	151

V.2.3.2. Adsorption des huiles essentielles et modélisation	152
V.2.4. Désorption des composés terpéniques adsorbés sur les argiles.....	154
V.2.4.1. Evaluation de la concentration des composés terpéniques dans l'espace de tête libérés par les argiles après adsorption	155
V.2.4.2. Evaluation de la libération des composés terpéniques des huiles essentielles en fonction de la durée de conservation.....	156
V.2.4.3. Evaluation de la désorption des composés terpéniques en fonction de l'humidité relative.....	157
V.2.5. Analyses statistiques	157
V.3. Résultats et discussion	157
V.3.1. Cinétiques d'adsorption des composés terpéniques	158
V.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption des composés terpéniques.....	161
V.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	161
V.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre	162
V.3.2.3. Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire	165
V.3.3. Isothermes d'adsorption des composés terpéniques	167
V.3.3.1. Adsorption des composés terpéniques purs	167
V.3.3.2. Adsorption des huiles essentielles.....	183
V.3.4. Modélisation des isothermes des composés terpéniques des huiles essentielles.....	194
V.3.5. Désorption des composés terpéniques adsorbés sur les argiles.....	199
V.3.5.1. Désorption des composés terpéniques dans l'espace de tête en réacteur	199
V.3.5.2. Influence de l'humidité relative sur la désorption des composés terpéniques	204
Conclusion partielle.....	207
CHAPITRE VI :	209
ETUDE DE L'ACTIVITE INSECTICIDE DES FORMULATIONS SUR LE CHARANÇON DE MAÏS : <i>SITOPHILUS ZEAMAI</i>	209
VI.1. Introduction.....	209
VI.2. Matériel et méthodes.....	210
VI.2.1. Insecte utilisé et culture.....	210
VI.2.2. Evaluation de la toxicité des huiles essentielles.....	210

VI.2.4. Formulations insecticides et activités insecticides.....	212
VI.2.5. Recherche de la masse efficace	213
VI.2.6. Etude de la stabilité	214
VI.2.7. Etude de la rémanence des formulations poudreuses	214
VI.2.8. L'insecticide synthétique de référence utilisé : Malagrain DP5.....	215
VI.2.9. Analyses statistiques	216
VI.3. Résultats et discussion	216
VI.3.1. Toxicité des huiles essentielles	216
VI.3.2. Rémanence des huiles essentielles	219
VI.3.4. Stabilité des poudres	222
VI.3.4. Rémanence des poudres insecticides	225
Conclusion partielle.....	228
CONCLUSION GENERALE	229
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	232
ANNEXES	264
RESUME	A
ABSTRACT.....	B

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : <i>Sitophilus zeamais</i> adulte (Delobel et Tran, 1993).	15
Figure 2 : Biosynthèse des terpènes dans le chloroplaste et le cytosol (Bartram <i>et al.</i> , 2006).....	18
Figure 3 : Biosynthèse du limonène (Mazen, 2002)	19
Figure 4 : Biosynthèse des monoterpènes (Mahmoud et Croteau, 2002)	20
Figure 5 : Biosynthèse des sesquiterpènes (Deguerry <i>et al.</i> , 2006).....	21
Figure 6 : Les principales modifications du sabinène lors de l'hydrodistillation	26
Figure 7 : <i>Xylopiya aethiopica</i> (fruits frais).	33
Figure 8 : <i>Ocimum gratissimum</i>	36
Figure 9 : Structure générale des phyllosilicates.....	39
Figure 10 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique (b)	40
Figure 11 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et agencement d'octaèdres en couche octaédrique (b).....	40
Figure 12 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.....	41
Figure 13 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.	48
Figure 14 : Conformations probables des ions alkylammoniums à la surface des feuillets selon Lagaly (1998).....	55
Figure 15 : Classes des isothermes d'après Giles <i>et al.</i> , (1960).....	58
Figure 16 : <i>Xylopiya aethiopica</i> (fruits secs)	60
Figure 17 : <i>Ocimum gratissimum</i>	61
Figure 18 : Profil chromatographique de l'huile essentielle de <i>X. aethiopica</i>	67
Figure 19 : Spectre de masse et structure du sabinène (a) et du beta-pinène (b).....	68
Figure 20 : Profil chromatographique de l'huile essentielle d' <i>O. gratissimum</i>	71
Figure 21 : Spectre de masse et structure du thymol	71
Figure 22 : Evolution de la taille des particules dans la fraction argileuse de granulométrie inférieure à 2 µm en fonction du temps d'agitation sous ultrasons.....	88
Figure 23 : Distributions granulométrique de la suspension argileuse de Maroua avec le temps d'agitation à l'ultrason de 60 et 600s	90

Figure 24 : Diffractogramme de l'argile de Wak.	92
Figure 25 : Diffractogramme de l'argile de Maroua	93
Figure 26 : Courbes d'analyses thermogravimétrique et différentielle de l'argile brute de Wak	95
Figure 27 : Courbes d'analyses thermogravimétrique et différentielle de l'argile brute de Maroua	97
Figure 28 : Spectre infra rouge des argiles de Wak et de Maroua.	98
Figure 29 : Isothermes d'adsorption- désorption d'azote sur les argiles de Maroua et de Wak	100
Figure 30 : Organigramme montrant les différents traitements et modifications effectués sur les deux lots d'argile.....	103
Figure 31 : Spectres RMN ²⁷ Al des solutions d'hydroxydes d'aluminium de différents rapports molaires OH/Al.....	111
Figure 32 : Diffractogrammes des montmorillonites traitées par l'acide de différentes concentrations.	113
Figure 33 : Diffractogrammes des argiles de type montmorillonite traitées par la soude de différentes concentrations.	114
Figure 34 : Raies d ₍₀₀₁₎ des diffractogrammes de la Montmorillonite de Maroua modifiée par les cations alkylammoniums	115
Figure 35 : Raies d ₍₀₀₁₎ des diffractogrammes de la bentonite synthétique modifiée par les cations alkylammoniums	116
Figure 36 : Raies d ₍₀₀₁₎ des diffractogrammes de la kaolinite de Wak modifiée par les cations alkylammoniums	117
Figure 37 : Diffractogrammes de la kaolinite de Wak modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al).....	119
Figure 38 : Diffractogramme de la montmorillonite de Maroua modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al).....	119
Figure 39 : Diffractogramme de la bentonite modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al)	120
Figure 40 : Thermogrammes de la montmorillonite de Maroua traitée à la soude (a : Mont-homosodique ; b : Mont-NaOH 1M ; c : Mont-NaOH 0,5M ; d : Mont-NaOH 2M)	123
Figure 41 : Thermogrammes de la montmorillonite de Maroua traitée à l'acide sulfurique (a: Mont-Na; b: Mont- H ₂ SO ₄ 1M ; c : Mont- H ₂ SO ₄ 0,5M ; d : Mont- H ₂ SO ₄ 2M).....	123

Figure 42 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des cations organiques (a : Mont-CTMA ; b : Mont-Na ; c : Mont-PTMA).....	124
Figure 43 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des solutions d'hydroxydes d'aluminium. (a : Mont- Al 48h, 80mmol/g ; b : Mont -Al 48h, 40mmol/g ; c : Mont-Na ; d : Mont-Al 24h, 40mmol/g. e : Mont- Al - 24h, 80mmol/g)	126
Figure 44 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des solutions hydroxydes de fer (a : Mont- Fe 10 ⁻¹ M- 10jrs ; b : Mont-Na ; c : Mont-Fe 10 ⁻² M 24h ; d : Mont- Fe 10 ⁻² M- 10jrs)	127
Figure 45 : Spectres IR des montmorillonites de Maroua modifiées dans différentes conditions par une solution de polycations d'aluminium (a : Mont-Al 80mmol/g 48h ; b : Mont-Al 40mmol/g 48h ; c : Mont-Al 80mmol/g 24h ; d : Mont-Al 40mmol/g 24h; e: Mont-Na)	129
Figure 46 : Spectres IR de la montmorillonite modifiée par les cations alkylammomiums	131
Figure 47 : Spectres IR de la bentonite modifiée par les cations alkylammoniums.....	131
Figure 48 : spectres IR des Montmorillonites- de Maroua modifiées par le fer (a: Mont-Fe 10 ⁻¹ M 50mmol/g 10jours ; b : Mont-Fe 10 ⁻¹ M 100mmol/g 10jours ; c : Mont-Fe 10 ⁻² M 50mmol/g 10jours ; d : Mont-Na).....	132
Figure 49 : spectres IR des Montmorillonites- de Maroua modifiées par le fer et de la bentonite modifiée par les polycations métalliques.....	133
Figure 50 : Isothermes d'adsorption- désorption d'azote obtenues sur la montmorillonite homosodique (a) et traitée à l'acide sulfurique 2 M (b).....	136
Figure 51 : Isothermes d'adsorption- désorption de la montmorillonite de Maroua modifiée par le céthyl triméthyl alkylammoniums (CTMA).....	140
Figure 52 : Isothermes d'adsorption- désorption d'azote par la montmorillonite de Maroua et de la kaolinite modifiées à l'Al _x (OH) _y 80mmol/g 48h.	141
Figure 53 : Distribution de la taille des pores au sein des montmorillonites de Maroua homosodiques et pontées aux polycations d'aluminium et de fer	145
Figure 54 : Cinétique d'adsorption des composés terpéniques par les échantillons Mont-Na+, Mont-H ₂ SO ₄ , Mont-fer, Mont-Al, Mont-CTMA.....	160
Figure 55 : Modèle cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption des composés terpéniques par la Montmorillonite modifiée par les polycations de fer (Mont-Fe).....	163

Figure 56 : Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des composés terpéniques par la Montmorillonite modifiée par les polycations d'aluminium (Mont-Al)	167
Figure 57 : Isothermes d'adsorption du sabinène par la montmorillonite et par la kaolinite traitées à la soude.....	170
Figure 58 : Isothermes d'adsorption du sabinène par la montmorillonite et par la kaolinite traitées à l'acide sulfurique.	172
Figure 59 : Isothermes d'adsorption du sabinène et du thymol par la montmorillonite modifiée par les polycations d'aluminium.....	175
Figure 60 : Isothermes d'adsorption du sabinène et du thymol par la montmorillonite modifiée par les hydroxydes de fer	177
Figure 61 : Isotherme d'adsorption du thymol par la montmorillonite et par la kaolinite modifiée par les polycations de fer préparés à 50 mmol/g et vieillis 10 jours.	178
Figure 62 : Isotherme d'adsorption du sabinène par la kaolinite homosodique et modifiée par les cations d'alkylammonium (CTMA et PTMA).....	180
Figure 63 : Isotherme d'adsorption du sabinène et du thymol par la kaolinite et la montmorillonite modifiée par les cations organiques.	181
Figure 64 : Isothermes d'adsorption du thymol par les montmorillonites homosodiques et modifiées par les cations organiques.....	183
Figure 65 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i> par les Mont-homosodiques et Mont-NaOH.....	185
Figure 66 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle de <i>Xylopia aethiopica</i> par la montmorillonite traitée par H ₂ SO ₄ (Mont-H ₂ SO ₄).....	188
Figure 67 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d' <i>O. gratissimum</i> par les échantillons de Mont-Fe et Kaolinite- Fe.....	190
Figure 68 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d' <i>O. gratissimum</i> par les échantillons de Mont-Al, Mont-Fe et Kaolinite- Fe.....	191
Figure 69 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i> par les échantillons de Mont-CTMA et Mont-PTMA.....	193
Figure 70 : Variation de masse après adsorption d'huiles essentielles sur les argiles de type montmorillonite modifiées par les différents traitements.	198

Figure 71 : Spectres infra rouge comparatifs des argiles avant et après adsorption de l'huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i>	199
Figure 72 : Effet du composé terpénique et de l'adsorbant sur la quantité relarguée à 40°C.	200
Figure 73 : Taux de relargage du thymol par différentes montmorillonites.....	202
Figure 74 : Teneur en espace de tête en thymol et β -pinène des poudres suivant les conditions de conservation.	204
Figure 75 : Courbes de libération du limonène par la Mont-Na en fonction de l'humidité relative.	206
Figure 76 : Toxicité des huiles essentielles de <i>Xylopiya aethiopica</i> et d' <i>Ocimum gratissimum</i> sur <i>Sitophilus zeamais</i>	218
Figure 77 : Rémanence de l'activité insecticide de l'huile essentielle d' <i>Ocimum gratissimum</i> sur <i>Sitophilus zeamais</i> (*Les moyennes sur les colonnes suivies de la même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de probabilité de $P < 0,05$).	220
Figure 78 : Effet de la masse de formulation sur la mortalité de <i>S. zeamais</i>	221
Figure 79 : Evaluation de la stabilité de l'activité insecticide des échantillons Mont-Na et Mont-CTMA dans les boîtes fermées et ouvertes.	224
Figure 80 : Rémanence des formulations insecticides par rapport à une formulation industrielle.	227

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux, leurs espèces et leur structure (Jasmund et Lagaly, 1992 cité par Bouras 2003)	43
Tableau 2 : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Xylopiya aethiopica</i>	69
Tableau 3: Composition chimique de l'huile essentielle d' <i>O. gratissimum</i>	72
Tableau 4 : Variation de la composition chimique des huiles essentielles en fonction du temps à 25, 40 et 100°C.....	75
Tableau 5 : Composition chimique des argiles de Wak et de Maroua (% massique).....	91
Tableau 6 : Conditions de préparation des argiles- inorgano métalliques	107
Tableau 7: Conditions globales de préparation des argiles organo- métalliques *	109
Tableau 8: Variation de la perte de masse des argiles homosodiques et modifiées en fonction du type de traitement réalisé	128
Tableau 9 : Nombre d'ondes observés en IR après analyse des argiles modifiées et homosodiques.	134
Tableau 10 : Analyse texturale des argiles traitées à l'acide sulfurique.....	137
Tableau 11 : Analyse texturale des argiles traitées à la soude	138
Tableau 12 : Caractérisation texturale des argiles traitées par les cations alkylammoniums	139
Tableau 13 : Caractérisation des différentes argiles modifiées	143
Tableau 14: Capacité d'échange cationique des argiles traitées à l'acide sulfurique et la soude.	146
Tableau 15: Capacité d'échange cationique des argiles modifiées par les cations alkylammoniums et polycations métalliques	147
Tableau 16 : Teneur initiale en composés terpéniques spécifiques ciblés au cours de l'adsorption des huiles essentielles	153
Tableau 17 : Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des composés terpéniques par des argiles modifiées.....	164
Tableau 18 : Constantes d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des huiles essentielles de <i>X. aethiopica</i> et d' <i>O. gratissimum</i> par les montmorillonites homosodiques et modifiées.	195
Tableau 19: Constantes des modèles de relargage du limonène par la Mont-Na	207

Tableau 20 : JL₅₀ et JL₉₀ des formulations à base des poudres de Mont-Na, Mont-CTMA et Malagrain®225

LISTE DES ABREVIATIONS

MTHC : Monoterpènes hydrocarbonés

ST : Sesquiterpènes

MTO : Monoterpènes oxygénés

POPs : Polluants organiques persistants

DDT : Dichloro-diphényl-trichloréthane

HE : Huile essentielle

JNCs : Joint Nomenclature Committees

AIPEA : Internationale pour l'Etude des Argiles

CMS : Clay Minerals Society

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse- détecteur à ionisation de flamme

SM : Spectre de masse

IK : Indice de Kovats

J.C.P.D.S. : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

DRX : Diffraction des rayons X

ATG : Analyses thermogravimétrique

ATD : Analyses thermique différentielle

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

BET : Braunauer, Emmett et Teller

BJH ; Barret, Joyner et Halenda

CEC : Capacité d'échange cationique

CTMA : Chlorure de cethyl triméthyl ammonium

PTMA : Phenyl triméthyl ammonium

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

AAA : Activation acide des argiles

ABA : Activation basique des argiles

AHS : Argiles-homosodiques

APAK : Argiles modifiées par les ions alkylammoniums

SPME : Solid phase micro extraction

CIA : Complexes inorgano- argileux

EXM : Bentonite commerciale brute.

PUBLICATIONS ET SEMINAIRES

1. Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Chalier P., Kamga R., Ngamo L.S.T. & Cretin M. (2012). *Ocimum gratissimum* essential oil and modified montmorillonite clay, a means of controlling insect pests in stored products. *Accepted in Journal of Stored Products Research*.

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Ngamo L., Cretin M. & Gaudu X. (2010). Insecticidal activities of powdered formulation base on essential oil of *Xylopiya aethiopica* and kaolinite clay against *Sitophilus zeamais*. *Crop Protection*, **29**: 985-991.

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Ngamo L., Lognay G. & Hance T. (2009). Adsorption of essential oil of *Xylopiya aethiopica* by kaolinite clay. *Applied Clay Science*, **44** : 1-6.

2. Communications orales internationales

Nguemtchouin M.M.G., Cretin M., Ngassoum M.B. & Kamga R. (2011). Insecticidal formulation based on *Ocimum gratissimum* essential oil and modified montmorillonite clay for maize protection. *1st PACN Congress on Agricultural Productivity*. 21-23 November 2011, Accra International Convention Centre, Accra, Ghana

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Kamga R., Ngamo L.S.T., Gaudu X. & Cretin M. (2010). Formulation insecticide en poudre par adsorption d'huile essentielle de *Xylopiya aethiopica* sur l'argile kaolinite du Cameroun pour la protection des grains de maïs. Journées Scientifiques du Réseau des chercheurs GP3A de l'Agence Universitaire de la Francophonie- Session

Innocuité des aliments et procédés de conservation. 17-18 Juin 2010, Québec Canada.

Ngassoum M.B. & **Nguemtchouin M.M.G.** (2008). Etudes de l'adsorption de l'huile essentielle de *Xylopiya aethiopica* (Dunal) (annonacée) par l'argile de wak, et de l'activité insecticide des formulations poudreuses sur *Sitophilus zeamais* (Motsch). Conférence Internationale sur le Développement de l'Agro-Alimentaire et Création des Richesses tenue du 09-11 Juillet 2008 à Ngaoundéré-Cameroun.

3. Communications sur posters

Nguemtchouin M.M.G., Cretin M., Ngassoum M.B. & Kanga R.. (2010). Amélioration du pouvoir adsorbant d'argiles par modifications chimiques en vue de l'immobilisation d'huiles essentielles à propriétés insecticides. XX^{ème} journée Grand Sud-Ouest et de Catalogne ; le 26 Novembre 2010 à Montpellier-France.

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Kanga R., Cretin M., Chalier P. & Gastaldi E. (2009). Formulation d'insecticide à base d'huiles essentielles et d'argile camerounaises. Conférence internationale organisée par le Groupe Francophone d'Etude des Pesticides Organiques d'Origine Naturelles, tenue du 18 au 20 Juin 2009 à Perpignan-France.

INTRODUCTION

Au Cameroun, la sécurité alimentaire dans les régions septentrionales n'est pas maîtrisée et le risque de consommer des aliments malsains est réel. Cette insécurité alimentaire trouve une de ses origines dans l'utilisation incontrôlée des intrants chimiques dans le but de pallier aux faiblesses des rendements agricoles et réduire les pertes post-récoltes. En Afrique sud saharienne, les petits producteurs perdent près de 80% de leurs récoltes au bout de 6 à 8 mois de stockage du fait d'un manque de moyen adéquat de protection (Nukenine *et al.*, 2002).

Pour pallier aux faibles rendements et aux pertes post-récoltes, les producteurs agricoles ont de plus en plus recours aux engrais et aux pesticides. Ces intrants agricoles ont un impact négatif sur l'environnement. Ils ont une toxicité avérée pour la faune et la végétation (Farr *et al.*, 2004 ; Isman, 2006). Ces composés sont en général toxiques et sont à l'origine de troubles graves (Dauguet *et al.*, 2006 ; Glitho *et al.*, 2008). De ce fait, ils sont directement impliqués dans l'apparition des déséquilibres des écosystèmes. Par ailleurs, la résistance accrue des ravageurs à ces insecticides (Greathead, 1992 ; Mullié et Keith, 1993 ; Gwinner *et al.*, 1996 ; Wania *et al.*, 1999 ; Panisset *et al.*, 2003 ; Provost *et al.*, 2003 ; Dauguet *et al.*, 2006 ; Glitho *et al.*, 2008), a conduit à la diversification de ces derniers (multiplication du nombre de molécules actives mises sur le marché) et donc probablement à une pollution de plus en plus accrue de l'environnement.

Les insecticides demeurent néanmoins un moyen incontournable de contrôle de l'infestation des denrées au cours du stockage (Lagaly, 2001). Ils permettent en effet de minimiser les pertes post-récoltes, et ainsi réduire la faim mais aussi

d'améliorer les revenus des petits producteurs. Certains insecticides synthétiques tels que les dérivés chlorés ont une rémanence qui peut s'étaler sur plus d'une dizaine d'années (Regnault-Roger, 2002). Si cette longue rémanence leur permet de protéger pendant longtemps les récoltes, elle est aussi source de nuisance lorsque ces insecticides se retrouvent dans la nature (Ngamo, 2004).

Dans l'optique de réduire les pertes post-récoltes tout en préservant l'environnement, plusieurs travaux sont orientés à présent vers la mise au point d'insecticides à base de plantes aromatiques locales. Il s'agit précisément des huiles essentielles extraites de ces plantes qui peuvent être appliquées directement (Ngassoum *et al.*, 2004 ; Ngamo *et al.*, 2007a ; Kouninki *et al.*, 2007 ; Noudjou *et al.*, 2007 ; Goudoum, 2010) ou fixées sur un support solide tels que les argiles (Sékou Moussa *et al.*, 2000 ; Nguemtchouin, 2006). Il se dégage de ces travaux que les huiles essentielles sont efficaces mais leur activité insecticide décroît très rapidement du fait de leur forte volatilité (Regnault-Roger, 2002). Afin de prolonger la rémanence de leur efficacité, des essais de fixations des huiles essentielles sur les argiles ont été menés (Nguemtchouin, 2006 ; Nguemtchouin *et al.*, 2009). Les formulations poudreuses obtenues ont montré une amélioration de la rémanence comparée à celle des huiles essentielles brutes.

Les travaux antérieurs sus-cités ont prouvé que des formulations insecticides en poudre à base d'argiles et d'huiles essentielles des fruits de *Xylopiya aethiopica* Dunal (Annonaceae) perdent leur activité insecticide au bout de deux semaines lors du stockage du maïs (Nguemtchouin, 2006 ; Nguemtchouin *et al.*, 2010). Cette durée demeure courte comparée à la période annuelle de conservation du maïs dans les régions septentrionales du Cameroun qui est d'au moins six mois.

Tous ces travaux sur les formulations insecticides se limitent à la mise en contact de l'huile essentielle avec les argiles et l'utilisation subséquente de la formulation obtenue pour la protection des graines. L'étude spécifique des interactions argile-composés constitutifs des huiles essentielles, l'influence des groupements de surface du substrat et de la texture des adsorbants n'ont pas encore été menées sur la base de la bibliographie consultée. Pourtant, ces travaux sont nécessaires pour arriver à des formulations opérationnelles c'est à dire biodégradables et ayant des rémanences de l'ordre de 6 mois. Notre travail porte donc sur la mise au point de formulations insecticides à base d'huiles essentielles et d'argiles modifiées, avec une approche visant à définir les interactions argile / huile essentielle de manière à optimiser l'efficacité des formulations obtenues.

Objectif général :

Le présent travail vise l'amélioration de la stabilité de poudres insecticides à base d'huiles essentielles et d'argiles afin de minimiser les pertes post-récoltes, la fréquence des traitements et de prolonger la durée de conservation des céréales.

Objectifs spécifiques :

Il sera donc question tout au long de nos travaux de :

- déterminer les conditions optimales d'adsorption des composés terpéniques des huiles essentielles, par les argiles modifiées, soit par des traitements acides ou basiques, soit par adsorption et ou intercalation de polymères d'aluminium ou de fer ou encore de cations organiques de types alkylammoniums,

- rechercher les mécanismes d'adsorption, des composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles, par les argiles modifiées,

- évaluer le taux de relargage des composés terpéniques insecticides par les argiles modifiées ;

- tester les formulations insecticides obtenues sur le charançon de maïs (*Sitophilus zeamais*).

Pour mener à bien cette étude nous nous sommes fixés un certain nombre d'hypothèses :

Hypothèse 1 : Les différents traitements appliqués à l'argile (acide, basique ou échange ionique) modifient de manière particulière ses propriétés structurales, surfaciques, et texturales ;

Hypothèse 2 : Les constituants des huiles essentielles n'ont pas la même affinité vis à vis des différentes argiles modifiées ;

Hypothèse 3 : Le taux de relargage des composés terpéniques insecticides dépend des modifications apportées sur les argiles ;

Hypothèse 4 : L'activité insecticide des formulations poudreuses et leur rémanence dépend de la nature des interactions entre les argiles et les composés constitutifs des huiles essentielles.

CHAPITRE I :

REVUE DE LA LITTERATURE

I.1. Généralités sur les insecticides utilisés pour la protection des denrées

I.1.1. Historique des pesticides

Les pesticides sont des composés ou des préparations destinées à éliminer ou à limiter le développement des formes de vie et herbes nuisibles à l'Homme et à ses ressources. Ils englobent tout un large spectre de composés et peuvent être classés suivant leur origine, leur structure chimique et leur usage. Suivant ce dernier critère, on retrouve les fongicides, les herbicides, les nématicides, les raticides et les insecticides (Matthews, 1981).

La lutte chimique commence véritablement au 19^{ème} siècle avec l'utilisation du soufre en 1843 contre les pucerons, des dérivés de l'arsenic en 1872 et de sulfate de cuivre en 1885. Le début de l'ère des pesticides se situe dans le courant de la seconde guerre mondiale, avec la découverte du DDT (Dichloro Diphényl Trichloroéthane) par Muller en 1948 (Kumar, 1991). Les pesticides de synthèse ont ensuite subi une poussée grâce à la découverte des propriétés insecticides résultant de la réaction des diènes avec les intermédiaires chlorés. Ceci a conduit à la synthèse de l'aldrine, et de la dieldrine qui, jusqu'à un passé récent, comptaient parmi les insecticides les plus utilisés dans le monde (Kumar, 1991).

I.1.2. Classification des insecticides

I.1.2.1. Les insecticides organiques naturels

Les insecticides organiques naturels sont des extraits de plantes obtenus par simple broyage de la partie de la plante préalablement séchée contenant la matière active. Plus de 2000 espèces végétales dotées de propriétés insecticides ont été répertoriées (Philogène *et al.*, 2002). Les plantes répertoriées comme potentiellement insecticides appartiennent à diverses familles : *Annonaceae*, *Acanthaceae*, *Anacardiaceas*, *Myrtaceae*, *Graminae*, *Umbelliferae*, *Lauraceae*, *Myristicaceae*, et *Lamiaceae*. Cette dernière famille contient les plantes les plus actives. Parmi les composés les plus connus, on peut citer la roténone ou tuba toxine, la nicotine, la pyréthrine (Kumar, 1991).

I.1.2.2. Les insecticides organiques de synthèse

Ils regroupent d'une part les insecticides hémi-synthétiques qui dérivent des insecticides naturels tels que les pyréthrinoïdes de synthèse dérivés de la pyréthrine et d'autre part les insecticides organiques de synthèse classés suivant leur structure.

I.1.2.2.1. Les hydrocarbures chlorés ou organochlorés

Il s'agit de composés assez complexes, stables et de faible volatilité. On pense que leur activité insecticide est fonction de la disposition des atomes de chlore dans la molécule. D'après Kumar (1991), ces composés sont parmi les insecticides les plus persistants, à cause des résidus qu'ils laissent dans la nature. Ils étaient largement utilisés pour la protection des cultures. Ils regroupent :

- les dérivés biphényles dont le DDT ; le dicofol, le rhothane, le chlorbense, le méthoxychlore,

- les cyclodiènes fabriqués par condensation de Diels-Alder d'un cycle diène avec une molécule diéophile. Il s'agit entre autres de l'aldrine, de la dieldrine, de l'endrine et de l'endosulfan. Ils ont des applications dans les domaines de la santé et de la protection des cultures, particulièrement dans la lutte contre les ravageurs du sol.

- l'hexachlorure de cyclohexane également connu sous le nom de HCH, dont l'isomère le lindane est un insecticide polyvalent très utile. Il a été prouvé que dans les conditions tropicales, en raison de sa tension de vapeur relativement élevée, son action résiduelle n'est pas aussi satisfaisante que sous les climats tempérés (Kumar, 1991).

1.1.2.2. Les hydrocarbures phosphorés ou organophosphorés

Les hydrocarbures phosphorés ou organophosphorés sont des esters ou des sels organiques de l'acide phosphorique ou de ses dérivés. Certains sont dérivés de composés mis au point pendant la seconde guerre mondiale, lorsque l'on cherchait de puissantes armes chimiques (Kumar, 1991). Un grand nombre de ces produits possède des propriétés systémiques c'est à dire qu'une fois absorbés par la plante, ils sont véhiculés par la sève vers les autres parties du végétal où ils agissent comme poison gastrique ; tandis que les autres sont des fumigants. On peut citer quelques molécules de ce groupe : le parathion, le bromophos, le monocrotophos, le gardona, le methylparathion, le tétralorvinphos et le malathion.

I.1.2.2.3. Les carbamates

Les carbamates sont des composés stables à base d'acide carbamique. Ces insecticides connaissent de nos jours un très large développement dans la lutte contre les insectes. Parmi les insecticides de cette famille, on peut citer : le carbaryl, le carbofuran et le propoxur.

I.1.2.2.4. Les pyréthroïdes

Les études sur les extraits de *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Elliot *et al.*, 1973), ont débouché sur la famille des pyréthroïdes. La decaméthrine, la perméthrine, la resméthrine, la bioresméthrine ont été synthétisés par Elliot *et al.* (1979) ; le fenvalérate, la cyperméthrine ont été commercialisés par la société Shell Chemicals (Kumar, 1991).

I.1.3. Les différents types de formulations insecticides

La formulation des insecticides est un procédé physique, consistant à mélanger un ou plusieurs composés chimiques ayant une activité biologique avec des produits inertes, de façon à lutter de manière efficace, rentable et moins dangereuse contre les ennemis des cultures.

I.1.3.1. Les formulations liquides

Elles regroupent :

- les concentrés huileux : il est préférable que leur concentration en principes actifs soit élevée. Ces principes actifs peuvent être dissous dans des solvants tels que : le xylène, naphta aromatique lourd, l'alcool isopropylique, la cyclohexanone. Ils

sont employés tels quels pour des applications à volume ultra faible ou dilués dans un solvant hydrocarboné qui peut être le kérosène pour obtenir la faible concentration désirée ;

- les concentrés émulsifiables : ils sont semblables aux concentrés huileux, mais ils contiennent un agent tensioactif ou émulsifiant permettant de diluer le concentré dans l'eau en vue de son application pratique ;

- les concentrés aqueux : ce sont des concentrés de produits chimiques pesticides dissous dans l'eau dont les sels d'acides constituent le principe actif ;

- les solutions huileuses : ce sont des formulations prêtes à l'emploi ; elles contiennent en général un solvant incolore et presque inodore tel que le kérosène ;

- les concentrés émulsifiables inverses : leur dilution dans l'eau produit une émulsion du type eau dans l'huile et non huile dans l'eau comme dans le cas d'un concentré émulsifiable.

I.1.3.2. Les formulations poudreuses

Elles regroupent :

- les bases ou concentrés : poudres sèches, très fluides dont la concentration en principes actifs varie en général entre 25 et 75% ;

- les poudres dispersables dans l'eau : elles sont dispersées dans l'eau en vue de la pulvérisation ;

- les poudres pour poudrage qui sont des pesticides secs saupoudrés ; leur concentration en principe actif peut varier de 1 à 10% ;

- les pastilles : ce sont des formulations dont la granulométrie est supérieure à 4,75 mm.

I.1.3.3. Autres types de formulations

On retrouve également :

- les aérosols qui sont des traitements par pulvérisation de gouttelettes, d'une taille inférieure à 50 µm et qui demeure en suspension dans l'air ;
- les fumigants qui sont des liquides dotés d'une tension de vapeur assez élevée, que l'on peut utiliser soit en traitement de sol, soit dans les espaces clos ;
- les fumées : elles s'obtiennent par brûlage d'un mélange d'insecticide et de combustible approprié ;
- les brumisations : les gouttelettes sont en principe inférieures à 15 µm et sont le résultat de la condensation de la vapeur générée par le passage d'une solution insecticide huileuse dans un gaz chaud.

I.1.4. Importance des insecticides

En 1993, dans le monde, les pertes potentielles de culture ont été attribuées à 14% aux insectes, 12% aux maladies et 9% aux mauvaises herbes (FAO, 2001).

Au Cameroun, les agriculteurs perdent environ 80% de leurs récoltes en grains à cause des insectes après 6 à 8 mois de stockage (Kitch *et al.*, 1992 ; Nukenine *et al.*, 2002). Selon les auteurs, on estime les pertes post-récoltes dans les greniers paysans après six mois de stockage à environ 25% (Ratnadass et Sauphanor, 1989) ; 30% (Bell *et al.*, 1998) ; ou 40% (Helbig, 1995). Par ailleurs, une mauvaise gestion de la protection de ces récoltes peut les transformer en véritable poison pour les consommateurs (Bell *et al.*, 1998). Les insectes produisent les dégâts les plus importants représentant au moins 50% des pertes en région tropicale (FAO, 2001) et pouvant atteindre 70 à 80% après 8 à 9 mois de stockage (Trematerra *et al.*, 2002).

Cette perte peut s'avérer un véritable désastre pour de nombreux paysans d'autant plus qu'à cela s'ajoutent les pertes pendant la récolte, le transport, le séchage, le battage ou le despathage (Gwinner, 1996). Certains paysans préfèrent se débarrasser de leur production même à vil prix juste après la récolte pour ne pas faire face à d'éventuelles pertes pendant le stockage (Proctor, 1994). Les insecticides sont à ce jour, la principale arme de l'Homme contre ces insectes ravageurs et peuvent ainsi être considérés comme étant des facteurs de production à haut rendement. Ils sont nécessaires pour protéger le cultivateur ayant procédé à des investissements importants en réduisant considérablement les pertes causées par ces insectes.

I.1.5. Effets des insecticides synthétiques sur l'environnement

Au delà de leur pouvoir protecteur, les insecticides synthétiques présentent bien des limites dont l'impact sur l'environnement nécessite une attention particulière. Les insecticides synthétiques peuvent être définis comme étant des produits chimiques synthétisés par l'Homme dans le but de tuer les insectes. Bien que l'utilisation de ces insecticides soit répandue, ils peuvent engendrer de nombreux dommages :

- sur la faune, en plus de la disparition des auxiliaires naturels qu'ils peuvent entraîner (Khan et Selman, 1987), les insecticides synthétiques sont à l'origine de l'apparition des résistances chez bon nombre de ravageurs (Arnaud *et al.*, 2001; Tapondjou *et al.*, 2002 ; Park *et al.*, 2003; Hou *et al.*, 2004). Cette résistance se traduit par la capacité de l'insecte à survivre et à se reproduire en présence des doses élevées, qui initialement limitaient son évolution (Francis *et al.*, 1998 ; Lee, 2002). L'utilisation intensive du malathion par exemple dans la protection des grains a

entraîné en 1961 le premier cas de résistance du *Tribolium castanaeum* (Herbst.) (Arnaud *et al.*, 2001 ; Haubruge *et al.*, 2002). Les travaux de Regnault Roger *et al.* (2002) indiquent que le nombre d'espèces devenues résistantes est passé de 550 en 1990 à 800 en 1992. En plus de l'apparition des espèces résistantes, d'autres effets résultant de l'utilisation intensive des pesticides se sont manifestés comme la résurgence des populations d'insectes.

- sur l'environnement, les résidus des pesticides agissent de manière lente mais certaine. Ils sont à l'origine de la dégradation de l'écosystème et de la biodiversité (Lajide *et al.*, 1995 ; Lamiri *et al.*, 2001). Certains pesticides tels que le méthylbromure entraînent une altération de la couche d'ozone (Kim *et al.*, 2003). D'autres comme les organochlorés ont la propriété de rester intact dans la nature pendant plusieurs années (Hoyer *et al.*, 2002).

Cependant, la toxicité des insecticides synthétiques est le résultat de plusieurs facteurs qui sont :

- la présence de leurs résidus dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments pour animaux par suite de l'utilisation d'un insecticide (Goudoum, 2010). Les denrées étant traitées à des phases proches de celles des préparations culinaires, les quantités absorbées par les consommateurs sont non négligeables (Ngamo, 2004). L'intoxication peut se faire par une persistance du produit dans la denrée (Prates *et al.*, 1998 ; Hoogland et Holen, 2001 ; Taponjou *et al.*, 2002). Les insecticides de la famille des POP (Polluants Organiques Persistants), représentés principalement par l'Aldrine, le Camphor, le Dieldrine, l'Endrine et le Termitox, sont capables de s'incorporer dans la chaîne alimentaire, suite à la contamination de l'eau, de l'air ou du sol (Lincer *et al.*, 1981). Leur forte accumulation chez l'homme est à

l'origine de cancers (substances cancérigènes), de malformations congénitales (substances tératogènes) ou de transformations génétiques (substances mutagènes).

- la mauvaise utilisation des insecticides synthétiques de la part des paysans : du fait de l'ignorance des risques, cette mauvaise utilisation accentue les problèmes de toxicité des insecticides chimiques. De nombreux paysans utilisent des fongicides, des acaricides et des insecticides destinés aux semences pour le stockage des grains (Noudjou *et al.*, 2004). Ainsi, l'intoxication peut survenir par une mauvaise utilisation (Levine, 1991 ; Agouké et Bell, 1994) de pesticides. Quand bien même le produit adéquat est utilisé, les doses indiquées ne sont pas toujours respectées ;

- la commercialisation sur les marchés locaux, des produits transférés de leur emballage d'origine, répartis et vendus dans d'autres emballages (Proctor, 1994). Tout cela étant dû au fait que dans la plupart des pays en développement, la législation régissant le contrôle de la composition, des importations et de la commercialisation des produits phytosanitaires n'existe pas ou n'est tout simplement pas appliquée. La législation internationale est peu implémentée. Ce manque de contrôle rigoureux favorise également la forte utilisation dans ces pays des produits bannis tels que les POPs (polluants organiques persistants) à utilisation restreinte dans les pays développés (Proctor, 1994). Le Cameroun n'est pas épargné puisque la FAO a répertorié entre 1994 et 1995, de 50 à 500 tonnes de pesticides bannis de la liste des pesticides commerciaux (Golob *et al.*, 1999).

I.1.6. Mode d'action des insecticides synthétiques

La plupart des insecticides sont des substances neurotoxiques (Scotti, 1978), elles provoquent une hyperactivité générale, perturbant les mouvements,

l'alimentation et entraînent des tremblements et ou des convulsions, aboutissant à la paralysie et à la mort de la cible (Regnault-Roger, 2002). D'autres par contre agissent sur les mécanismes respiratoires (Park *et al.*, 2002) et pénètrent dans la cible soit par contact, soit par ingestion ou encore par inhalation (Regnault-Roger, 2002).

I.1.7. Les ravageurs des grains

En Afrique, les insectes infestants les denrées stockées sont très nombreux, et très diversifiés (Danho *et al.*, 2003). La prédominance des ravageurs de stocks varient en fonction des différentes zones écologiques et des denrées du Cameroun (Ngamo, 2004). Ils sont la cause de la réduction de poids, de la qualité, de la valeur commerciale et de la viabilité des semences (Dal *et al.*, 2001). D'après les travaux de prospection réalisés dans certaines zones du Cameroun, il ressort que parmi les Coléoptères, les charançons constituent un groupe important au sein des insectes ravageurs des denrées stockées, du fait qu'ils s'attaquent aux grains entiers (Bell, 1994). En zone de savane sèche (Nord, Extrême-Nord), ils sont représentés par *Sitophilus zeamais*, *Sitophilus oryzae*; rencontrés respectivement dans le maïs et dans le riz.

S. zeamais, est une espèce apte au vol et peut s'attaquer aux céréales dès le champ (Weidner et Rack, 1984). Ce coléoptère de 2,5 à 5 mm de long possède un rostre qui lui permet de perforer les grains (figure 1) (Delobel et Tran, 1993). L'accouplement dure 4 à 5 heures (Walgenbach et Burkholder, 1987), et le rythme de ponte est de 1 à 3 œufs par jour pendant 2 à 3 mois avec un total de 300 à 400 œufs (Scotti, 1978). La femelle dépose ses œufs dans une graine entière suffisamment volumineuse, pour permettre à la larve de se développer ; mais un seul se

développera (Delobel et Tran, 1993 ; Philogène *et al.*, 2002 ; Danho, 2003). Après six jours, les œufs donnent des larves qui s'alimentent à l'intérieur de la graine pendant environ 25 jours avant le stade adulte. Ces adultes peuvent vivre jusqu'à 12 mois (Kossou *et al.*, 1992). L'espèce ne peut se multiplier qu'entre une température de 13 à 34°C. Le cycle de développement de l'œuf à l'adulte dure entre 35 et 110 jours, en fonction de la température, de l'humidité et de l'hôte. A cause des perforations qu'il réalise, *S. zeamais* constitue une porte d'entrée à d'autres ravageurs secondaires tel que *Tribolium castaneum* qui reste important de par les quantités de farine de forage produites lors de la destruction des grains par les larves et les adultes (Kouninki, 2007).



Figure 1 : *Sitophilus zeamais* adulte (Delobel et Tran, 1993).

I.2 Huiles essentielles

La présence des molécules volatiles dans les cellules des plantes est à l'origine des parfums qu'exhalent ces dernières. Ces substances volatiles, désignées par le terme « essence » sont des sécrétions naturelles élaborées par les plantes (Bernard *et al.*, 1988). De par leur caractère visqueux et hydrophobe, ainsi que leur solubilité dans les huiles et les graisses, ces molécules ont reçu le nom « huile essentielle ».

Les huiles essentielles sont largement répandues dans le règne végétal en proportion relativement faible (<1%) et peuvent cependant atteindre chez certaines espèces comme *Eugenia caryophyllata* L. (clou de girofle) près de 15% (Bernard *et al.*, 1988). Ces huiles se concentrent dans les poches de sécrétion situées sur les feuilles, dans les tiges, les écorces (cannelier), les racines (vétiver), les rhizomes (gingembre), les fruits (anis et orange), le bois (camphre) et même parfois à partir des gommages qui s'écoulent du tronc des arbres. La composition des essences peut varier d'un organe à un autre pour la même plante ; c'est le cas du citronnier dont l'huile essentielle provenant des feuilles a une composition différente de celle des fleurs.

I.2.1. Biogenèse des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes constitués principalement de composés terpéniques qui font partie des métabolites dits secondaires de la plante (Banthorpe, 1994 ; Mazen, 2002). Wallach (1907) présente les terpènes comme formés d'unités d'isoprène (2-méthylebuta-1,3diène) et classés en : hémiterpènes (C₅), monoterpènes (C₁₀), sesquiterpènes (C₁₅), diterpènes (C₂₀), sesterpènes (C₂₅), triterpènes (C₃₀), tétraterpènes (C₄₀) et polyterpènes ou polyisoprènes (>C₄₀), suivant le nombre d'unités d'isoprènes. Les monoterpènes sont considérés comme volatils et les sesquiterpènes comme semi-volatils (Kesselmeier et Staudt, 1999).

Deux voies de synthèse des terpènes sont reconnues dont l'acide mévalonique (MVA) et le phosphate deoxyxylulose (ou le méthylerythritol (MEP)) sont les principaux intermédiaires (Fowler *et al.*, 1999 ; Eisenreich *et al.*, 2001 ; Hecht *et al.*, 2002 ; Rohdich *et al.*, 2001 ; Bartram *et al.*, 2006). Quelle que soit la voie de synthèse,

elle conduit à la condensation de l'isopentenyl pyrophosphate (IPP) et du 3,3-diméthyleallylpyrophosphate (DMAPP) (Mahmoud et Croteau, 2002). Au cours de cette synthèse, les composés de chaque classe proviennent d'un même précurseur, comme le montre la figure 2. La synthèse par l'acide mévalonique a lieu dans le cytosol et conduit aux précurseurs des sesquiterpènes : le farnesyl diphosphate (FDP ou FPP). La synthèse par le méthylerythritol (issu du phosphate deoxyxylulose) se déroule dans le chloroplaste et donne les précurseurs des monoterpènes : le geranyl diphosphate (GDP ou GPP), et des diterpènes : le geranyl-farnesyl pyrophosphate (GGDP ou GGPP) (Banthorpe, 1994 ; Mazen, 2002 ; Bartram *et al.*, 2006).

Les précurseurs vont donner des terpènes qui vont subir diverses réactions d'addition, d'élimination et de réarrangement catalysées par des enzymes spécifiques pour donner d'autres composés terpéniques (figures 3, 4, 5) (Banthorpe, 1994 ; Loza Tavera, 1999 ; Mahmoud et Croteau, 2002 ; Mazen, 2002).

Le geranyl pyrophosphate (GPP) conduit à des monoterpènes aliphatiques hydrocarbonés. Ceux-ci vont subir diverses réactions d'addition, élimination et réarrangement catalysées par des enzymes spécifiques pour donner d'autres monoterpènes aliphatiques, hydrocarbonés, aromatiques, oxygénés. La figure 3 montre la biosynthèse du limonène qui est un monoterpène.

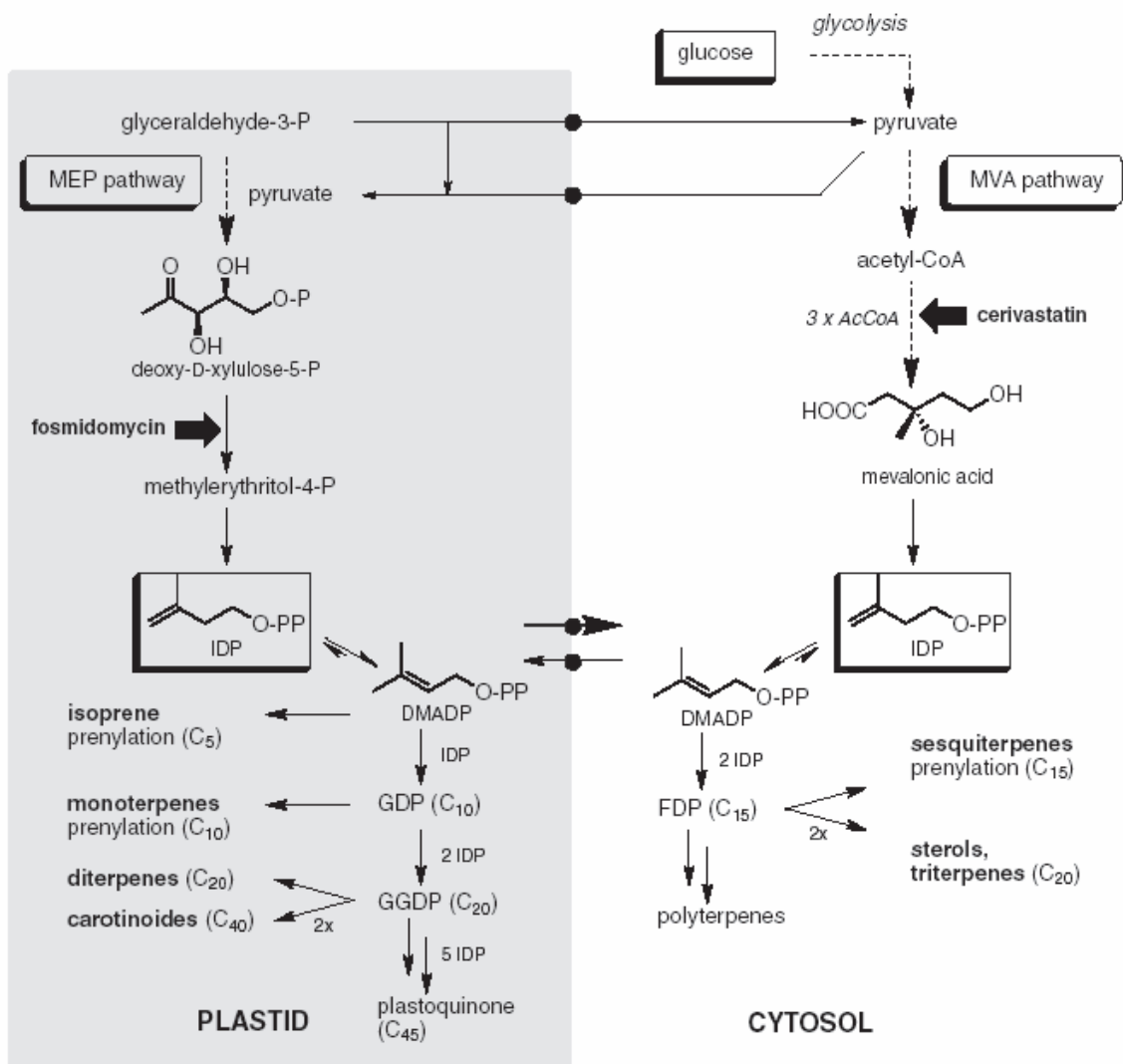


Figure 2 : Biosynthèse des terpènes dans le chloroplaste et le cytosol (Bartram *et al.*, 2006)

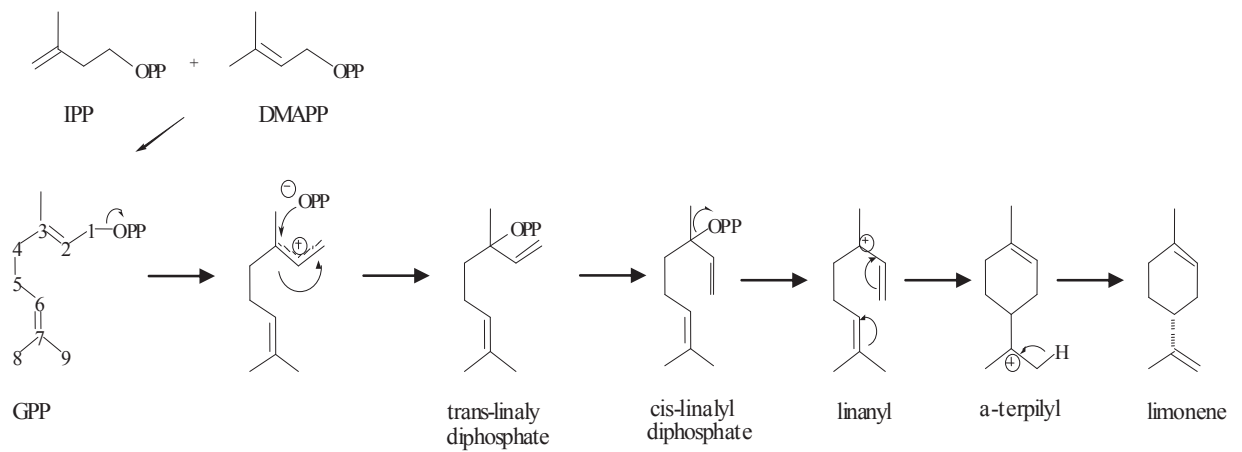


Figure 3 : Biosynthèse du limonène (Mazen, 2002)

Les figures 4 et 5 montrent la diversité des classes de produits et des structures moléculaires issues d'un même précurseur (Banthorpe, 1994 ; Loza, 1999 ; Mahmoud et Croteau, 2002 ; Mazen, 2002). Le géraniol, le linalool, le cis-ocimène proviennent d'une même molécule de même que l' α -thujène et le sabinène (figure 4). Le farnesyl diphosphate conduit à la formation du germacrène A, à partir duquel l' α -guaiène et l' α -bulnesène par exemple seront synthétisés (figure 5).

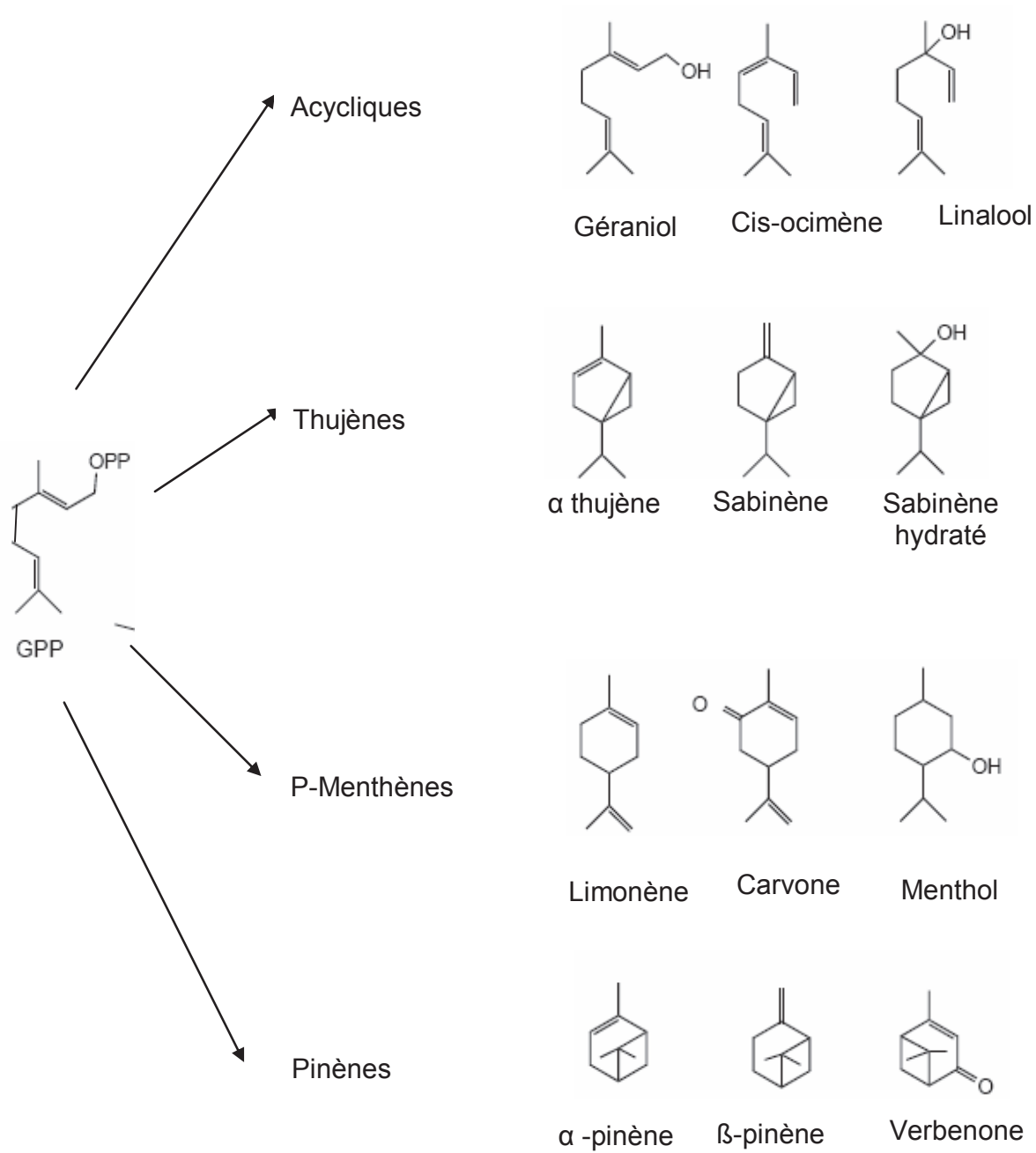


Figure 4 : Biosynthèse des monoterpènes (Mahmoud et Croteau, 2002)

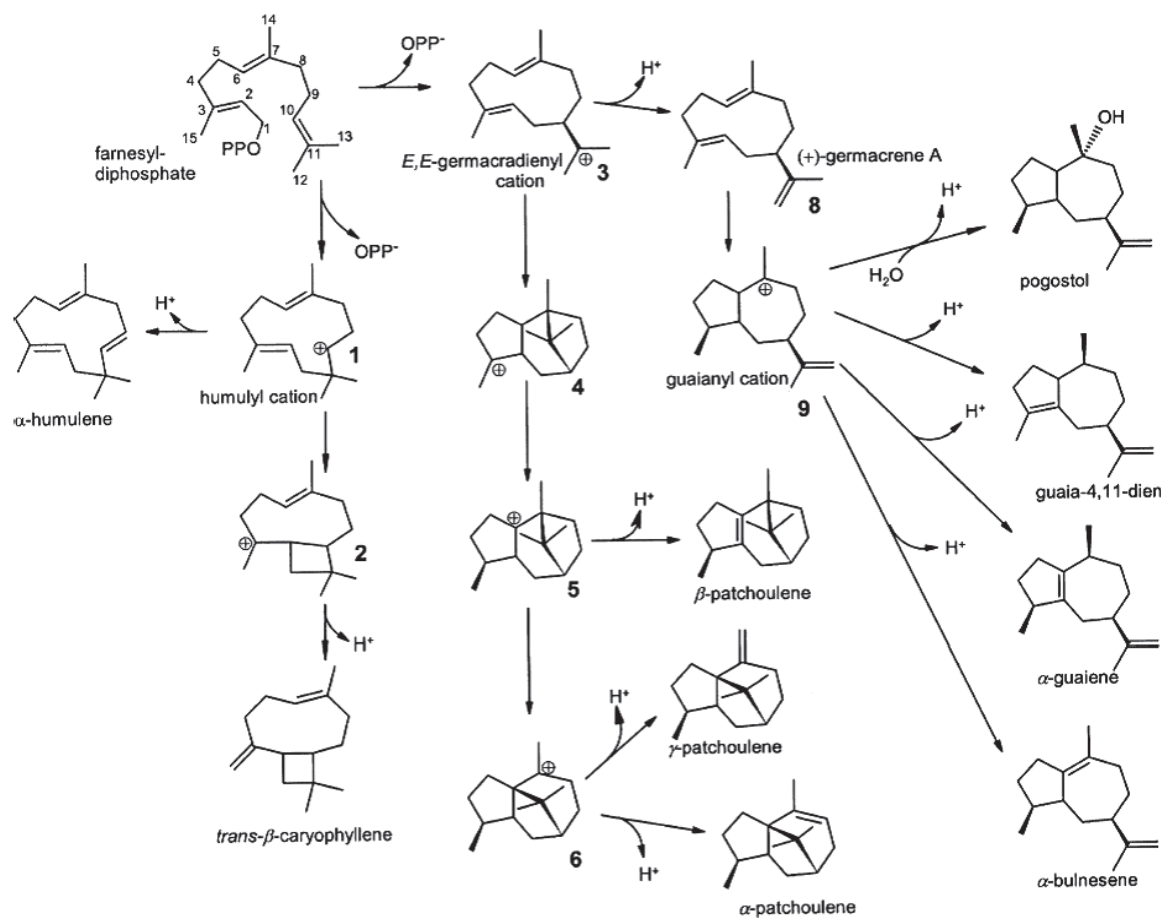


Figure 5 : Biosynthèse des sesquiterpènes (Deguerry *et al.*, 2006)

I.2.2. Rôle des composés terpéniques pour la plante

Les composés terpéniques sont induits et émis par la plante en réponse à des facteurs biotiques et abiotiques internes (génétique et biochimique) et externes (écologique) (Penuelas *et al.*, 1995). Ils constituent un système de défense de la plante particulièrement contre les insectes herbivores (Kessler et Baldwin, 2001 ; Grodnitzky et Coats, 2002). L'attaque par ces insectes va conduire à une augmentation de la libération des substances volatiles telles que le linalool et le

farnesène par les feuilles de maïs, et/ou à la synthèse de nouveaux composés (E- β -ocimène par les feuilles de concombre) (Paré et Tumlinson, 1999 ; Birkett *et al.*, 2000 ; Neveu *et al.*, 2002 ; Pichersky et Gershenzon, 2002 ; Bouwmeester *et al.*, 2003). La synthèse des terpènes à la suite d'une attaque par les insectes herbivores est provoquée par des éliciteurs, particulièrement la volicitine, présents dans la salive de ces insectes (Bonnemain et Chollet, 2003 ; Holopainen, 2004). Les composés libérés vont inhiber la croissance des larves et attirer les prédateurs et les parasitoïdes des herbivores. En effet, les composés libérés, spécifiques à l'insecte agresseur, vont se comporter comme des signaux guidant les parasites vers l'agresseur, d'autant plus que la libération de ces composés peut se faire uniquement sur la partie de la plante attaquée (Bouwmeester *et al.*, 2003). Une plante peut ainsi indirectement réduire de plus de 90% les attaques d'insectes herbivores (Kessler et Baldwin, 2001 ; Holopainen, 2004). Sur une plante, les molécules volatiles libérées par les feuilles attaquées peuvent être différentes de celles libérées par les feuilles saines (Paré et Tumlinson, 1999).

La plante émet également des composés terpéniques pour se protéger d'organismes pathogènes et d'autres espèces végétales (Banthorpe, 1994 ; Holopainen, 2004). L'eucalyptol et le camphre émis par l'eucalyptus inhibent la germination et le développement des espèces avec lesquelles elle est en compétition, et les espèces *Buddleja* produisent des sesquiterpènes tels que la buddlenine, contre les moisissures (Banthorpe, 1994, Houghton *et al.*, 2003).

Les composés terpéniques ne servent pas uniquement à protéger la plante, certains composés tels que le linalool ou l'eugénol émis par les fleurs attirent les

insectes pollinisateurs (Pichersky et Gershenzon, 2002 ; Holopainen, 2004 ; Gerhenson et Dudareva, 2007).

I.2.3. Les principales techniques d'extraction des huiles essentielles

De nombreuses techniques permettent d'extraire l'huile essentielle des plantes et de préserver leurs composés volatiles. Ces techniques d'extraction évoluent dans le but d'améliorer le rendement d'extraction ainsi que la qualité de l'huile essentielle obtenue.

I.2.3.1. Entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur est l'un des procédés les plus anciens d'extraction des matières volatiles (Bernard *et al.*, 1988). Cette technique d'extraction est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatiles contenus dans les végétaux sont entraînaables par la vapeur d'eau. Cet entraînement dépend de plusieurs facteurs : le coefficient de partage des composés entre la vapeur d'eau et la plante, la vitesse de diffusion des composés, leur solubilité dans l'eau, la pression partielle de vapeur, la durée et la vitesse de transfert de chaleur (Boelens *et al.*, 1990).

Il existe des variantes à ce procédé qui traduisent la manière avec laquelle la vapeur d'eau est produite et mise au contact de la plante :

- *La distillation à vapeur saturée*, le matériel végétal n'est pas en contact avec l'eau, il est placé sur une grille perforée au dessus de la base de l'alambic.

- *L'hydrodiffusion* qui consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau à très faible pression (0,1 bar) (Boelens *et al.*, 1990) à travers la masse végétale.

- *L'hydrodistillation* où le matériel végétal est introduit directement dans l'eau et le mélange est porté à ébullition. Mais la température de distillation autour de 100°C, la durée de distillation et l'acidité peuvent donner lieu à des réactions telles que l'hydrolyse des esters, la polymérisation des aldéhydes ou la décomposition d'autres composés.

I.2.3.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'hydrodistillation

Lors de la distillation des huiles essentielles, il existe des échanges de matière entre les phases solide, liquide et vapeur, d'où l'influence d'un grand nombre de paramètres sur la qualité et le rendement de la production.

Les expérimentations conduites jusqu'à épuisement du substrat en essence montrent que la durée de la distillation est plus longue pour les plantes ligneuses que pour les herbacées (Koedam, 1982). Cette différence est fortement liée à la localisation des structures d'élaboration ou de stockage des essences qui peuvent être superficielles ou internes. De ce fait, elles ont une influence sur le déroulement de l'hydrodistillation, notamment les mécanismes successifs mis en jeu, et par conséquent sur la durée.

Dans le cas où ces structures sont superficielles, la membrane externe ou la cuticule qui constitue les seules barrières à la libération de l'huile essentielle, est vite rompue à ébullition, les composés volatils sont aussitôt évaporés. Lorsque les essences sont sous-cutanées, elles doivent d'abord diffuser à travers l'épaisseur du tissu végétal avant d'entrer en contact avec l'eau ou sa vapeur. Elles sont alors évaporées comme dans le cas des sécrétions superficielles (Koedam, 1982).

Pour ce qui est de la localisation des sites producteurs d'essence, les molécules odorantes sont rencontrées dans tous types d'organes : racine, tige, bois, écorce, feuille, fleur, fruit, etc. Elles sont produites par diverses structures spécialement différenciées dont le nombre et les caractéristiques sont très variables.

I.2.3.1.2. Effets physico-chimiques au cours de l'hydrodistillation : Cas du sabinène

Au cours de l'hydrodistillation, le milieu aqueux est compris entre pH 4 et pH 7 et résulte de l'immersion du matériel végétal. Il atteint occasionnellement des valeurs inférieures à 4 pour certains fruits (Koedam, 1982). Les constituants de l'essence native sont soumis aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur, et peuvent subir des modifications chimiques. L'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère sensiblement de l'essence originelle, d'autant plus que l'ébullition est longue et le pH faible (Morin et Richard, 1985). La matière fait l'objet de réactions chimiques diverses : hydrolyses, déprotonations, hydratations et cyclisations (Morin et Richard, 1985) pouvant être catalysées par des métaux présents à l'état de traces dans la plante.

L'hydrolyse d'esters est souvent la première réaction qui se produit. Elle conduit à la formation d'acides organiques qui à leur tour catalysent les réactions de cyclisation et de déshydratation (Ganou, 1993). La dégradation du sabinène donne un exemple des transformations chimiques de l'huile essentielle lors de l'hydrodistillation.

Les fréquentes modifications chimiques du sabinène ont été étudiées par Koedam (1987). Ils constatent qu'en milieu acide dilué ce composé se transforme en

terpinèn-4-ol, réaction déjà signalée par Teisseire (1987). Le réarrangement du sabinène produit en plus du terpinèn-4-ol, de l' α -terpinène, du γ -terpinène, et du terpinolène (figure 6).

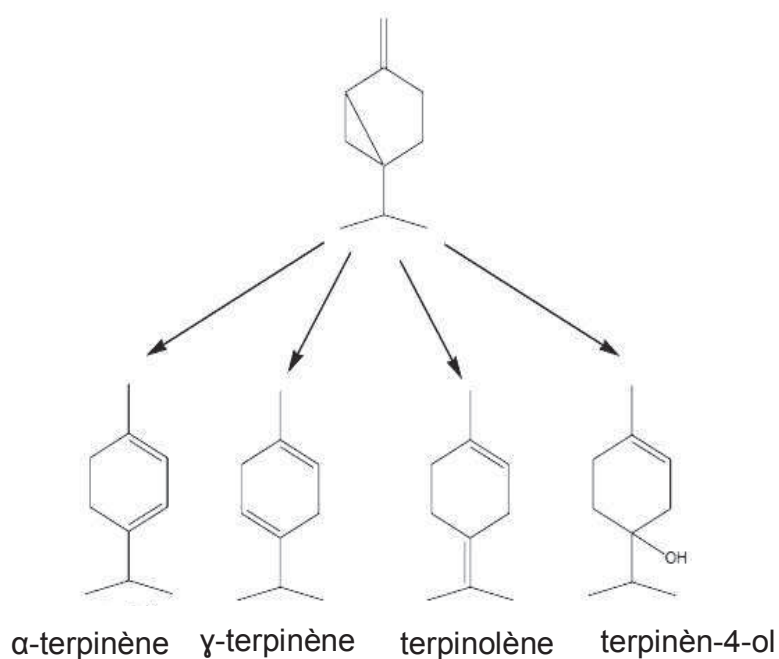


Figure 6 : Les principales modifications du sabinène lors de l'hydrodistillation

Pour limiter les réactions parasites ou secondaires, Morin et Richard (1985), préconisent de maintenir le pH proche de la neutralité et de minimiser la durée d'hydrodistillation, quand bien même, nous savons que la dégradation de la matière végétale induit la formation d'un milieu acide fortement tamponné. Parmi les constituants sujets aux artefacts, les monoterpènes (mono et bicycliques), les alcools monoterpéniques, les aminoacides soufrés et les oxydes sesquiterpéniques ont été signalés comme des composés particulièrement sensibles (Hernandez, 2005).

La période de récolte, les conditions de transport, de séchage et de stockage peuvent également engendrer des dégradations enzymatiques. Il est à noter que

d'autres facteurs tels que les traitements appliqués avant ou pendant l'hydrodistillation (broyage, dilacération, dégradation chimique, pression, agitation) contribuent à la variation du rendement et de la qualité de l'huile essentielle (Morin et Richard, 1985). La composition chimique des huiles essentielles dépend quant à elle de l'organe utilisé, de la maturité de la plante et des activités métaboliques en cours (floraison et la maturation du fruit) (Gupta, 1996, Msaada *et al.*, 2007).

I.2.3.2. Autres procédés d'extraction des huiles essentielles

I.2.3.2.1. Extraction par des solvants organiques

Les huiles essentielles ont la propriété de se solubiliser dans la plupart des solvants organiques en particulier les hydrocarbures aliphatiques (n-pentane, n-hexane) (Bernard *et al.*, 1988). Les solvants, purs ou en mélange (Luque de Castro *et al.*, 1999) sont choisis en fonction de leurs propriétés, entre autre, la polarité, la température d'ébullition, la réactivité, la possibilité d'être recyclés. L'extraction directe des plantes par des solvants organiques entraîne divers constituants avec les huiles essentielles. L'extrait récupéré est appelé concrète, il contient des pigments, des matières grasses et d'autres composés. Le traitement à froid de la concrète par l'alcool absolu, et la distillation fractionnée, permettent d'obtenir, la phase dite « absolue » qui contient la majeure partie des composés volatils.

I.2.3.2.2. Extraction par le dioxyde de carbone supercritique

L'extraction par le CO₂ fait partie des plus récents procédés d'extraction de substances naturelles. Cette technologie utilise le CO₂ à l'état liquide ou supercritique. Le CO₂ passe à l'état supercritique lorsqu'il est soumis à une pression supérieure à

73 bars et à une température supérieure à 31,4°C (Bernard *et al.*, 1988). Dans ces conditions, il possède un bon pouvoir dissolvant plus ou moins sélectif selon la température, la pression et la nature des solutés, qui vont déterminer le rendement d'extraction et la composition de l'extrait (Menaker *et al.*, 2004 ; Casas *et al.*, 2007 ; Kazazi *et al.*, 2007). D'après Bernard *et al.* (1988), on peut jouer sur la pression et le taux d'hydratation relatif de la plante pour séparer les huiles essentielles, mais aussi un composé odorant particulier d'une huile essentielle. L'extraction par le CO₂ se caractérise par une absence de toxicité et de résidus (Luque de Castro *et al.*, 1999) qui permet d'obtenir des produits de meilleure qualité comparée aux procédés classiques d'extraction des huiles essentielles (El Hattab *et al.*, 2007 ; Gomes *et al.*, 2007 ; Rout *et al.*, 2007). La principale limite de ce procédé d'extraction est liée au coût élevé de l'appareillage capable de travailler à des pressions élevées. Ce mode d'extraction est peu valorisable en milieu rural africain car il nécessite des procédés coûteux et difficiles à mettre en œuvre compte tenu des contraintes techniques et logistiques.

I.2.4. Qualité des huiles essentielles

La qualité d'une huile essentielle dépend de nombreux facteurs parmi lesquels : l'état de maturation de la matière végétale ; sa provenance (les feuilles, les fruits, les rhizomes) ; son lieu de récolte (qui conditionne sa composition chimique) ; le procédé d'obtention ; son pouvoir aromatisant et ses conditions de conservation (Philogène *et al.*, 2002).

La qualité des essences des plantes est également régie par ses propriétés principalement physiques. Les huiles essentielles sont extrêmement volatiles et photo

labiles, raison pour laquelle elles tâchent le papier de manière passagère contrairement aux lipides ordinaires. Elles sont généralement incolores ou jaune pâle, on retrouve également des huiles essentielles de couleur noire (huile essentielle de *Bidens pilosa*), bleue (huile essentielle de camomille), verte (huile essentielle d'absinthe), rougeâtre (huile essentielle de cannelle). La majorité des huiles essentielles est moins dense que l'eau mais il en existe quelques unes plus denses (leur densité varie de 0,75 à 1,096). Elles sont liquides à température ambiante et possèdent une température d'ébullition variant de 160°C à 240°C (Jirovertz *et al.*, 1997). Elles possèdent généralement un indice de réfraction élevé, ainsi qu'un pouvoir rotatoire puisqu'elles sont composées principalement de molécules asymétriques. Les huiles essentielles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre et le phosphore. Elles sont solubles dans l'éther, les alcools, les solvants organiques, mais insolubles dans l'eau à laquelle elles communiquent leur odeur. Toutes ces propriétés spécifiques aux huiles essentielles exigent des méthodes de conservation adéquates : flacons colorés, bouchés hermétiquement, et stockés à basse température (4°C), ce qui assure leur maintien à l'abri de l'air et de la lumière, évitant ainsi une polymérisation éventuelle ainsi qu'une résinification.

1.2.5. Bioactivité des huiles essentielles

Les huiles essentielles jouent divers rôles dans les plantes qui les produisent. Chez certaines plantes elles ont un rôle protecteur car elles repoussent les insectes. D'autres propriétés (antimicrobienne, antioxydante) sont également évoquées et montrent la diversité du potentiel des huiles essentielles (Goudoum, 2010).

I.2.5.1. Activité insecticide des huiles essentielles

La mise en évidence du potentiel insecticide des huiles essentielles est un moyen non seulement de comprendre l'utilisation traditionnelle des plantes pour la protection des denrées mais aussi d'offrir des possibilités nouvelles par la mise en œuvre d'extraits de plantes. Desphande et Tipnis (1977) ont montré la toxicité de certaines huiles essentielles dont *Ocimum basilicum* sur *Sitophilus oryzae* et sur *Tribolium castaneum* (Shaaya *et al.*, 1997). D'autres travaux récents (Bekele *et al.*, 1996 ; Shaaya *et al.*, 1997 ; Sékou Moussa *et al.*, 2000 ; Ngassoum *et al.*, 2003 ; Sékou Moussa *et al.*, 2001 ; Ngamo *et al.*, 2001 ; Kim *et al.*, 2003 ; Lee, 2002) mettent également en évidence la toxicité des huiles essentielles. Ces travaux révèlent que l'effet des huiles sur les insectes n'est pas systématique car on observe des réponses différentes suivant l'espèce d'insecte et d'huile essentielle. Ainsi d'après Shaaya *et al.* (1997) *T. castaneum* ($LC_{50}=11,1 \mu\text{L.L}^{-1}$) est plus résistant que *S. oryzae* ($LC_{50}=7,5 \mu\text{L.L}^{-1}$) ou *Rizoperta dominica* ($LC_{50}=9,6 \mu\text{L.L}^{-1}$) à l'effet fumigeant de l'huile essentielle de menthe, alors qu'il est deux fois plus sensible à l'huile essentielle d'*Eucalyptus nicholii* que *S. oryzae* (Lee, 2002).

D'autres travaux ont montré l'effet régulateur de croissance des huiles essentielles. On peut parler de la sensibilité des larves de *T. castaneum* à l'huile essentielle de *X. aethiopica* et *O. gratissimum* qui diminue avec l'âge (Kouninki *et al.*, 2005 ; Douka, 2002). Le développement des insectes est également freiné par la toxicité inhalatoire des huiles sur les adultes. Sékou Moussa *et al.* (2001) ont fait une étude sur l'action des huiles essentielles de *O. basilicum* et *O. gratissimum* et montrent que les mâles de *C. maculatus* sont plus sensibles que les femelles à ces huiles. Cette vulnérabilité des mâles face aux huiles essentielles semble générale

chez les insectes (Regnault-Roger, 2002). Par ailleurs ils n'observent pas d'effet significatif des huiles essentielles d'*O. basilicum* et *O. gratissimum* sur la germination des grains.

Un autre moyen d'évaluer l'activité des huiles essentielles est de travailler non pas avec le mélange complexe qu'elles représentent, mais d'étudier l'action spécifique des principaux composés des huiles essentielles. Plusieurs monoterpènes (eucalyptol, limonène, eugénol, isoeugénol, méthyleugénol, camphre, acétate de bornyle, myrcène, α -phellandrène, α -pinène, sabinène, terpinolène) ont été testés par Obeng-Ofori *et al.* (1996), Obeng-Ofori *et Reichmuth* (1997), Prates *et al.* (1998), Huang *et al.* (2002), Park *et al.* (2003). Tous ces auteurs arrivent à la même conclusion sur la toxicité des composés des huiles essentielles : des taux de mortalité de 100% sont atteints et l'inhibition totale de ponte et d'émergence des insectes sur les grains traités est conservée. Cependant, l'action des composés est certes puissante mais de courte durée. Ainsi, Obeng-Ofori *et al.* (1996), prolongent l'activité de l'eugénol et de l'eucalyptol sur le maïs de 24h à 90 jours, en les combinant aux huiles végétales.

L'efficacité des huiles essentielles en tant qu'insecticides est la préoccupation de nombreux chercheurs. Les travaux effectués concourent à mettre en évidence les différents éléments pouvant accroître l'action des huiles essentielles contre les insectes ravageurs. Ces études constituent une étape indispensable pour le développement de l'utilisation des huiles essentielles dans la lutte contre les ravageurs de grains. Pour tous ces auteurs, les huiles essentielles sont des substances fumigènes dotées de réelles potentialités insecticides à valoriser.

I.2.5.2. Autres activités biologiques des huiles essentielles

Les composés chimiques retrouvés dans les huiles essentielles responsables de l'odeur de celles-ci sont des substances actives dotées de propriétés antibactériennes, fongicides et insecticides (Poitou, 1996 ; Ngamo *et al.*, 2001 ; et Jirovetz *et al.*, 2000). Les plantes ont toujours été utilisées en médecine traditionnelle pour leurs propriétés biologiques. Ces propriétés leur étant conférées par leurs diverses composantes parmi lesquelles les huiles essentielles (Baba Moussa *et al.*, 1997). Ces huiles essentielles, grâce à leur composition chimique riche en terpènes, alcools, aldéhydes ont été reconnues comme dotées de pouvoirs antiseptiques. Dans le domaine microbiologique, plusieurs travaux ont été effectués dans le but de montrer leur activité anti- microbienne (Boakye *et al.*, 1977 ; Thomas, 1989 ; Garry *et al.*, 1997 ; Amvam Zollo *et al.*, 1998 ; Andriantseferana *et al.*, 1998).

De même, certaines huiles présentent une activité antifongique. On peut citer celles de *Eucalyptus globulus*, *Thymus vulgaris* et *Lavandure officinalis* (Tchoumboungang, 1997), et d'après les travaux de Pruthi (1980), les effets bactéricides des huiles essentielles d'*O. gratissimum* et *Cinnamomum zeylanium* ont été prouvées. Les propriétés bactéricides se justifient par leur pH acide dans la mesure où la pullulation microbienne est favorisée par l'alcalinité tandis que l'acidité s'y oppose ; ces propriétés se justifient également par l'effet de l'hydrophobicité des composés terpéniques : cas du thymol et du carvacrol (Morten *et al.*, 2012). Car la structure phénolique du thymol lui confère des capacités de destruction membranaire par sa forte hydrophobicité et sa capacité à céder un proton, va pouvoir s'insérer dans la bicouche lipidique de bactéries. Ce qui va engendrer un phénomène de fluidification et entraîner une augmentation de la perméabilité membranaire. C'est la

conclusion à laquelle arrivent, Dubey *et al.* (2000), Nakamura *et al.* (1999), Nguéfack *et al.* (2004), Onawunmi *et al.* (1984).

1.2.6. Les huiles essentielles de *Xylopia aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum*

1.2.6.1. Huile essentielle de *Xylopia aethiopica* (Dunal)

Xylopia aethiopica est un arbre de 14-15 m de haut et de 60-75 cm de diamètre que l'on rencontre dans la zone forestière et spécialement le long des rivières dans les zones arides. C'est une plante de la famille des Annonacées dont le fruit est une gousse cylindrique légèrement recourbée de 2-3 mm de large. Le fruit mûr de couleur verte prend une coloration marron après le séchage. La figure 7 montre des fruits de *X. aethiopica* encore en croissance.



Figure 7 : *Xylopia aethiopica* (fruits frais).

Les fruits sont utilisés comme épice en cuisine, en médecine traditionnelle (contre la grippe, la bronchite et la dysenterie) et aussi pour le stockage des grains.

Les propriétés insecticides de *X. aethiopica* permettent de combattre les ravageurs des stocks (Okonkwo et Okoye, 1996), mais également les termites et autres insectes qui s'attaquent au bois (Ladjide *et al.*, 1995). L'activité antimicrobienne de *X. aethiopica* est aussi bien connue (Tatsadjieu *et al.*, 2003). Parmi les composés qui confèrent à *X. aethiopica* ses propriétés biologiques, on peut citer entre autre les diterpènes dont les kauranes, les trachylodanes, les kolanvanes (Hasan *et al.*, 1982 ; Harrigan *et al.*, 1994). D'après Ajiwe *et al.* (1998) les caractéristiques de l'extrait à l'éther de *X. aethiopica* sont favorables à son incorporation dans les résines utilisées pour la fabrication des peintures.

Plusieurs travaux ont été effectués sur l'analyse qualitative et quantitative de l'huile essentielle de *X. aethiopica*. On peut citer entre autres ceux de Thomas (1989) sur les échantillons de *X. aethiopica* du Nigéria ; de Poitou (1996) sur ceux du Benin ; de Jirovetz *et al.* (1997), Garry *et al.* (1997) et Noudjou (2004) sur ceux de différentes origines du Cameroun. Ainsi, la composition de l'huile essentielle des fruits de *X. aethiopica* rapportée dans la littérature montre qu'elle est constituée principalement de composés hydrocarbonés. Ces composés sont représentés par le β -pinène d'après Tomi *et al.* (1996) (37,0-40,5%), Ayedoun *et al.* (1996) (12-42%), Jirovetz *et al.* (1997) (18,3%) ou le sabinène (36,0%) d'après Poitou *et al.* (1996). Le germacrène D est le sesquiterpène le plus abondant et les composés oxygénés sont principalement le 1,8-cinéole et le terpinèn-4-ol. Une étude menée sur une huile provenant d'Egypte par Karawya *et al.* (1979) montre sa particularité avec plus de deux tiers de composés oxygénés, soit 23,4% de terpinen-4-ol, 16,3% de 1,8-cinéole et 11,1% d' α -terpinéol (Noudjou, 2004).

Les composés constituant les huiles essentielles peuvent également être la cause de défauts. Huang *et al.* (2002), et Regnault-Roger (2002) ont ainsi montré dans leurs travaux que l'activité insecticide des huiles essentielles étudiées s'atténue rapidement en raison de molécules facilement biodégradables et volatiles. Par ailleurs, les huiles essentielles brutes sont généralement présentes en très faible quantité ce qui rend leur manipulation difficile ; elles constituent des mélanges très concentrés et photo sensibles raisons pour lesquelles il est nécessaire de les diluer avant toute utilisation. De plus, leur utilisation peut être facilitée en les immobilisant sur des supports granulaires tels que des argiles de manière à préparer des formulations à haut pouvoir rémanent.

1.2.6.2. Huile essentielle d'*Ocimum gratissimum*

O. gratissimum est un arbuste de près de 3 m de hauteur, avec des feuilles ovales à lancéolées de 6 à 12 cm de long et 3 cm de large (figure 8). C'est une plante répandue dans les régions tropicales et qui est utilisée par les populations comme épice et plante médicinale (Pessoa *et al.*, 2002). On lui reconnaît de nombreuses vertus thérapeutiques. La décoction des feuilles est fébrifuge et diaphorétique, elle est aussi utilisée comme laxatif et contre le mal gastrique. Les feuilles de *O. gratissimum* sont également utilisées contre les infections respiratoires, la pneumonie, la toux, la conjonctivite. On pourrait attribuer l'effet thérapeutique de *O. gratissimum* à l'action des alcaloïdes, des tannins, ou des flavonoïdes, des stéroïdes, ou des triterpénoïdes qu'il contient (Offiah et Chikwendu, 1999 ; Grayer *et al.*, 2000).

D'autres propriétés d'*O. gratissimum* sont testées avec des extraits. Ainsi l'extrait au méthanol des feuilles a un effet hypoglycémique et permet de réduire le

taux de glucose dans le plasma des rats par exemple (Aguiyi et *al.*, 2000). Cet extrait provoque également une coagulation plus rapide du sang humain contrairement à l'extrait aqueux qui n'a pas d'effet (Edemeka et Ogwu, 2000). Des auteurs rapportent les propriétés anti diarrhéique (Offiah et Chikwendu, 1999), analgésique et spasmodique (Aziba et *al.*, 1999) de l'extrait aqueux d'*O. gratissimum*.



Figure 8 : *Ocimum gratissimum*

La toxicité d'*O. gratissimum* contre les insectes se manifeste aussi bien avec les feuilles (utilisées sous forme de poudre) (Awuah et Ellis, 2002 ; Oduyoye et *al.*, 2001) qu'avec l'huile essentielle qui possède également une activité antifongique notamment contre *Aspergillus flavus* (Dubey et *al.*, 2000). Nous avons recensé une abondante littérature rapportant la composition de l'huile essentielle de *O. gratissimum* (Jirovetz et *al.*, 1997 ; Cimanga et *al.*, 2002 ; Gupta et *al.*, 1996 ; Mohammed et *al.*, 1998, Pandey et *al.*, 2001, Cortez et *al.*, 1998 ; Medici et *al.*, 1992, Kouninki et *al.*, 2007). Tous ces travaux concordent sur l'existence des chémotypes dont cinq sont connus : les types citral, cinnamate d'éthyle, eugénol, linalool et thymol. Ces composés sont largement majoritaires dans l'huile essentielle et peuvent

atteindre plus de 80% en composés terpéniques (Pandey *et al.*, 2001). Toutefois certains auteurs rapportent des compositions qu'il est difficile de classer dans un des chémotypes cités. Ainsi Yayi *et al.* (1999) identifient 30,1% de γ -terpinène dans une huile du Bénin, Charles *et al.* (1993) montrent que le géraniol passe de 51,6% dans les jeunes feuilles à 73,3% dans les feuilles mûres. Ceci traduit probablement l'existence d'autres chémotypes.

I.3. Les argiles

Eslinger et Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine (inférieure à deux microns) des roches et des sols. Par contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose pour éviter la confusion d'utiliser le terme de « physil ».

Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur. La définition des argiles dépend donc de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites, etc.).

Selon la JNCs « the Joint Nomenclature Committees » de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la « Clay Minerals Society (CMS) », l'argile est un matériau en occurrence naturel, composé principalement de particules minérales très fines, qui est généralement plastique en contact avec de l'eau et qui devient dure après déshydratation. Cette définition se base sur les termes « plasticité et durcissement des argiles ».

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles (qui font partie des phyllosilicates) par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur

abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent aussi aux argiles des propriétés hydrophiles (Helmy *et al.*, 1999).

I.3.1. Origine et historique des argiles

Généralement, une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile, abondante à la surface de la terre, est aussi présente dans certaines météorites (Bergaya *et al.*, 2006).

Pauling (1930) a pu étudier les structures des argiles suite à plusieurs recherches. Trois grands groupes de phyllite ont été identifiées en fonction de leur structure lamellaire. Les travaux de Caillère *et al.* (1982) ont permis une classification logique de ces matériaux selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique.

A l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'Homme.

I.3.2. Les phyllosilicates

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La figure 9 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates (White, 1999). On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

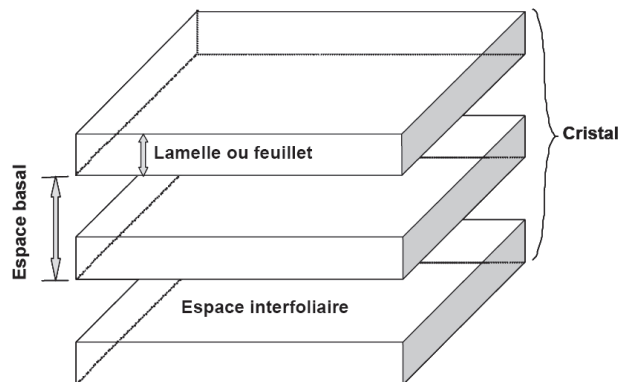


Figure 9 : Structure générale des phyllosilicates

I.3.2.1. Eléments structuraux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4^{4-} forment des feuillets infinis bidimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure 10a). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (Figure 10b).

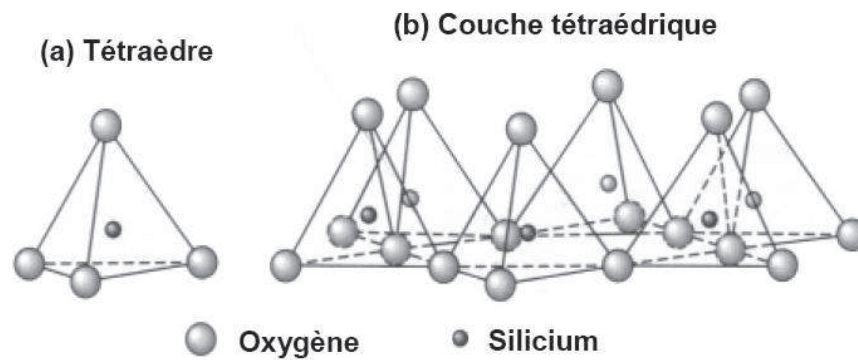


Figure 10 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique (b)

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} , dont les octaèdres de coordination (Figure 11a) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure 11b).

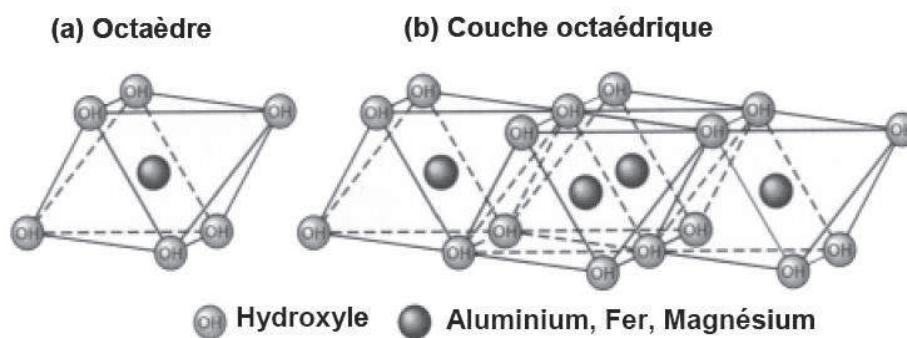


Figure 11 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et agencement d'octaèdres en couche octaédrique (b).

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (figure 12). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations encore appelés cations de compensation qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques (Elsinger *et al.*, 1988).

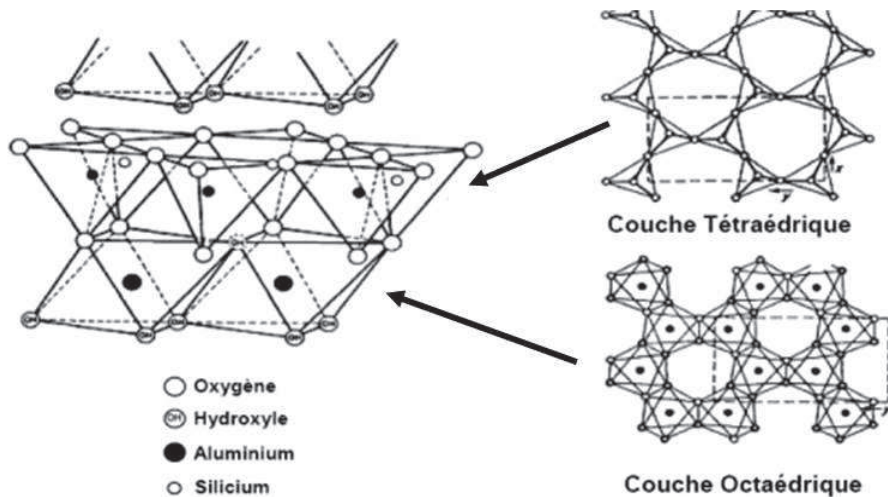


Figure 12 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1

I.3.2.2. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur la combinaison de feuillets, le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...). Quelques critères secondaires sont le polytypisme, la composition chimique, le type

d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés (Eslinger & Peaver ; 1988 ; Bergaya *et al.*, 2006).

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet issue des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). On distingue ainsi 4 groupes :

- *minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la kaolinite.

- *minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'espace interfoliaire.

- *minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène.

- *minéraux interstratifiés* : L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (tableau 1).

Tableau 1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux, leurs espèces et leur structure (Jasmund et Lagaly, 1992 cité par Bouras 2003)

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = Couche de tétraèdres O = Couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T - O T - O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Hectorite	Minéraux à 3 couches T - O - T T - O - T ↑
Illites Vermiculites Micas	Illites Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T - O - T - O T - O - T - O
Sépiolites Palygorskistes	Sépiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

I.3.2.2.1. Kaolinite

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des

empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères (Gridi-Bennadji, 2007).

I.3.2.2.2. Smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1) et qui présentent des propriétés de gonflement. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable (Pedro, 1995).

I.3.2.2.3. Illite

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2/1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le

fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible (Velde, 1995).

I.3.2.2.4. Chlorite

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de magnésium ou d'aluminium chargé positivement. L'épaisseur de feuillet atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température.

De nos jours, certaines applications nécessitant des phyllosilicates synthétiques, car les minéraux argileux sont très abondants dans la nature mais ils contiennent dans la plupart des cas des impuretés. Selon les applications visées, ces impuretés doivent être éliminées. De plus, la composition chimique des phyllosilicates varie d'un gisement à l'autre ou même au sein d'un même gisement, ce qui rend leur utilisation délicate. Par ailleurs, la taille des particules est hétérogène, ce qui pose des problèmes pour certaines applications. La synthèse des phyllosilicates permet de gouverner leur composition chimique, d'étudier leurs mécanismes de formation et de comprendre les relations structure-réactivité. Les méthodes de synthèse peuvent être classées en quatre catégories :

- à pression atmosphérique et basse température (<100°C) ;
- dans des conditions hydrothermales dites modérées (pression allant de la pression atmosphérique à quelques kbars et $100^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$) ;
- dans des conditions hydrothermales dites extrêmes (pression > 10 kbars et $T > 1000^{\circ}\text{C}$) ;
- en milieu fluoré comme dans le cas de la synthèse de la montmorillonite ou de la beidellite.

I.3.2.3. Propriétés des phyllosilicates

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés : leur surface spécifique ; leur capacité d'adsorption d'eau ; leur charge de surface ; leur micro structuration ; leur possibilité d'échanges ioniques ; leur gonflement dans des milieux organiques ; leur possibilité de greffage de molécules de type organosilanes (Velde, 1995).

I.3.2.3.1. Surface spécifique

La taille fine des particules d'argiles leur confère une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente (Elsinger *et al.*, 1988). Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Selon Eslinger *et al.* (1988) les smectites ont les surfaces totales maximales supérieures aux vermiculites, kaolinites et chlorites.

I.3.2.3.2. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (Velde, 1995). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes « swelling clays ». Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation

d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

Les minéraux gonflants ont une structure en feuillet à 1nm. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0,25 ou 0,52 nm d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement. Dans un climat à saisons contrastées, la présence de smectites conduit à une déstructuration du sol (les vertisols).

I.3.2.3.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

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

D'après Cailliere *et al.* (1982), la charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-O le long des surfaces (en bordure de feuillet) (équation 1). A faible valeur de pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique car une charge positive se développe. A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe car une charge négative apparaît. A l'équilibre ou au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange.

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.



I.3.2.3.4. Capacité d'échange cationique (CEC) et traitement organophile

La propriété essentielle des phyllosilicates est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (figure 13).

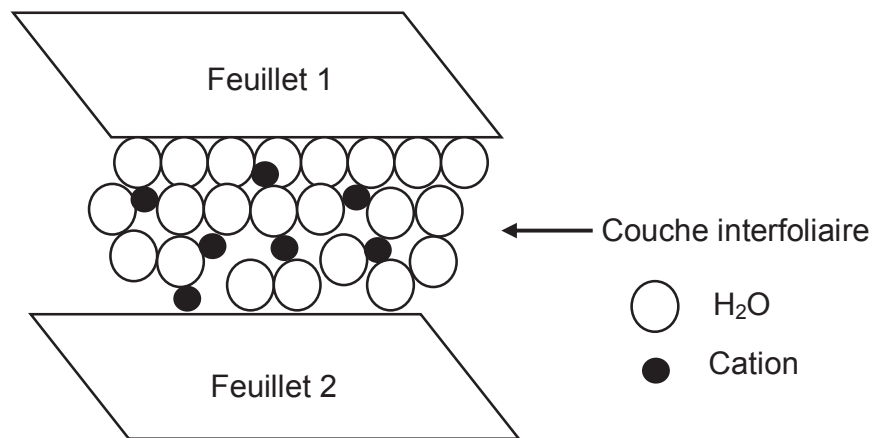


Figure 13 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa capacité d'échange cationique définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g de

minéral calciné. Il y a dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe :

- la présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : la plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. D'après Caillere *et al.*, (1982) pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles,

- les phénomènes de bordure (CEC externe) : aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

I.3.2.3.4.1 Echange des cations interfoliaires contre les cations inorganiques

De nombreuses études (Glaezer, 1953 ; Kozaki *et al.*, 1999 ; Krishna *et al.*, 1999) ont mentionné qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

- ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;

- ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$

Ce classement rend bien compte des comportements de Li^+ et Na^+ qui permettent un gonflement du matériau, de Ca^{2+} et Cs^+ pour lesquelles une hydratation limitée est observée. En revanche, il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^+ qui se comporte comme Na^+ ou Ca^{2+} . En ce qui concerne le potassium, Faisandier (1997) a montré que son effet principal est de provoquer la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 1nm).

1.3.2.3.4.2. Echange des cations interfoliaires contre des cations organiques

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minéraux hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles (Bergaya et Lagaly, 2001). Parmi les méthodes de modification organophile, l'échange cationique est celle la plus couramment mise en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre

les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire (Lagaly, 1986 ; Lan *et al.*, 1995 ; Wang, 1998).

1.3.2.3.4.3. Influence de la structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minérale argileux. Dans le cas de vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas de micas. Cependant, la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq / 100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les espaces interfoliaires peut être limitée par un encombrement stérique (Lan *et al.*, 1995). Une étude récente (Chavaria et Paul, 2006) montre par exemple que la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire contenant une seule longue chaîne carbonée permet d'avoir une excellente dispersion dans un polyuréthane thermoplastique par rapport à la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant deux longues chaînes carbonées. En effet, le sel d'ammonium avec une seule longue chaîne carbonée joue un rôle important dans la réduction de l'attraction feuillet-feuillet en facilitant l'accès aux polymères vers la surface silicate tandis que le sel avec deux chaînes limite stériquement l'arrivée des polymères à la surface de l'argile. Un des compromis les plus intéressants pour une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace interfoliaire semble donc être de travailler à partir d'un sel d'ammonium quaternaire avec une seule longue chaîne. De plus, Fornes *et al.* (2003) ont montré

que les polymères polaires comme les polyamides et les polyuréthanes ont une bonne affinité sur la surface polaire de l'argile.

1.3.2.3.4.4. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et ceux fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mac Atee (1959). Il a prouvé que pour un même ion alkylammoniums, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80% avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

Les cations compensateurs le plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

1.3.2.3.4.5. Influence de la nature de l'ion alkylammoniums

Le type d'ion alkylammoniums joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammoniums. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, on augmente la contribution

entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss (1963). Les résultats des travaux de Mc Atee (1959) ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

D'autre part, Choi *et al.* (2004) ont montré que l'argile traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant une fonction hydroxy éthyle permet d'avoir une bonne dispersion dans des polymères polaires. Chavaria *et al.* (2006) ont supposé que les polyuréthanes thermoplastiques ont une affinité vers la fonction hydroxyde de l'argile organophile comportant des fonctions hydroxy éthyle. En effet, une telle affinité est favorisée par une liaison hydrogène entre l'hydroxyde de l'argile organophile et la matrice polymère ce qui permet d'avoir un système exfolié.

Les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent donc également sur la qualité de l'échange ionique. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque le cation ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les hydroxydes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène (Finnigan *et al.*, 2005)

I.3.2.3.4.6. Organisation des ions alkylammoniums à la surface des feuillets

D'après les travaux de Lagaly (1986) et Hackett *et al.* (1998) il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire. Le type d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. L'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques.

Lagaly (1986) a décrit les conformations probables des ions alkylammoniums à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches, en bicouches, suivant un arrangement pseudo trimoléculaire ou de type paraffinique (Figure 14).

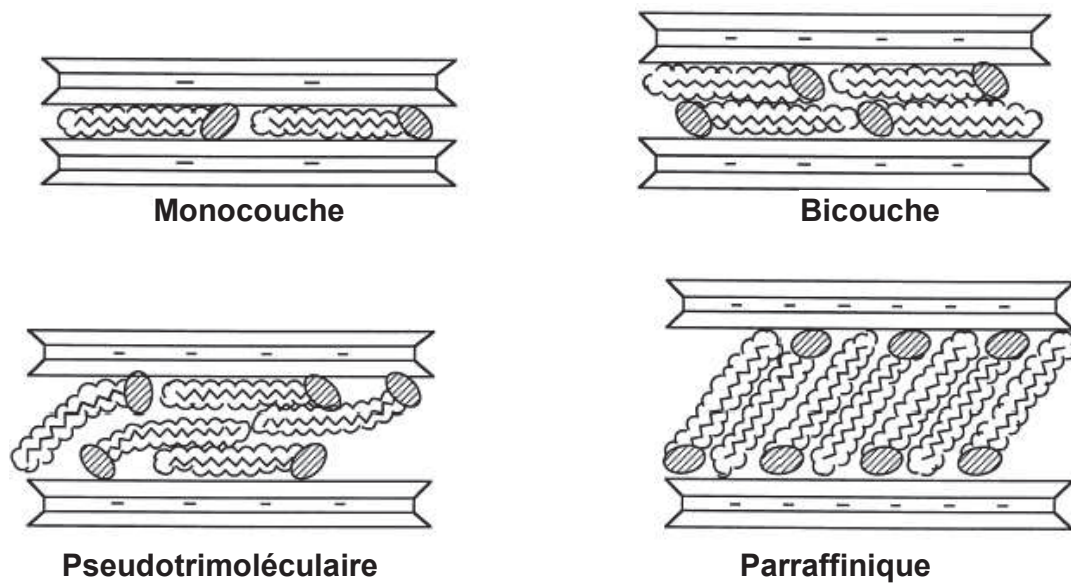


Figure 14 : Conformations probables des ions alkylammoniums à la surface des feuillets selon Lagaly (1998).

Par ailleurs, Gherardi (1998) a décrit l'organisation d'ions alkylammoniums dans le cadre d'adsorption supérieure à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. L'auteur constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly (1986) utilisent uniquement des mesures de diffraction de rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al.* (1994) ont montré en mesurant par

spectrométrie Infra Rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly (1986). Les travaux de modélisation de Hackett *et al.* (1998) ont montré que les chaînes alkylammoniums présentaient dans les espaces interfoliaires une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de la matière organique dans cette espace reste faible. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudo trimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans l'espace interfoliaire (Hackett, 1998). Pospisil *et al.* (2001) ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammoniums lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans l'espace interfoliaire. Même si l'état des chaînes alkyles dans les espaces interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une argile possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un monomère ou un polymère.

Pour rendre une argile organophile, il faut donc tenir compte : de la nature de l'argile, de sa densité de charge, de la nature des cations de compensation, de la nature des cations que l'on souhaite intercaler et des conditions de mise en œuvre. Par ailleurs, l'échange cationique reste la méthode la plus courante, si bien que les fournisseurs d'argiles (exemple de la Southern Clay) proposent des argiles déjà modifiées.

I.3.2.3.5. Phénomènes d'adsorption

I.3.2.3.5.1. Cinétique d'adsorption

Elle consiste au suivi de l'adsorption d'un composé au cours du temps. Les réactions entre les molécules et les particules adsorbantes n'étant pas instantanées, ce type d'expérience peut permettre de déterminer la durée minimale d'agitation des expériences d'adsorption et de désorption permettant d'atteindre un équilibre. Les valeurs de 18 et de 24 h sont généralement retenues par commodité pour conduire les expériences, dans le cas où il a été montré que l'équilibre est atteint pour des durées d'agitation inférieures aux valeurs citées (Dubus, 1997).

I.3.2.3.5.2. Les isothermes d'adsorption

Lorsqu'on étudie la rétention d'un soluté sur des particules solides, la concentration de soluté subsistant en solution C peut être comparée à la concentration de ce même composé retenu sur les particules Q à l'équilibre.

La relation $Q = f(C)$ est appelée «isotherme de sorption». Ainsi, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbât retenu par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbât en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. Les isothermes (figure 15) ont été classifiées en 4 types selon Giles *et al.* (1960) :

- les isothermes de type S décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction adsorbât-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbât. La courbe dans ce cas possède un point d'inflexion ;
- les isothermes de type L dans lesquels le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration

augmente : la courbe est concave ; ce qui suggère une saturation progressive du solide. Le type L présente généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation) ;

- les isothermes de type H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant ; elles représentent un cas particulier des isothermes de type L. Elles sont observées quand la surface adsorbante possède une grande affinité pour la molécule adsorbée et quand une saturation des sites d'adsorption est observée pour les faibles concentrations en solution ;

- les isothermes de type C indiquent une proportionnalité de répartition de la molécule entre les phases solide et liquide. Elles sont généralement observées dans le cas de composés organiques hydrophobes sur des matières organiques.

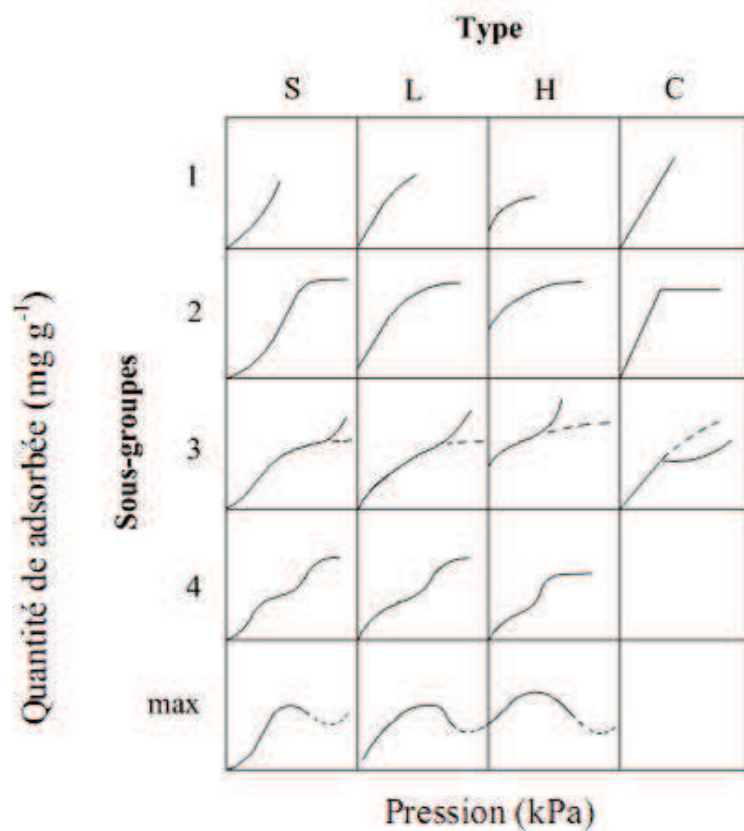


Figure 15 : Classes des isothermes d'après Giles *et al.*, (1960)

CHAPITRE II :
EXTRACTION ET CARACTERISATION DES HUILES ESSENTIELLES
DE *Xylopi*a *aethi*opica ET *Ocimum gratissimum*

II.1. Introduction

La recherche d'insecticides efficaces, respectueux de l'environnement et de la santé humaine se focalise depuis quelques années sur l'utilisation de substances naturelles (Regnault-Roger, 2002 ; Ngassoum *et al.*, 2003 ; Ngamo *et al.*, 2007a). Les huiles essentielles sont des substances très actives et elles peuvent être toxiques. Leur toxicité est liée à la présence de certains sites fonctionnels oxygénés (Viaud, 1993) ; à la présence de simples composés hydrocarbonés apolaires ; ou à l'effet de synergie entre les différents composés terpéniques et les constituants (Kouninki *et al.*, 2007). De ce fait elles sont dotées de propriétés qui peuvent être bénéfiques ou néfastes pour l'Homme. Parmi leurs propriétés indésirables pour l'Homme, on peut souligner les propriétés vésicantes, nécrosantes, allergisantes, hépatotoxiques, cancérigènes, photosensibilisantes, neurotoxiques et néphrotoxiques (Franchomme et Penoël, 1990). Toutefois, les propriétés telles qu'insecticides, fongicides, ou antimicrobiennes et bien d'autres dont ont fait preuve les huiles essentielles, peuvent être largement exploitées. L'utilisation des huiles essentielles doit donc être basée sur des connaissances fiables et suffisantes. Il est donc indispensable de connaître les principes actifs des plantes afin d'en étudier l'efficacité et le mode d'action.

Les travaux menés dans le présent chapitre ont donc pour objectif de faire une caractérisation des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum*.

II.2. Matériel et méthodes

II.2.1. Extraction des huiles essentielles

Les fruits séchés de *X. aethiopica* ont été achetés aux paysans de Mbitom dans la région de l'Adamaoua, Cameroun et acheminés au laboratoire. Les effluves frais d'*O. gratissimum* ont été récoltés dans la ville de Ngaoundéré, région de l'Adamaoua, Cameroun. Les figures 16 et 17 présentent respectivement les fruits de *X. aethiopica* et les effluves d'*O. gratissimum*. L'extraction des huiles essentielles est effectuée dès que le matériel végétal est arrivé en laboratoire.



Figure 16 : *Xylopiya aethiopica* (fruits secs)



Figure 17 : *Ocimum gratissimum*

Le matériel végétal séché de *X. aethiopica* est broyé à l'aide d'une machine à meule VICTORIA. 2 kg de broyat de *X. aethiopica* ; ou d'effluve d'*O. gratissimum* sont introduits dans une cuve de cuisson d'un dispositif de Clevenger de 6 L de volume et auquel on ajoute de l'eau. La cuve est ensuite déposée sur une plaque chauffante (Bioblock Scientific II, type AMC 3003 CD). La plaque chauffante est portée à 300°C, lorsque les premières bulles de vapeur apparaissent, la température de la plaque est ramenée à 250°C afin d'obtenir un faible débit de vapeur. Au cours du chauffage, l'huile essentielle qui s'échappe de la plante est entraînée par la vapeur d'eau puis elle se condense au niveau du réfrigérant. Ce condensât qui s'accumule dans la colonne à décanter est formé de deux phases : une phase aqueuse constamment recyclée et une phase organique surnageante. Au bout de 4h d'hydrodistillation, l'huile essentielle qui constitue la phase organique est recueillie par un robinet après avoir laissé passer l'eau. L'huile essentielle recueillie est introduite dans de petits flacons en verre et conservée au réfrigérateur à la température de 4°C.

Le rendement d'extraction des huiles essentielles a été déterminé suivant l'équation :

$$R = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \times 100$$

où, M_{HE} est la masse d'huile essentielle obtenue après distillation ; et M_{MV} la masse de la matière végétale distillée.

II.2.2. Analyses chromatographiques des huiles essentielles

II.2.2.1. Analyses qualitatives

L'analyse qualitative des constituants des huiles essentielles a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-SM). L'analyse par GC-MS a été réalisée sur une colonne HP 5 MS (5% de methyl phenyl siloxane Agilent) dont les dimensions sont : 30 m de longueur ; 0,32 mm de diamètre et 0,25 μm d'épaisseur de film. Le gaz vecteur étant l'azote et une source d'électrons de 70eV.

Dans le but de confirmer et de standardiser les résultats obtenus, une solution constituée d'un mélange de n-alcane allant de C_9 à C_{22} est injectée dans les mêmes conditions. Les différents résultats obtenus ont permis de calculer l'indice de Kovats des différents composés en appliquant la formule ci-dessous :

$$IK = 100n + \frac{\log t_R(C_i) - \log t_R(C_n)}{\log t_R(C_{n+1}) - \log t_R(C_n)} \times 100$$

$t_R(C_i)$: Temps de rétention du composé inconnu

$t_R(C_n)$: Temps de rétention de l'alcane à n atomes de carbone

$t_R(C_{n+1})$: Temps de rétention de l'alcane à n+1 atomes de carbone

C_i : Composé inconnu élué entre C_n et C_{n+1}

II.2.2.2. Analyses quantitatives

Les composés constitutifs des huiles essentielles de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum* ont été séparés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) de type SHIMADZU GC-14B. La colonne (SUPELCO HP-5MS) à 5% de phényl et 95% de méthyl siloxane est une colonne capillaire apolaire de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre et 0,25 µm d'épaisseur de film

Le programme de température appliqué est de : 40°C pendant 10 min, suivie d'une montée en température à la vitesse de 5°C/min jusqu'à 200°C. La vitesse de montée en température est ajustée à 10°C/min entre 200°C et 230°C, et enfin, la température est maintenue à 230°C pendant 10 min. L'injection de l'échantillon est effectuée suivant le mode Split avec un rapport de 1:10. Le gaz vecteur est l'azote à une pression de 50 kPa et un débit de 8 mL/min. Les températures du détecteur à ionisation de flamme et de l'injecteur sont respectivement de 200°C et 250°C. Avant injection, l'huile essentielle est mélangée à l'acétone dans la proportion volumique de 1/10. 0,2 µL de ce mélange est prélevé à l'aide d'une micro-seringue et est injecté dans le chromatographe. La proportion de chaque composé terpénique contenue dans l'huile essentielle est déterminée après étalonnage (étalon externe).

II.2.3. Stabilité thermique des huiles essentielles

Sachant que les formulations à base d'huiles essentielles peuvent être plus principalement utilisées dans les zones tropicales chaudes, qui sont des généralement des régions à forte températures, les huiles essentielles d'*O. gratissimum* et de *X. aethiopica* ont été conservées à différentes températures : 25, 40 et 100°C dans une étuve, une analyse qualitative a été effectuée par GC-MS à des intervalles de temps précis (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, et 8 semaines) afin de connaître la stabilité thermique des composés terpéniques.

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Rendement d'extraction en huiles essentielles

La plante de *X. aethiopica* produit plus d'huile essentielle que celle d'*O. gratissimum*. En effet, elle présente un rendement d'extraction de $5,2 \pm 0,3\%$. Celui-ci est bien supérieur à celui de la plupart des plantes aromatiques qui présente généralement un rendement d'extraction de moins de 1%. Par contre, le rendement en huile essentielle d'*O. gratissimum* qui est de $0,9 \pm 0,1\%$ (n=4), bien que faible, est relativement proche des valeurs rapportées comprises entre 0,2 et 0,9% (Cortez *et al.*, 1998 ; Yayi *et al.*, 1999 ; Pessoa *et al.*, 2002). D'après Jirovertz *et al.* (1997), *X. aethiopica* peut présenter un rendement de 7,9% au bout de 8h de distillation. Les infrutescences de *X. aethiopica* de la Guinée ont également une teneur élevée en huile essentielle, 4 % (Tomi *et al.*, 1996), tandis que celles du Bénin et du Mali n'ont respectivement que 0,6 et 2,3% d'huile essentielle (Poitou *et al.*, 1996). Bien que l'origine des infrutescences, qui indique des conditions climatiques et édaphiques

différentes, puisse justifier de tels écarts, l'existence de variétés à haute teneur en huile essentielle n'est pas à exclure.

II.3.2. Composition des huiles essentielles

L'identification des composés terpéniques dans les huiles essentielles a été faite par comparaison des spectres de masse et des indices de rétention obtenus par l'analyse chromatographique à ceux fournis par les bibliothèques spectrales. Certains composés n'ont néanmoins pas pu être clairement identifiés en raison de l'absence de leur indice de rétention dans les bibliothèques consultées. Les molécules identifiées sont inscrites dans les tableaux de composition lorsqu'elles présentent un indice de similitude supérieur à 80%. Cet indice évalue la similitude du spectre de masse obtenu avec celui d'une bibliothèque spectrale.

Les profils chromatographiques enregistrés montrent la présence de composés en trace à peine perceptibles et dont les teneurs sont en général inférieures à 0,1%. L'identification de tels composés est difficile et ils sont regroupés dans les tableaux de composition en composés non identifiés (NI). La teneur des composés qui «co-éluent » ou dont les pics ne sont pas clairement séparés, est sommée et les valeurs mentionnées correspondent à la teneur globale des composés en question.

II.3.2.1. Huile essentielle de *Xylopiya aethiopica*

Le profil chromatographique de l'huile essentielle de *X. aethiopica* montre comme l'indique la figure 18 qu'elle contient un nombre élevé de composés terpéniques. Le sabinène et le β -pinène dont les spectres de masse sont représentés sur la figure 18 représentent 38,2% de l'huile essentielle de *X. aethiopica* (tableau 2).

Dans les conditions analytiques décrites, les pics représentant ces deux composés sont insuffisamment résolus ce qui ne permet pas de les quantifier séparément. Néanmoins, il apparaît que les teneurs en sabinène et en β -pinène (38,2%), en α -pinène (10,2%) et en limonène (12,6%) font des monoterpènes hydrocarbonés le groupe de composés le plus important de l'huile essentielle de *X. aethiopica*. Le méthyl eugénol présente une teneur assez importante de 3,6% dans l'huile essentielle étudiée. Cette huile essentielle de *X. aethiopica* est donc très riche en monoterpènes hydrocarbonés (MTHC) suivis des monoterpènes oxygénés (MTO) tels que le terpinène-4-ol et des sesquiterpènes (ST).

La richesse en monoterpènes est en accord avec les travaux de Poitou *et al.* (1996) selon lesquels le sabinène est le composé majeur avec 36%. D'après Ayedoun *et al.* (1996); Tomi *et al.* (1996); Jirovetz *et al.* (1997); Boyom *et al.* (2003); Sékou Moussa *et al.* (2001), le β -pinène est rapporté comme étant le composé majoritaire de l'huile essentielle de *X. aethiopica* avec des teneurs variables entre 9,9 et 42,0%. Une exception, cependant avec la composition donnée par Asekun et Adeniyi (2004) dans laquelle le 1,8-cinéole et le terpinène-4-ol sont les principaux constituants avec des teneurs respectives de 15,2% et 6,6%. Dans l'huile analysée, le terpinène-4-ol, est le principal composé oxygéné avec 2,6 %. Les autres composés terpéniques oxygénés identifiés ont des teneurs inférieures à 1% à l'exception du trans-pinocarveol (1,5%) qui est, avec le terpinène-4-ol et le myrtenol rapportés comme étant les principaux composés oxygénés de l'huile essentielle de *X. aethiopica* (Ayedoun *et al.*, 1996 ; Jirovertz *et al.*, 1997 ; Sékou Moussa *et al.*, 2001).

Cette huile présente ainsi, une composition proche des références de la littérature pour lesquelles le β -pinène est le composé majoritaire. Notons cependant

qu'elle présente une composition bien différente de l'espèce nigériane plus riche en MTO (Thomas, 1989 ; Garry *et al.*, 1997).

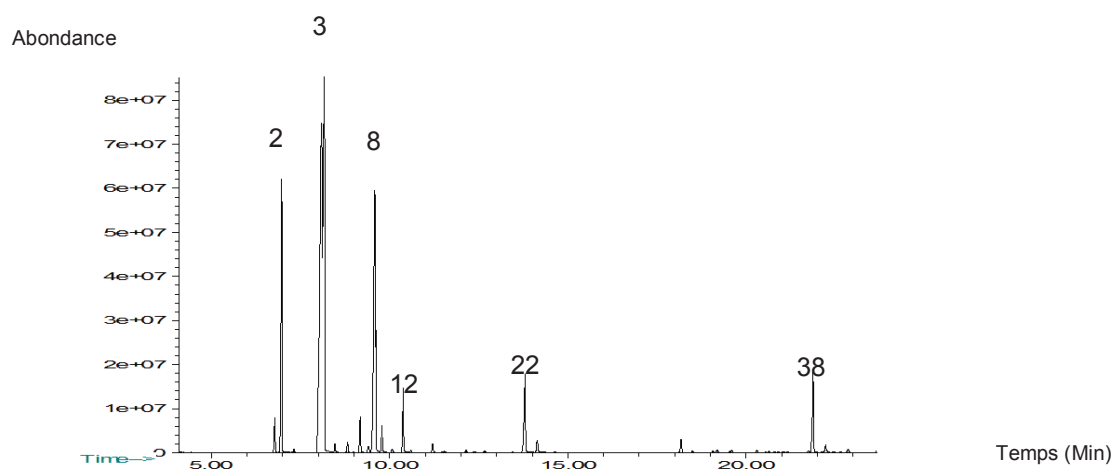


Figure 18 : Profil chromatographique de l'huile essentielle de *X. aethiopica*

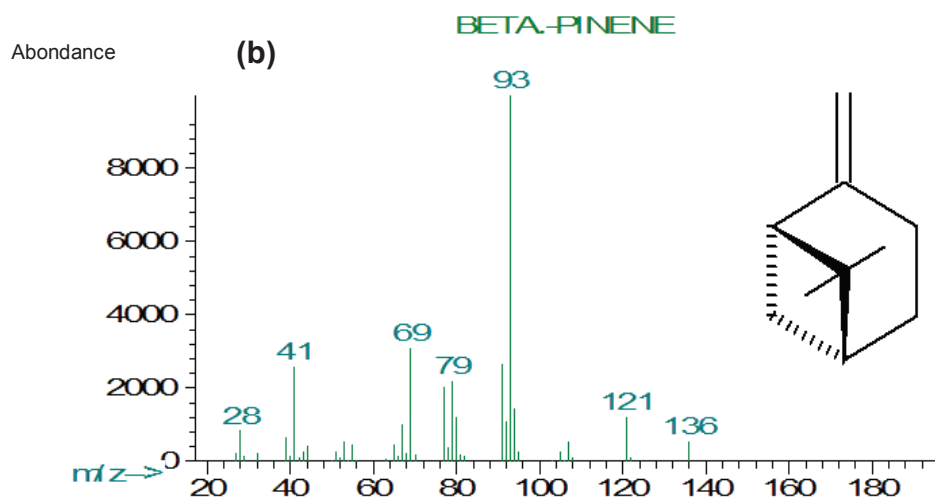
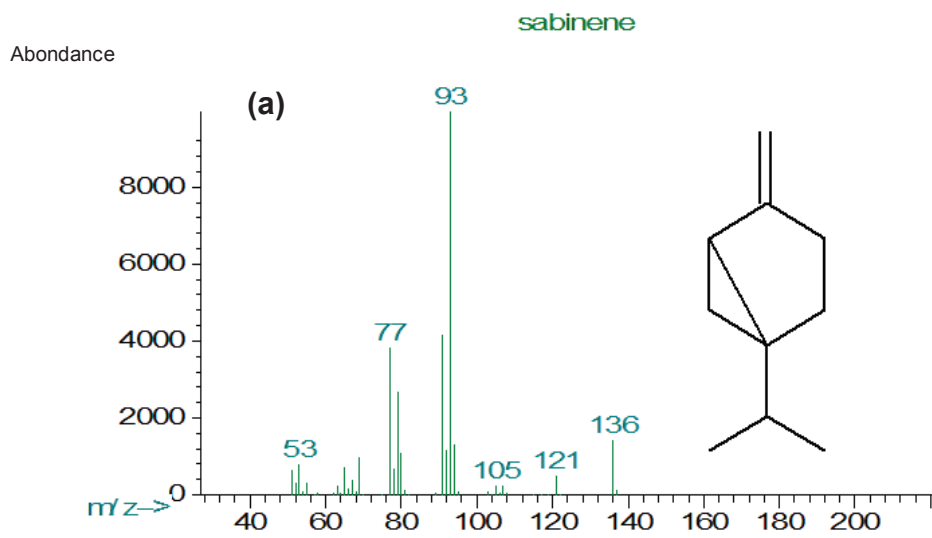


Figure 19 : Spectre de masse et structure du sabinène (a) et du beta-pinène (b)

Tableau 2 : Composition chimique de l'huile essentielle de *Xylopiya aethiopica*

Composés	IK	Teneur (%)	
1	α -thujène	926	0,5
2	α -pinène	933	10,2
3	Sabinène+β-pinène	976	38,2
4	myrcène	990	0,1
5	α -phéllandrène	1004	0,5
6	α -terpinène	1114	1,6
7	p-cymène	1023	1,1
8	limonène	1033	12,6
9	β -phellandrène + 1,8-cinéole	1028	1,8
10	δ -3-carène	1034	0,8
11	Z- β -ocimène	1038	1,1
12	γ-terpinène	1062	5,9
13	trans-sabinène hydrate	1089	0,6
14	α -terpinolène	1091	0,8
15	linalool	1120	0,3
16	trans-pinocarveol	1125	1,1
17	myroxyde E	1130	0,6
18	allo-ocimène	1133	0,7
19	isopulegol	1141	0,5
20	β -pinène oxide	1145	0,2
21	p-mentha-1,5-dien-8-ol	1152	0,2
22	terpinène-4-ol	1180	2,6
23	cryptone	1166	0,4
24	α -terpineol	1188	0,9
25	myrtenal	1190	0,7
26	verbenone	1200	0,6
27	cuminal	1234	0,2
28	pipéritone	1252	0,2
29	phellandral	1274	0,3
30	bornyl acétate	1279	0,2
31	p-cymene-7-ol	1285	0,2
32	2E, 4Z-décadienal	1302	0,2
33	δ -elemène	1325	1,6
34	α -cubebène	1355	0,4
35	longycyclène	1358	0,2
36	α -copaène	1377	0,6
37	méthyl perillate	1379	0,5
38	Methyl eugenol	1402	3,6
38	Z-caryophyllène	1407	0,1
40	β -duprezianene	1420	0,7
41	cabreuva oxyde A	1435	0,3

II.3.2.2. Huile essentielle d'*Ocimum gratissimum*

L'analyse de l'huile essentielle des infrutescences d'*O. gratissimum* de masse volumique $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$ montre comme l'indique la figure 19 et le tableau 3 qu'elle est constituée majoritairement de γ -terpinène et de thymol (figure 20). Le thymol représente plus de la moitié des constituants de l'huile avec 53,9% (tableau 3) Les autres constituants identifiés ne représentent que 23,3% ; il s'agit principalement de l' α -thujène, de l' α -pinène, du p-cymène, du β -caryophyllène et du myrcène. Cette huile est donc constituée à 77,2% de monoterpènes dont 60,7% sont oxygénés.

La composition de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* varie selon le chémotype qui traduit en général le composé majoritaire. A ce jour cinq chémotypes d'*O. gratissimum* ont été identifiés et sont représentés par les types : eugénol, thymol, citral, cinnamate d'éthyle, linalool. Ces composés atteignent souvent 50% et parfois plus comme l'ont montré Cortez *et al.* (1998) et Silva *et al.* (1999) avec respectivement 67% et 98% d'eugénol dans l'huile essentielle d'*O. gratissimum* du Brésil. Le taux élevé de thymol dans l'huile essentielle analysée permet de classer notre échantillon d'*O. gratissimum* dans le chémotype thymol. Jirovetz *et al.* (1997) aboutissent à la même conclusion avec une huile provenant de la même région du Cameroun. Dans leurs analyses, on retrouve presque autant de γ -terpinène (14,3%), moins de thymol (47,7%), plus de cymène (8,5%) et de limonène (2,3%). Ces écarts pourraient s'expliquer par l'état physiologique de la plante au moment de la récolte, ainsi que l'heure à laquelle les feuilles sont récoltées. En effet, d'après Silva *et al.* (1999), l'eugénol chez *O. gratissimum* de chémotype eugénol passe de 11 à 98% dans l'huile essentielle au cours d'une journée. D'autres variations journalières, rapportées par Madeira *et al.* (2005) montrent que le 1,8-cinéole et l'eugénol passent,

respectivement, de 55 à 38% et de 21 à 35%. Par ailleurs, suivant le stade de développement de la plante, l'eugénol varie entre 20 et 70% (Gupta, 1996). D'après Yayi *et al.*, (2001), ces facteurs expliquent le fait que le thymol varie entre 6 et 26% dans les huiles de type thymol provenant de différentes localités du Bénin.

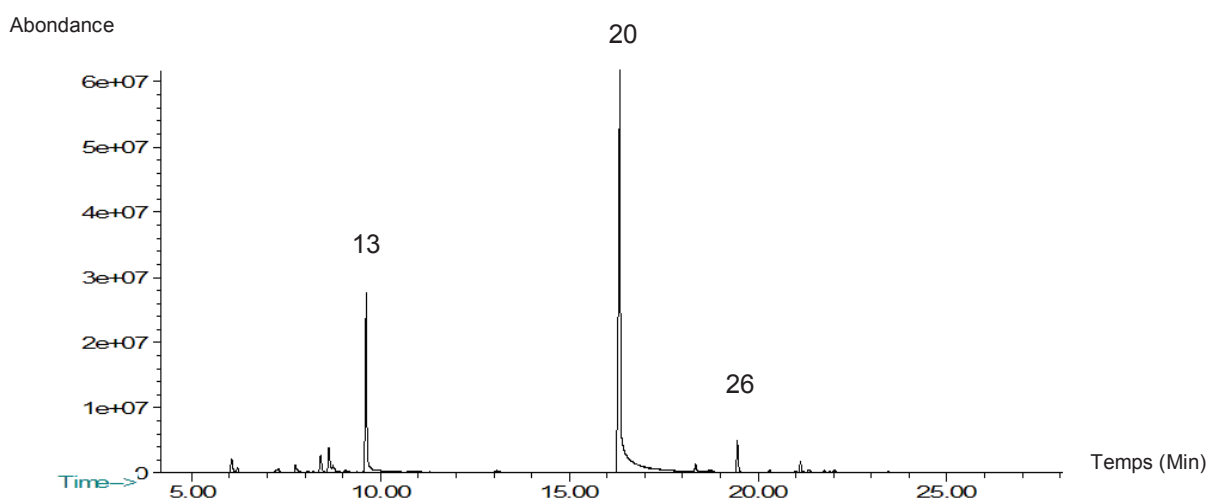


Figure 20 : Profil chromatographique de l'huile essentielle d'*O. gratissimum*

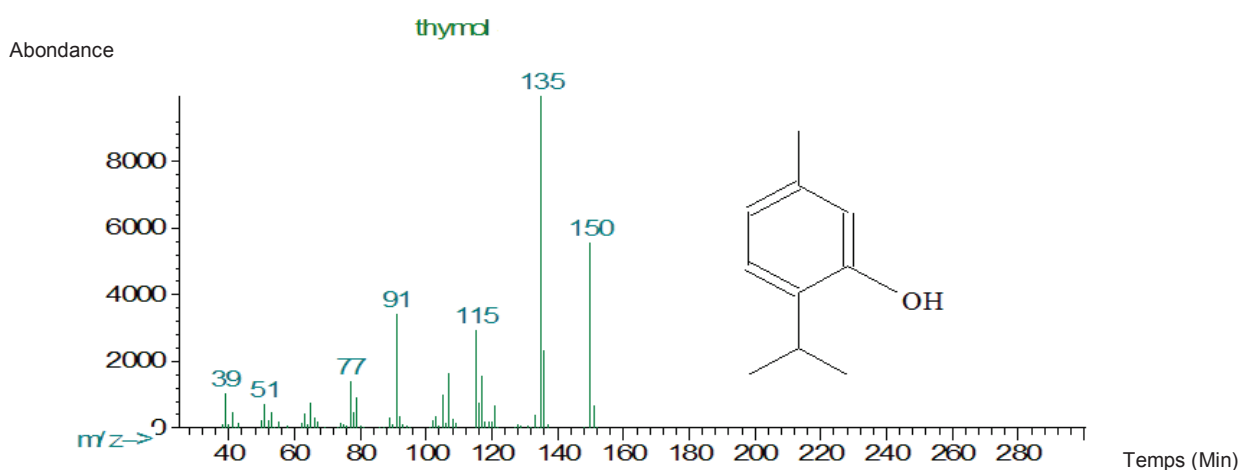


Figure 21 : Spectre de masse et structure du thymol

Tableau 3: Composition chimique de l'huile essentielle d'*O. gratissimum*

Composés		IK	Teneur (%)
1	α -thujène	926	1,5
2	α-pinène	933	3,2
3	camphène	947	0,1
4	sabinène	976	0,2
5	β -pinène	978	0,6
6	myrcène	990	5,5
7	α -phellandrène	1003	0,3
8	α -terpinène	1015	2,0
9	p-cymène	1023	3,9
10	limonène	1033	2,0
11	Z- β -ocimène	1038	0,6
12	E- β -ocimène	1050	0,2
13	γ-terpinène	1062	17,8
14	linalool	1096	0,2
15	1,3,8-p-menthatriène	1107	0,1
16	trans-thujone	1111	0,1
17	neo-allo-ocimène	1125	0,3
18	terpinène-4-ol	1175	0,6
19	p-cymène-8-ol	1180	0,4
20	thymol	1298	53,9
21	carvacrol	1305	0,9
22	α -cubébène	1355	0,1
23	α -copaène	1377	0,7
24	β -cubébène	1389	0,2
25	β -élémente	1391	0,2
26	β-caryophyllène	1418	2,8
27	α -humulène	1456	0,3
28	germacrène D	1483	0,1
29	α -sélinène	1495	0,6
30	7-épi- α -sélinène	1517	0,2
31	δ -cadinène	1523	0,4
32	caryophyllène oxyde	1582	0,4
33	Composés non identifiés		5,0

II.3.3. Stabilité thermique des huiles essentielles

Cette étude a été menée sur *O. gratissimum*. Le tableau 4 donne la composition qualitative de l'huile essentielle après conservation à 25°C, 40°C et 100°C entre la 1^{ère} et la 8^{ème} semaine. Il ressort de cette étude que l'huile essentielle, conservée pendant 8 semaines à 25°C ne subit pas de modification de sa composition. Cependant, à 40°C on observe déjà la dégradation de certains composés terpéniques après la 4^{ème} semaine tels que : z- β -ocimène, carvacrol et δ -cardinène, ce qui indique une instabilité de ces composés terpéniques. Néanmoins, à la même température, les composés terpéniques reconnus pour leurs propriétés insecticides parmi les quels le β - pinène, le thymol (Kouninki *et al.*, 2007) restent encore présents dans l'huile essentielle jusqu'à la 8^{ème} semaine. Cependant, en s'appuyant sur les résultats obtenus par Noudjou *et al.* (2007) qui ont montré que la propriété insecticide des huiles essentielles est dû à l'effet de synergie des composés terpéniques les constituants, nous pouvons penser que ces huiles essentielles malgré la dénaturation de l'un des composés bien que majoritaire et à fort pouvoir insecticide garderont encore leur propriété insecticide.

A 100°C par contre la dénaturation est largement observée et ce dès la première semaine car seuls quelques composés majoritaires et certains sesquiterpènes sont encore présents.

Par l'étude qualitative des chromatogrammes, il est apparu clairement à ce stade que la dégradation en température de l'huile essentielle a conduit à la formation de nouveaux produits que nous n'avons pas identifiés dans ce travail. Ces résultats montrent néanmoins que les composés terpéniques ne résistent pas à une élévation de température. Cette instabilité thermique varie d'un groupe de composés à un

autre, elle est beaucoup plus marquée sur les monoterpènes que sur les sesquiterpènes ; puisqu'à 100°C, on retrouve dans l'huile essentielle majoritairement des sesquiterpènes (composé moins volatils que les monoterpènes). Cette instabilité des composés terpéniques a été également observée par Morin *et al.* (1985) mais seulement en milieu hydraté acide porté à ébullition. Dans ce cas, la dégradation est due à des réactions d'hydrolyse, de déprotonation, et de cyclisation. La dénaturation et la dégradation des composés terpéniques observées seraient dues uniquement aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur qui entraîneraient des réactions de déprotonations, et de recyclisation. Ces résultats confirment ainsi la thermodégradabilité, et la thermodénaturabilité des composés terpéniques et par conséquent leur instabilité thermique.

Tableau 4 : Variation de la composition chimique des huiles essentielles en fonction du temps à 25, 40 et 100°C

Huile essentielle brute	25°C après 8 semaines	40°C (semaines)								100°C (semaines)							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
1	α-thujène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
2	α-pinène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
3	camphène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
4	sabinène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
5	β-pinène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
6	myrcène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
7	α-phellandrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
8	α-terpinène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
9	p-cymène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	limonène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
11	Z-β-ocimène	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	E-β-ocimène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
13	γ-terpinène	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	linalool	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
15	1,3,8-p-menthatriène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
16	trans-thujone	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	neo-allo-ocimène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
18	terpinène-4-ol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
19	p-cymèn-8-ol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
20	thymol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
21	carvacrol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
22	α-cubébène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
23	α-copaène	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
24	β-cubébène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
25	β-élémente	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
26	β-caryophyllène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
27	α-humulène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
28	germacrène D	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
29	α-sélinène	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	7-épi-α-sélinène	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	δ-cadinène	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	caryophyllène oxyde	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ : Présent
- : Absent

Conclusion partielle

Il ressort de cette partie du travail qui avait pour objectif la caractérisation des huiles essentielles de *Xylopia aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum* que l'espèce *X. aethiopica* est plus riche en huile essentielle que celle d'*O. gratissimum*. Les huiles essentielles des deux plantes sont composées de plusieurs types de constituants chimiques dont certains sont connus et d'autres inconnus et ceux-ci varient d'une huile essentielle à l'autre. Chaque huile essentielle apparaît comme un mélange indissociable doté d'une composition en composés terpéniques qui pourrait soit par effet individuel soit par synergie procurer à l'extrait de cette plante un pouvoir insecticide assez remarquable. Par contre, les composés terpéniques de ces huiles essentielles présentent une instabilité thermique à haute température, car la majorité des composés terpéniques en particulier les monoterpènes sont soit dénaturés ou complètement dégradés à 100°C. Ainsi, la stabilité et la rémanence de l'effet insecticide de ces huiles essentielles fixées sur des supports argileux à température ambiante méritent d'être investiguées. Ceci passe par une caractérisation cristalochimique tout d'abord des argiles brutes puis des argiles ayant subies des modifications texturales et structurales en vue d'optimiser l'immobilisation et la rémanence des huiles.

CHAPITRE III :
PROPRIETES CRISTALLOCHIMIQUES
DES ARGILES BRUTES

III.1. Introduction

L'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (Bouras, 2003). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, et leurs usages diverses. La mise en œuvre effective d'une argile est tributaire de ses propriétés structurales, texturales et superficielles. Cependant, ces propriétés varient d'un type d'argile à l'autre d'une part et des traitements préalables d'autre part. La détermination de la nature et de la cristallinité des phases ainsi que les propriétés superficielles de ces matériaux argileux constituent un préalable à la compréhension des phénomènes qui ont lieu au cours de leurs modifications et de leur mise en œuvre.

La présente étude a pour objectif de déterminer la structure et la texture des argiles de Wak et de Maroua. Une bentonite commerciale (argile de type 2 :1) servira de référence.

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1. Prélèvement et fractionnement des argiles

Les agrégats de sols argileux bruts ont été récoltés dans la localité de Wak située dans la région de l'Adamaoua-Cameroun. Les coordonnées géographiques sont les suivantes : altitude 740,9 m ; latitude 7°48' Nord ; la longitude 13°33' Est. Un

deuxième lot provenant de la localité de l'Extrême-Nord du Cameroun, a été récolté au lieu de coordonnées géographiques suivantes : latitude 10°35' Nord, longitude 14°18' Est.

Une masse de 320 g d'agrégats de sols préalablement débarrassée des débris grossiers, tels que cailloux et matière organique par simple tris, est introduite dans un récipient de 20 L muni de robinets. Une quantité de 16 L d'eau désionisée est ajoutée à l'échantillon d'agrégats de sols. La suspension est homogénéisée en agitant le récipient bien fermé par retournement. Le seau est déposé en position bien stable sur la paille et le chronomètre déclenché. Après 6 h 50 min, le robinet est ouvert et on collecte la totalité du volume compris entre le niveau supérieur de la suspension et la profondeur de 10 cm qui correspond à la position du robinet.

Les calculs effectués en appliquant la loi de Stokes montrent qu'il faut environ 6 h 50 min pour qu'une particule de diamètre 2 μm parcourt une distance de 10 cm.

La suspension d'argile obtenue (ne contenant théoriquement que des particules inférieures à 2 μm) est introduite dans des cristallisoirs, puis séchée à l'étuve à 70°C jusqu'à évaporation complète de l'eau. L'argile est ensuite broyée dans un mortier en porcelaine, puis passée à travers un tamis de diamètre de maille 50 μm et enfin conservée à température ambiante dans des bocaux en verre fermés.

III.2.2. Méthodes d'études des propriétés structurales

III.2.2.1. Détermination de la granulométrie

Principe

Cette méthode est basée sur les phénomènes de diffraction et de diffusion. Les théories utilisées sont celles de Mie et son approximation de Fraunhofer qui

intervient quand le diamètre des particules est supérieur à au moins cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphère lisse, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction θ au diamètre d des particules et à la longueur d'onde du faisceau laser utilisé :

$$\sin \theta = 1,22 \lambda/d$$

L'absorbance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour des faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident et c'est la théorie de Mie qui est appliquée.

Conditions expérimentales

Elle permet d'évaluer la population granulométrique d'une fraction argileuse. Cette analyse a été effectuée grâce à un appareil de type CILAS 920 Liquide équipé d'une source LASER He-Ne ($\lambda=630$ nm) d'une puissance de 2 mW. Les échantillons à analyser passent dans une cuve à circulation et sont soumis à l'agitation par ultrasons pendant une durée choisie, de manière à éviter les phénomènes de sédimentation. Le traitement des données se fait automatiquement au moyen du logiciel «The Particle Expert».

La mesure des distributions granulométriques a nécessité une dilution de la suspension d'argile à l'eau pour avoir une concentration de 150 mg.L^{-1} environ afin d'obtenir une intensité diffractée mesurable. Les mesures de tailles ont été effectuées après des temps allant de 60 à 600 s d'agitation sous ultrasons dans la cuve du granulomètre.

III.2.2.2. Détermination de la composition chimique

Principe

Lorsque les échantillons subissent une combustion à 1050°C sous atmosphère d'oxygène, il se forme différents oxydes (CO_2 , H_2O , N_xO_y , SO_x etc...) qui peuvent être détectés par différentes méthodes (colorimétrie, catharomètre, chromatographique..) de manière à calculer la composition élémentaire du minéral. La composition chimique a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison, France.

III.2.2.3. Analyses thermiques

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées.

Principe

L'appareil mesure automatiquement les variations de masse et de température en fonction du temps. L'appareil mesure automatiquement les variations de masse (ATG) et de température (ATD) par rapport à une référence en fonction de la durée de chauffage. On utilise généralement comme référence l'échantillon ou de l'alumine préalablement calciné à 1200°C. Le chauffage se fait à vitesse constante.

Les pertes de masse sont dues soit aux réactions de déshydratation (eau absorbée) ou de décomposition (déshydroxylation, décomposition des carbonates, etc.). Les variations de températures observées en ATD sont dues soit à des réactions de déshydratation et de décomposition comme souligné au paragraphe précédent soit aux réactions de transition de phase dans le matériau.

III.2.2.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Conditions expérimentales

Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température, certaines grandeurs doivent être définies.

La perte de masse au temps t est donnée par :

$$\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f}$$

avec :

M_0 : la masse initiale

M_t : la masse à un instant t

M_f : la masse finale

Le pourcentage de la perte de masse :

$$\% = \frac{M_t}{M_0} \times 100$$

III.2.2.3.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Conditions expérimentales

Les courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique des différentes argiles étudiées sont obtenues grâce à un appareil SDT 2960. Cet appareil est doté d'un analyseur thermique simultané (ATD-ATG couplée) et un logiciel d'acquisition et de traitement des données.

Une masse d'environ 10 mg de chaque échantillon est placée dans un creuset en alumine et soumise à une montée de température sous balayage d'azote. Pendant le chauffage de l'échantillon de 20°C à 1000° voir 1200°C avec un pas de 10°C par minute, la perte de masse et la différence de température sont mesurées en continu.

III.2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans les roches totales et dans les fractions argileuses (< 2µm).

Principe

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

avec :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance (Å) entre deux plans adjacents les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l

θ : angle de diffraction (°)

Cette relation permet de déterminer les équidistances caractéristiques du réseau de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues et surtout leur forme (largeur à mi- hauteur) sont influencées par l'extension du domaine de diffusion élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, des changements d'orientation, ou la limite physique du cristal. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule Scherrer :

$$d_{hkl} = \frac{k' \lambda}{l_{hkl} \cos\theta}$$

où d_{hkl} est la longueur du domaine de diffusion cohérente selon la direction hkl , l_{hkl} la largeur à mi- hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radians), k' une constante dépendante de l'appareil utilisé, θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très

larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe.

Conditions expérimentales

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X est réalisée avec un diffractomètre Philips X'Pert PRO. Les diffractogrammes sont enregistrés par un micro-ordinateur à l'aide d'un dispositif d'acquisition des données de type Géométrie Bragg- Brentano avec capteur X'celerator. Ces diffractogrammes sont réalisés sur des poudres désorientées. Une vitesse de balayage lente est utilisée ($20 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). L'identification des pics est réalisée par comparaison des résultats expérimentaux avec les informations fournies par le fichier J.C.P.D.S. (base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards »).

L'identification des diffractogrammes des minéraux argileux ont été réalisées par le programme EVA par l'intermédiaire des logiciels ICDD4+ et PDF Maint pour la recherche des phases. Les domaines angulaires de travail choisis sont : $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ et $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$. D'éventuels compléments d'informations ont été obtenus en comparant les résultats expérimentaux avec les diffractogrammes théoriques calculés avec le programme NEWMOD.

III.2.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon.

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques (Deniau, 2002). Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IRTF permet d'examiner de faibles quantités de matériaux argileux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit.

Conditions expérimentales

La spectroscopie infra rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer 2000 muni d'un détecteur MCT (6000 - 600 cm^{-1}). Les échantillons d'argile ont été dilués dans une matrice de KBr (transparente aux infrarouges) dans des proportions de 1 à 2 mg d'argile pour 150 mg de KBr avant analyse.

III.2.3 Méthodes d'étude des propriétés texturales et superficielles

III.2.3.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) des échantillons a été déterminée par la méthode à l'acétate d'ammonium (Unuabonah *et al.*, 2008).

Principe

Cette méthode consiste tout d'abord à échanger les différents contre-cations de l'argile par l'ion sodium (étape de conditionnement de l'argile) puis à déterminer la CEC par échange sodium-ammonium.

Conditions expérimentales

Pour ce faire, une quantité de 50 mL d'acétate de sodium 1M a été ajoutée à 1 g d'adsorbant, la suspension a été agitée pendant 1h à 200 tr/min, puis filtrée sous vide et le résidu lavé plusieurs fois à l'eau désionisée (résistivité 18 MΩ.cm) jusqu'à l'élimination complète des sels d'acétate de sodium avant séchage à 40°C à l'étuve. 50 mL d'acétate d'ammonium 1 M ont été ensuite mis en contact avec 1 g de la poudre séchée (argile- Na^+), le mélange a été agité. Cette étape a été répétée 3 fois et à chaque fois le surnageant a été recueilli et la quantité d'ions sodium a été déterminée par photométrie de flamme. Pour avoir la capacité d'échange cationique (CEC) de la poudre, on a recherché la quantité d'ions Na^+ remplacée par les ions NH_4^+ et présents dans les 50 mL de surnageant recueillis. Cette quantité a été obtenue d'après la formule suivant :

$$Q_{\text{Na}^+} = VSC_{\text{Na}^+}$$

avec

Q_{Na^+} : quantité de Na^+ recherchée (mole)

V_s : volume d'acétate d'ammonium ($50 \cdot 10^{-3}$ L)

C_{Na^+} : concentration de Na^+ présent dans le surnageant analysé (eq.L^{-1} ou mol.L^{-1}).

La capacité d'échange ionique est alors donnée par la formule :

$$CEC = \frac{Q_{\text{Na}^+}}{m}$$

avec :

CEC : capacité d'échange ionique en mol.g^{-1} ou eq.g^{-1}

m : masse d'échantillon en g

III.2.3.2. Adsorption et désorption d'azote

Principe

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique et la porosité est celle de BET (Braunauer Emmett et Teller) développée par Braunauer *et al.*, (1938). Par cette méthode, on calcule la surface du solide à partir de la quantité d'azote adsorbée sur la surface en supposant que les surfaces réactives effectives sont proportionnelles à leur surface spécifique. Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :

- L'adsorption n'est pas localisée ;
- La surface du solide est homogène ;
- Les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- La $n+1^{\text{ième}}$ couche peut se déposer avant que le remplissage de la $n^{\text{ième}}$ couche ne soit terminé ;
- A partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques, et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

Conditions expérimentales

Les surfaces spécifiques et la distribution des pores ont été déterminées avec un appareil ASAP 2010 de type Micrometrics Instruments. A cet effet, les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (à la température de -195°C) par 1 g d'argile sont réalisées. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à température ambiante pendant une durée de 5 h. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195°C .

III.2.4. Analyses statistiques

Toutes les analyses ont été effectuées en trois répétitions. L'analyse de variance a été effectuée en utilisant le logiciel de Statgraphics 5.0.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Caractéristiques physicochimiques

III.3.1.1. Distribution granulométrique des particules d'argiles

Il ressort de la figure 22 que la dispersion des particules est fonction du temps d'agitation de la suspension. Le pourcentage de particules de granulométrie inférieure à $2\ \mu\text{m}$ augmente dans la suspension avec le temps d'agitation sous ultrasons. Elle semble se stabiliser pour une durée d'agitation de 600 s.

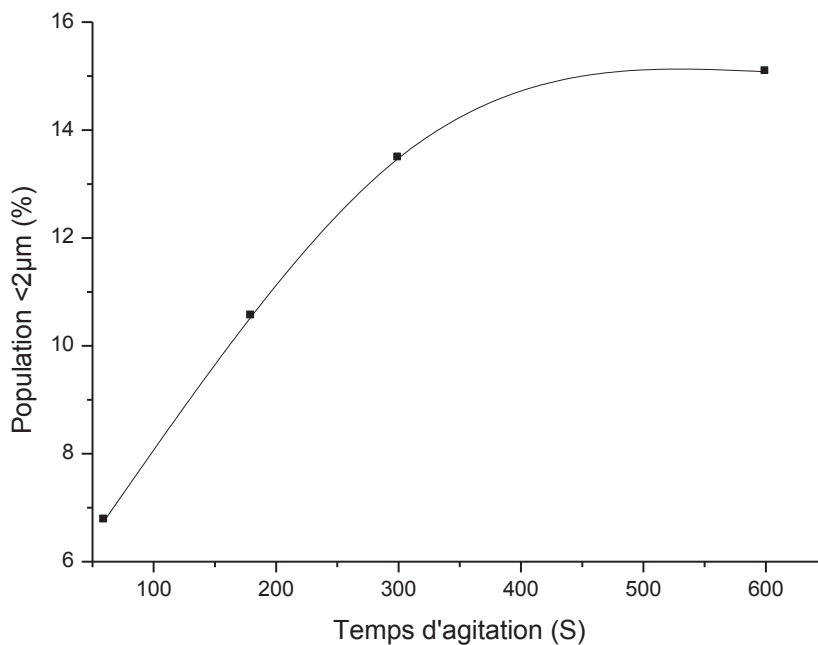


Figure 22 : Evolution de la taille des particules dans la fraction argileuse de granulométrie inférieure à $2\ \mu\text{m}$ en fonction du temps d'agitation sous ultrasons.

La figure 23 présente la distribution granulométrique de l'argile de Maroua après agitation à l'ultrason pendant 60 et 600 s. Une durée d'agitation de 60 s n'est pas suffisante pour disperser complètement les particules. Par contre, une agitation pendant 600 s permet de disperser les agrégats d'argile. On a après agitation pendant 600 s une distribution de particules centrées à 2 μm avec un épaulement à 7,5 μm .

Cette répartition granulométrique centrée autour de 2 μm est en accord avec le mode de préparation de l'échantillon d'argile basé sur la sédimentation de l'échantillon brute en application de la loi de Stokes (confère III.2.1). La taille des particules argileuses ainsi que leur dispersion et leur gonflement sont entre autres les facteurs qui peuvent influencer le degré de modification du matériau. Aussi, tout au long de ce travail, les échantillons seront soumis à une agitation par ultrason d'une heure avant toute modification physico- chimique (échange d'ions, adsorption des huiles essentielles...).

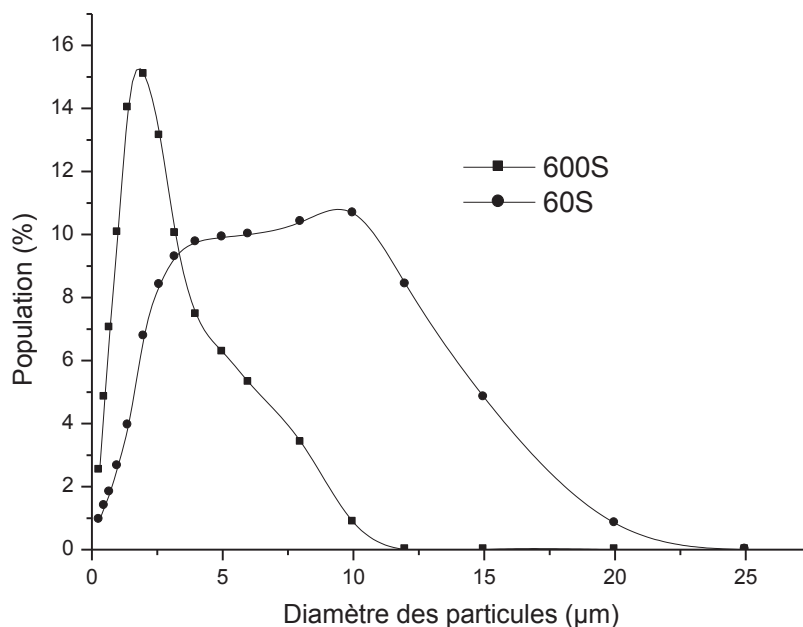


Figure 23 : Distributions granulométrique de la suspension argileuse de Maroua avec le temps d'agitation à l'ultrason de 60 et 600s

III.3.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de l'argile de Wak est de 40,5 meq/100g et la CEC de l'argile de Maroua est de 65 meq/100g. La CEC de l'argile de Wak est dans la gamme de la CEC des kaolinites alors que celle de l'argile de Maroua est légèrement inférieure à celle des montmorillonites 70-120 meq/100g (Vaulot 2008). Cette différence est due à la présence de kaolinite dans l'échantillon de Maroua comme on peut l'observer en DRX.

III.3.1.3. Composition chimique des argiles

Le tableau 5 présente la composition chimique élémentaire des argiles de Wak et de Maroua. La teneur en silicium est d'environ 25 et 26% respectivement pour l'argile de Wak et celle de Maroua ; et celle en aluminium est de 14 et 11%. Les teneurs en aluminium sont proches de celles trouvées par Jiang *et al.* (2002) sur des montmorillonites. Ceci est bien en accord avec les résultats de DRX. La teneur en fer de 7,4% et 7% respectivement pour l'argile de Maroua et l'argile de Wak montre l'abondance de cet élément dans les minéraux argileux et/ou sous forme d'oxyde libre. Les teneurs en magnésium sont inférieures à 1%. La forte teneur en potassium pour l'échantillon de Maroua (3,40%) nous permet d'émettre l'hypothèse d'une proportion élevée d'argiles 2:1 (smectites).

Tableau 5 : Composition chimique des argiles de Wak et de Maroua (% massique)

Désignation	Argile de Maroua (%)	Argile de Wak (%)
Si	26,4	25,5
Al	11,4	14,3
Fe	7,4	7,0
Ca	0,3	1,2
Mg	0,6	0,8
Na ⁺	0,7	0,2
K ⁺	3,4	0,9
S	<0,1	<0,1
T _i	0,8	0,8
O ₂	45,5	45
PAF	13,3	14

III.3.2. Phases cristallines des argiles

Les diffractogrammes des argiles naturelles représentés par les figures 24 et 25 ci-dessous permettent d'identifier les minéraux en présence essentiellement sous forme tectosilicates et principalement de quartz.

L'examen de ces diffractogrammes (figure 23) révèle que dans l'échantillon de Wak, deux minéraux phyllosilicates principaux y sont identifiés ce sont : l'illite et la kaolinite. Le diffractogramme montre en effet la présence de pics relativement peu intenses aux angles de diffraction $2\theta = 12,3$; $20,8$; et $36,5^\circ$ correspondant à des distances inter réticulaires respectives de $7,1 \text{ \AA}$; $4,5 \text{ \AA}$; et $2,4 \text{ \AA}$ caractéristiques de la kaolinite. Les pics détectés à $2\theta = 19,9$ et $35,2^\circ$ ($d=5,1$ et $2,1 \text{ \AA}$ respectivement) correspondent à l'illite. Le pic à $2\theta = 26,6^\circ$ ($d=3,3 \text{ \AA}$) correspond au quartz. Des diffractogrammes similaires ont été obtenus lors de la caractérisation par DRX d'une kaolinite commerciale (Bouchet et Sammartino, 2002).

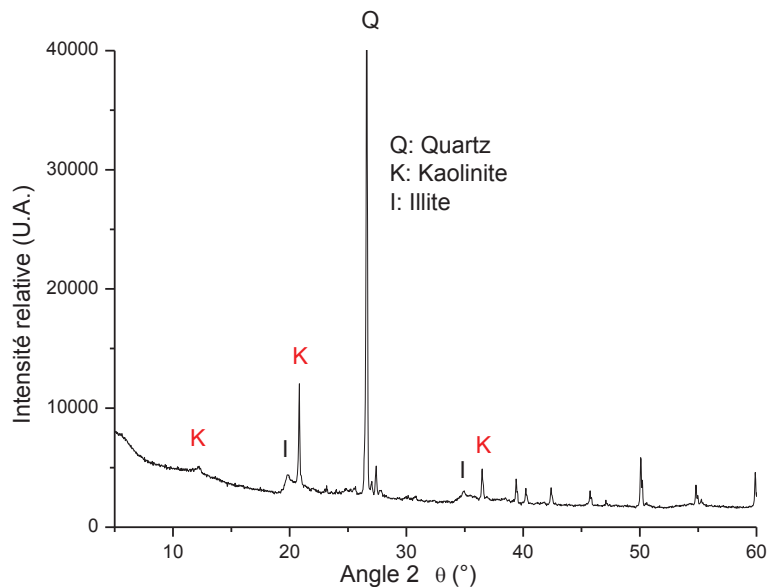


Figure 24 : Diffractogramme de l'argile de Wak.

L'échantillon de Maroua par contre comme l'indique le diffractogramme de la figure 25 montre des pics à des angles de diffraction $2\theta = 8,8$; $25,9$; $27,5$; $42,6$; $55,1$ correspondant à des distances inter réticulaires égale à $9,9 \text{ \AA}$; $3,5 \text{ \AA}$; $3,2 \text{ \AA}$; $2,1 \text{ \AA}$ et $1,6 \text{ \AA}$ caractéristiques d'une montmorillonite. Ce diffractogramme montre également des pics $2\theta = 12,3$; $20,8^\circ$ ($d = 7,2 \text{ \AA}$ et $4,4 \text{ \AA}$) correspondant à la kaolinite avec un pic à $2\theta = 26,6$ ($d = 3,3 \text{ \AA}$) correspondant au quartz. Outre le quartz et la kaolinite, l'échantillon de Maroua est donc constitué majoritairement de montmorillonite qui est bien une argile de type smectite. Des diffractogrammes semblables ont été obtenus par Bouras (2003) ; Bouchet et Sammartino (2002).

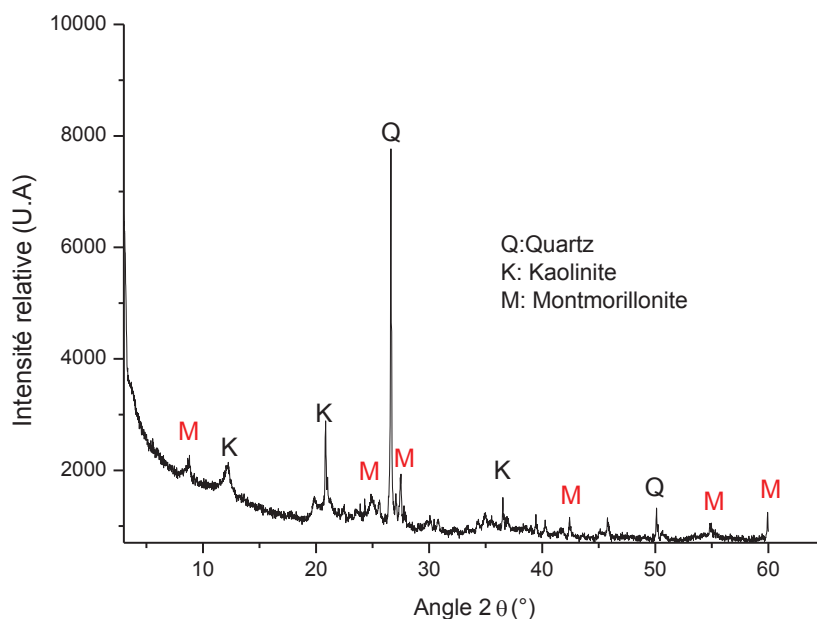
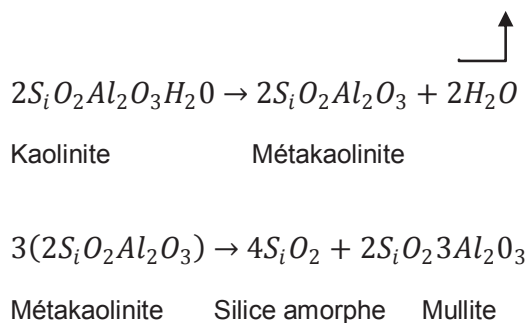


Figure 25 : Diffractogramme de l'argile de Maroua

III.3.3. Analyses thermiques

Les figures 26 et 27 montrent les courbes ATD et ATG des deux argiles naturelles étudiées. Les thermogrammes des analyses différentielles de l'argile de Wak (figure 26) présentent deux effets principaux : premièrement, un pic endothermique intense centré localisé à 451,5°C intense traduisant la déshydroxylation. Plus précisément il s'agit de la destruction de la structure de base de l'argile par combinaison des groupements OH et des atomes de H pour former de l'eau. Ceci conduit à la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolinite (Koffi, 2006). En second lieu, on a un pic exothermique observé à 886,8°C faiblement exprimé qui correspond à la recristallisation de la kaolinite suivie de la transformation en une mullite dite primaire. La recristallisation de la kaolinite dans certains cas est observée au-delà de 900°C. Les différentes transformations qu'ont subies l'argile de Wak sont représentées par les réactions ci-dessous. Ce résultat confirme la prédominance de la kaolinite dans cet échantillon. (Gridi-Bennadji, 2007).



Les courbes ATG montrent deux différentes pertes de masse : de la température ambiante à 200°C, et de 200 °C à 550°C. La première perte de masse d'environ 4,5% observée correspond à la perte d'eau libre d'hydratation. La deuxième perte de masse d'environ 9,1% correspond à la perte d'eau liée encore à la

déshydroxylation des feuillets de l'échantillon d'argile. D'après Gridi-Bennadji (2007) une déshydroxylation à cette température serait propre aux argiles de type kaolinite.

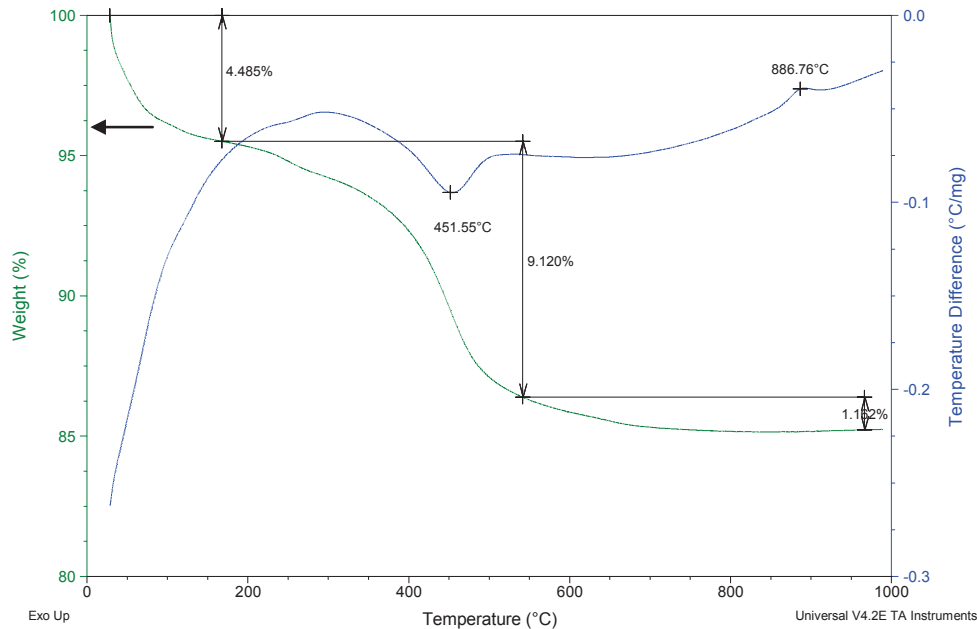


Figure 26 : Courbes d'analyses thermogravimétrique et différentielle de l'argile brute de Wak

La figure 27 indique que l'ATD de l'argile de la région de Maroua révèle un pic endothermique autour de 58°C correspondant à la perte d'eau surfacique, propre aux argiles de type montmorillonite (Bouchet et Sammartino, 2002). Un deuxième pic endothermique localisé vers 450°C indique la déshydroxylation. Un système en « S » bien développé endothermique - exothermique est visible autour de 950°C. Le premier correspondrait à la déshydroxylation (endothermique) et le second à la recristallisation (exothermique) spécifiquement au changement de structure qui pourrait être attribué à la formation de la mullite à partir de la kaolinite contenue dans l'échantillon.

Le pic endothermique observé à 58°C et le système en « S » sont, selon Bouchet et Sammartino (2002) des phénomènes propres aux argiles de type smectite et plus précisément des montmorillonites, ce résultat confirme la forte teneur de l'échantillon étudiée en montmorillonite.

L'analyse thermogravimétrique révèle une première perte de masse à partir de 100°C un peu plus élevée que celle observée sur la kaolinite ce qui indique la forte teneur de l'échantillon de Maroua en eau surfacique. Une seconde perte est ensuite observée entre 200°C et 550°C correspondant respectivement à la perte d'eau liée et d'eau cristalline.

Cette étude en analyse thermique permet ainsi de mettre en évidence deux phénomènes majeurs qui caractérisent les argiles : il s'agit de la déshydroxylation située vers 450°C pour l'argile de Wak et entre 450 et 900°C pour l'argile de Maroua, de la réorganisation structurale ou recristallisation à 887°C pour l'argile de Wak et à partir de 950°C pour l'argile de Maroua.

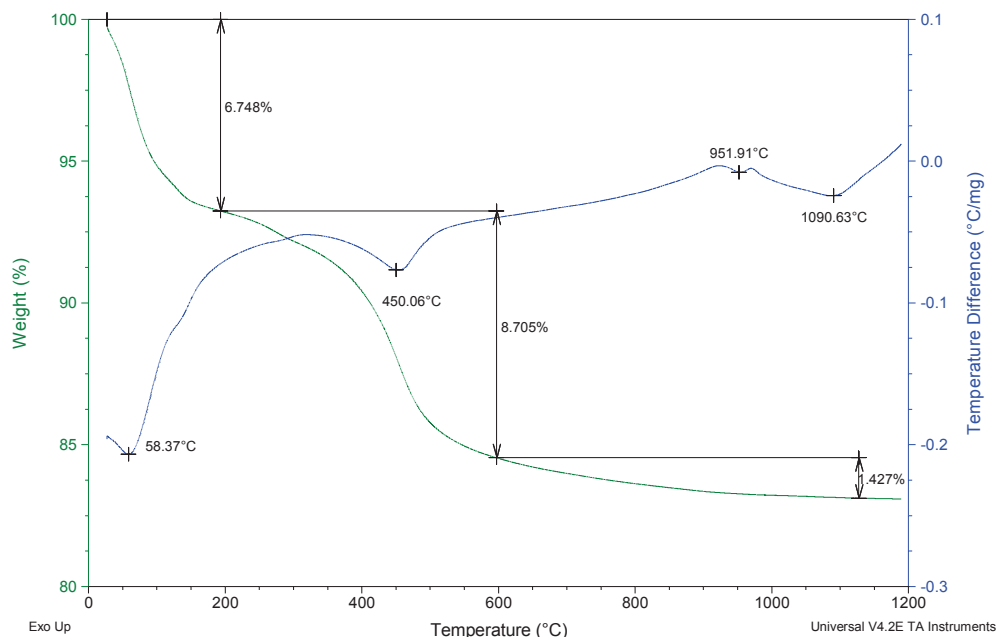


Figure 27 : Courbes d'analyses thermogravimétrique et différentielle de l'argile brute de Maroua

III.3.4. Les groupements superficiels

L'examen des spectres IR (figure 28) obtenus fait apparaître plusieurs bandes d'absorption. Le spectre Infra Rouge de l'argile de Maroua montre une bande à 3410cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements OH de l'eau absorbés entre les feuillets d'argile. Cette bande est caractéristique des argiles de type 2:1. On peut remarquer que cette bande ne se trouve pas sur le spectre IR de l'argile de Wak. La bande à 1650 cm^{-1} a également pour origine les vibrations OH de l'eau absorbée entre les feuillets d'une montmorillonite.

La bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, avec des épaulements entre 3200 et 3500 cm^{-1} et plus intense vers 3410 cm^{-1} est caractéristique des matériaux hydrophiles et est propre aux smectites (Bouras *et al.*, 2007). Cet épaulement est

plus marqué sur l'échantillon de Maroua confirmant ainsi la prédominance de l'argile de type montmorillonite. Le dédoublement des bandes 3636 cm^{-1} - 3651 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} - 3636 cm^{-1} comme l'indique le spectre du même échantillon suggère d'après Hidalgo *et al.* (1995) la présence d'argile de type 2 :1 comme la montmorillonite. On observe également sur les deux échantillons des pics intenses autour de 3620 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 2 Al soit à 1 Si. Cependant, de façon plus spécifique, le dédoublement des pics vers 3678 cm^{-1} et 3621 cm^{-1} observé par contre sur le spectre de l'échantillon de Wak correspondent aux vibrations des OH liés à l'aluminium de la couche octaédrique des argiles 1 : 1 comme la kaolinite (Hidalgo *et al.*, 1995).

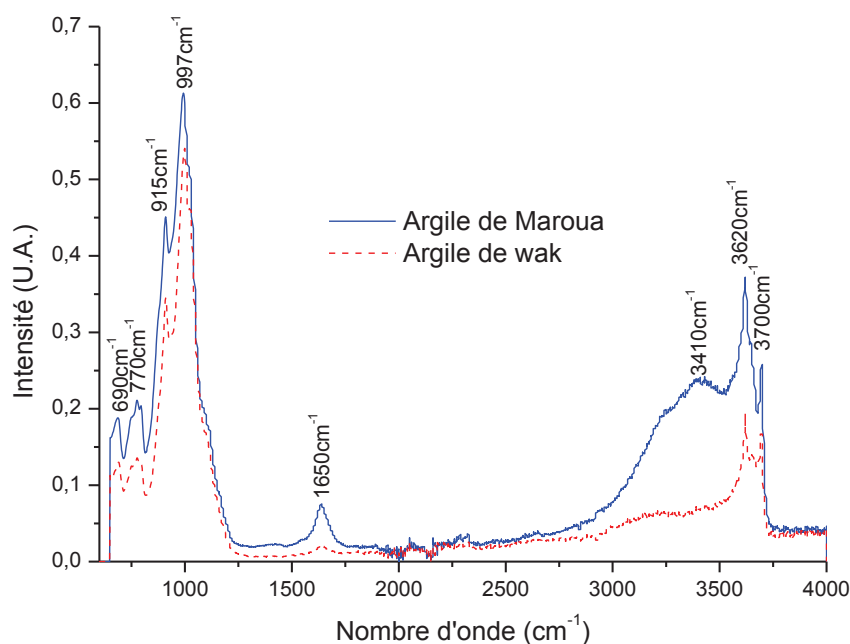


Figure 28: Spectre infra rouge des argiles de Wak et de Maroua.

Les liaisons Si-O et Al-O peuvent être caractérisées par leurs bandes d'absorption. La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 997 cm^{-1} dans les deux échantillons correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées à 690 cm^{-1} .

III.3.5. Propriétés texturales des argiles

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par les argiles de Wak et de Maroua sont présentées dans la figure 29. Les deux isothermes sont de type IV selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). L'hystérésis se coupe de manière brutale pour une pression relative d'environ 0,4 pour l'échantillon de Maroua. Pour l'argile de Wak, on observe une réduction progressive de l'hystérésis lorsque la pression relative diminue. Ceci indique que l'échantillon possède plus de mésopores que celui de Wak. Les données numériques déduites de ces isothermes révèlent que l'échantillon de Wak présente une surface spécifique de 47 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de 88,1 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$; l'échantillon de Maroua présente une surface spécifique de 79 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de 58,6 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Les surfaces spécifiques obtenues se retrouvent dans la gamme de celles des kaolinites et des smectites respectivement pour les argiles de Wak et de Maroua.

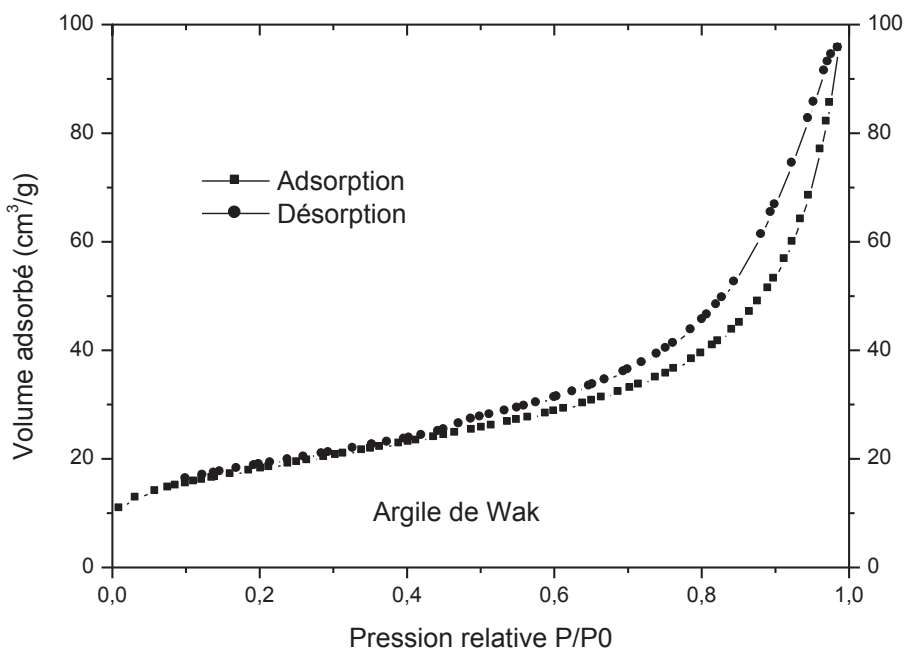
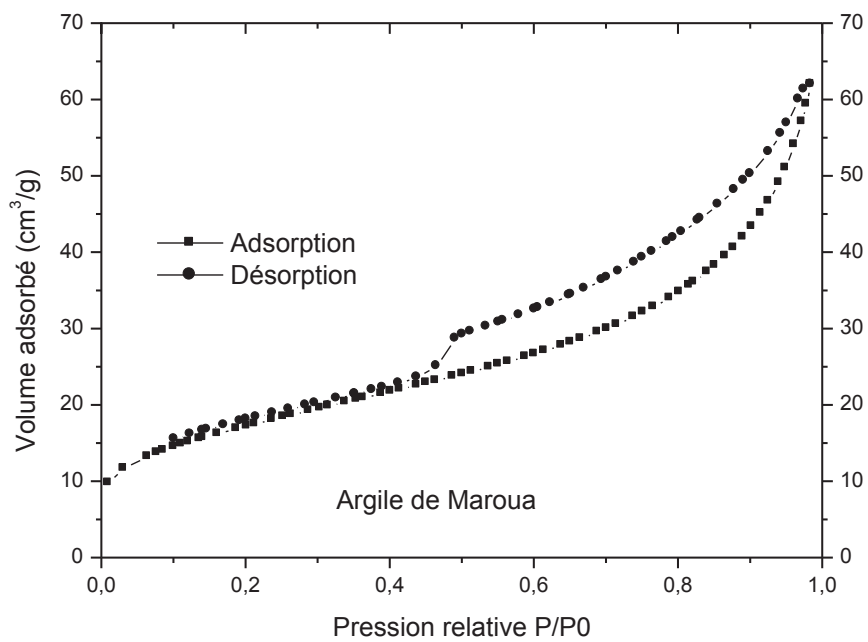


Figure 29: Isothermes d'adsorption- désorption d'azote sur les argiles de Maroua et de Wak

Conclusion partielle

Au terme de la caractérisation structurale et texturale des argiles de Wak et de Maroua, il ressort que l'argile de Wak est majoritairement constituée de kaolinite et celle de Maroua majoritairement de montmorillonite. Les autres minerais présents dans l'argile de Wak sont l'illite et le quartz. En ce qui concerne l'argile de Maroua, on retrouve en plus de la montmorillonite, de la kaolinite et du quartz. Cette forte teneur des argiles en kaolinite et montmorillonite est confirmée par des réactions de déshydroxylation et de recristallisations indiquées par des pertes de masse propres aux argiles de type kaolinite et montmorillonite à des températures bien précises. L'échantillon de Wak présente une surface spécifique de $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $88,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ tandis que l'échantillon de Maroua présente une surface spécifique de $79,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $58,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Dans la suite de ce travail, ces deux argiles seront traitées par différentes solutions dans le but d'améliorer leur capacité d'adsorption.

CHAPITRE IV :
PROPRIETES STRUCTURALES ET TEXTURALES
DES ARGILES MODIFIEES

IV.1. Introduction

La recherche de techniques nouvelles et innovantes de modification des argiles en vue de l'augmentation de leur capacité adsorbante est d'actualité, le but essentiel étant d'améliorer leur efficacité. Afin d'élargir le domaine d'application des argiles, comme support des huiles essentielles, il s'est avéré nécessaire de remédier au problème de faible stabilité et rémanence après adsorption des principes actifs sur une argile brute. Cet inconvénient pourrait être surmonté par la modification de la microstructure des argiles. L'intercalation de complexes cationiques de grandes tailles peut permettre de créer une microporosité au sein de l'espace interfoliaire et par ailleurs l'intercalation de molécules amphiphiles de types alkylammoniums peut modifier l'hydrophobicité du support.

Dans le premier cas, nous proposons l'intercalation des hydroxypolymères à base d'aluminium ou à base de fer par échange des cations interfoliaires (Baccar *et al.*, 2005). Dans le deuxième cas, nous allons étudier la modification des argiles par le phényltriméthyl ammonium et par le cétyltriméthyl ammonium. Une bentonite synthétique sera modifiée dans les mêmes conditions et servira de référence.

L'objectif de cette partie de notre travail est de faire une caractérisation structurale et texturale des argiles de Wak et de Maroua modifiées.

IV.2. Matériel et méthodes

Les échantillons utilisés pour la modification sont les argiles pures de Wak et de Maroua décrits au chapitre précédent. Outre les modifications réalisées par l'insertion des polycations métalliques et les alkylammoniums, nous avons fait une activation acide et basique de nos échantillons comme l'indique la figure 30. Ces traitements sont susceptibles d'induire à la fois la dissolution d'impuretés et de modifier la charge de surface des matériaux.

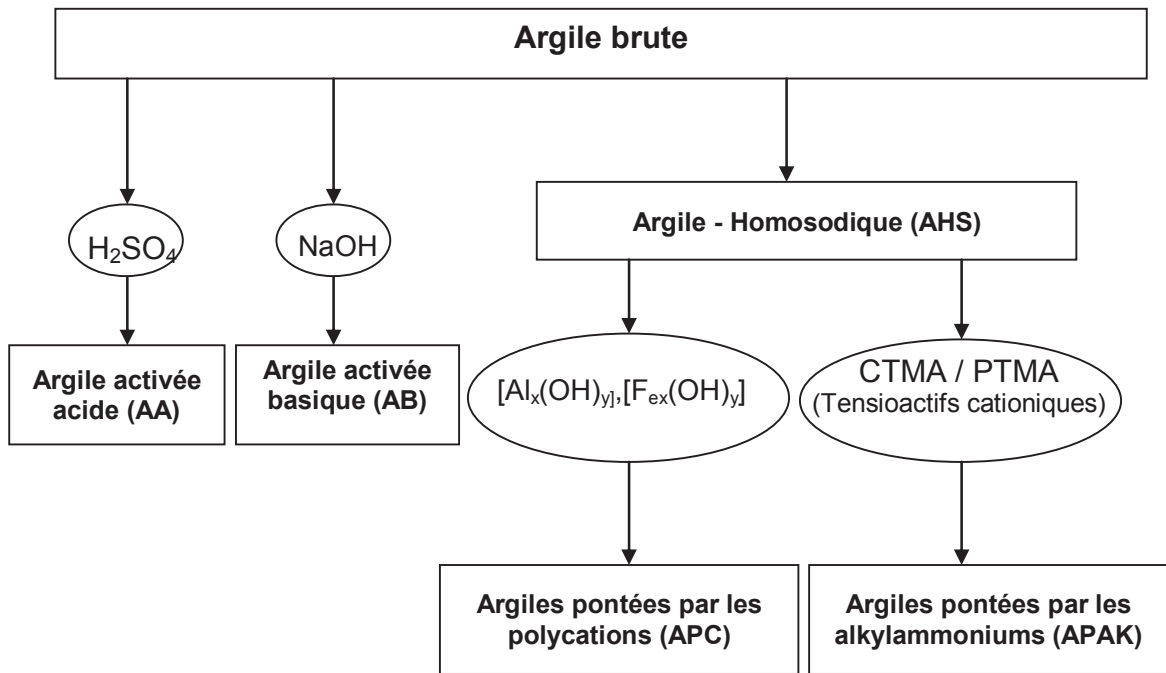


Figure 30 : Organigramme montrant les différents traitements et modifications effectués sur les deux lots d'argile

IV.2.1. Activation acide des argiles (AAA)

La méthode utilisée pour l'activation acide des argiles est celle de Soumaya *et al.* (2009). Dans un bécher de 500 mL, on introduit 50 g d'argile (granulométrie inférieure à 2 μm) et 250 mL de solution d'acide sulfurique (concentrations 0,5 M ; 1 M ; et 2 M). Le mélange est homogénéisé et laissé au repos à température ambiante pendant 24 h. Au bout de cette période, le mélange est filtré sur papier filtre Wattman, puis le culot est lavé à l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH autour de 7. L'argile activée obtenue est par la suite séchée dans une étuve à 70°C pendant 24h. L'argile « acide » obtenue est broyée à l'aide d'un mortier en porcelaine et conservée dans des piluliers en verre fermés à la température ambiante.

IV.2.2. Activation basique des argiles (ABA)

La méthode utilisée pour l'activation basique est celle décrite par Ghosh *et Krishna* (2002). On introduit dans un bécher de 500 mL 50 g d'argile (granulométrie inférieure à 2 μm) et 250 mL de soude de concentrations définies (0,5 M, 1 M et 2 M). La suspension est homogénéisée et laissée au repos à température ambiante pendant 24 h. Le mélange est ensuite centrifugé, et le culot obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée toujours par centrifugation. Le culot lavé est séché à l'étuve ventilée à 70°C pendant 24h puis pulvérisée à l'aide d'un mortier en porcelaine. La poudre finale est conservée dans des piluliers en verre à température ambiante.

IV.2.3. Modification des argiles par intercalation

Argiles-homosodiques (AHS)

Les échantillons d'argiles sont préalablement purifiés puis rendus homoioniques sodiques. Il s'agit de remplacer tous les cations échangeables de l'argile naturelle par des ions Na^+ . La méthode appliquée est celle utilisée par Reddy *et al.* (2009). On introduit 50 g d'argile dans un bécher contenant 2 L d'une solution de NaCl 1M. Le mélange est agité pendant 24 h à l'aide d'un agitateur magnétique. La suspension est par la suite centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau désionisée jusqu'à élimination complète des ions chlorures (prouvée par un test négatif au nitrate d'argent). La suspension obtenue est séchée à 70°C pendant 24 h et l'argile-sodique obtenue pulvérisée dans un mortier en porcelaine, puis tamisée.

IV.2.3.1. Argiles modifiées par les ions alkylammoniums (APAK)

- Préparation des solutions d'alkylammoniums

Des solutions à 0,2% en poids de cétyl triméthyl ammonium (CTMA) et phényl triméthyl ammonium (PTMA) ont été utilisées pour l'intercalation des composés organiques. Elles ont été obtenues par dissolution de poudre de CTMA (à 25% en masse) et du PTMA (à 99% en masse) dans l'eau ultrapure.

- Préparation des argiles modifiées

La méthode de préparation est une combinaison de celles appliquées par Bouras (2003), Unuabonah *et al.* (2008) et Reddy *et al.* (2009). La préparation du complexe organo-argileux est obtenue par ajout très lent de 500 mL de la solution pontante de CTMA ou PTMA précédemment préparée à 100mL de la suspension d'argile homosodique à 0,5% en masse (initialement homogénéisée par agitation

pendant 1 h). Le débit d'écoulement de la solution de tensioactif est de $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (pompe péristaltique). A la fin de cet ajout qui se fait sous agitation rapide et permanente, le mélange obtenu est laissé au repos pendant 24 h à température ambiante afin de favoriser l'insertion du tensioactif cationique. Au bout de 24 h, le complexe organo-argileux obtenu est séparé par centrifugation à une vitesse de 7000 tr/min pendant 30min. Le culot obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau désionisée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif (absence de mousse). Après séchage à 40°C dans une étuve, le matériau obtenu est broyé dans un mortier en porcelaine et passé à travers un tamis de $50 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les grosses particules.

IV.2.3.2. Complexes inorgano- argileux (CIA)

- Préparation des solutions inorganiques

La modification des argiles a été effectuée avec des solutions d'hydroxyde de fer $[\text{Fe}_x(\text{OH})_y]$ ou d'hydroxyde d'aluminium $[\text{Al}_x(\text{OH})_y]$ toutes deux obtenues à partir d'hydroxyde de sodium et de chlorure de fer ou d'aluminium III.

- Solution d'hydroxydes d'aluminium

Des solutions d'hydroxyde d'aluminium sont préparées par addition d'une solution de $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ M}$ à une solution de $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O } 10^{-1} \text{ M}$. Cette addition se fait avec un faible débit ($1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pour réduire le risque de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Le volume des deux réactifs utilisés pour ce dosage est calculé de façon à obtenir les rapports d'hydrolyse $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$ de l'ordre de 2,4 ; 1,8 et 1,4 (tableau 6). Cette addition est effectuée sans modification de pH et la solution obtenue est conservée et mise en vieillissement pendant 24 h et 48 h avant utilisation. Cette solution pontante est utilisée pour la modification des argiles.

- **Solution d'hydroxydes de fer**

Des solutions d'hydroxyde de fer ont été préparées par addition de solutions de soude à 10^{-1} M et à 10^{-2} M à des solutions de chlorure de fer (III) à 10^{-1} M et à 10^{-2} M avec un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les volumes ont été ajustés pour obtenir un rapport d'hydrolyse $[\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}] = 2$. Les solutions d'hydroxydes obtenues sont mises en vieillissement pendant 24 h et 10 jours avant utilisation (tableau 6).

Tableau 6 : Conditions de préparation des argiles- inorgano métalliques

Paramètres	Préparation de $\text{Al}_x(\text{OH})_y$	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$
Concentration initiale de FeCl_3 ou $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,1	0,1 et 0,01
Rapport molaire d'hydrolyse OH^-/Me	2,4 ; 1,8 et 1,4	2
Temps de vieillissement de la solution de $[\text{Me}_x(\text{OH})_y]$	48 h et 24 h	24 h et 10 jrs
Rapport Me/Argile-Na (mmol/g) utilisé pour la modification	80 et 40	50 et 100

- **Préparation des argiles modifiées**

La préparation est effectuée par titration de la suspension d'argile homosodique à 0,5% en masse. L'ajout de la solution du polycation métallique se fait et sous agitation permanente à un débit de $8\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ grâce à une pompe péristaltique. Le volume des réactifs est pris en fonction des différents rapports

molaires Me/ Argile-Na (40 et 80 mmol.g⁻¹ pour la solution d'aluminium ; 50 et 100 mmol.g⁻¹ pour le fer).

A la fin de l'ajout de la solution, l'argile est maintenue en contact avec les hydroxydes métalliques pendant 24 h pour une bonne insertion des polycations. A l'issue de ce temps de repos, le produit est recueilli par centrifugation à 7000 tr.min⁻¹ pendant 30 min, lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure, filtré sous vide et séché à 70°C pendant 24 h à l'abri de toute contamination extérieure. Le produit est enfin broyé au mortier et conservé dans des flacons en verre.

L'étude de la modification des argiles (kaolinite de Wak et montmorillonite de Maroua) par des polycations d'aluminium et de fer, et par des cations alkylammoniums (CTMA et PTMA) nous a donc conduit à préparer des argiles modifiées dans des conditions variables (Tableau 7). Les argiles homosodiques purifiées et les solutions pontantes synthétisées ont été utilisées comme matière de base pour préparer les argiles modifiées. Les matériaux modifiés par les polycations et les ions alkylammoniums ont été préparés en faisant varier les facteurs influents tels que la concentration initiale des réactifs, le rapport d'hydrolyse OH/Me, le temps de maturation de la solution modifiante et le rapport molaire Me/Argile-Na.

Tableau 7: Conditions globales de préparation des argiles organo- métalliques *

Matrice	K-Al _x (OH) _y	Mont-Al _x (OH) _y	K-Fe _x (OH) _y		Mont-Fe _x (OH) _y	
[Me] (mol/L)	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻²
OH-/Me	1,4 ; 1,8 et 2,4	1,4 ; 1,8 et 2,4	2	2	2	2
Temps de vieillessement [Me _x (OH) _y]	24 h et 48 h	24 h et 48 h	24 h et 10 jrs	24 h et 10 jrs	24 h et 10 jrs	24 h et 10 jrs
Me/Argile-Na (mmol/g)	40 et 80	40 et 80	50 et 100	50	50 et 100	50

*K : kaolinite = échantillon de Wak et Mont : Montmorillonite=échantillon de Maroua

IV.2.4. Analyses physico-chimiques

Toutes les argiles modifiées ont été caractérisées d'un point de vue structural et textural, par DRX, ATG/ATD, IRTF, adsorption désorption d'azote, et par Photométrie de flamme. En outre, les solutions de polycations d'aluminium ont été caractérisées par spectroscopie RMN. Dans le cas de ²⁷Al, deux signaux peuvent être enregistrés par cette technique, l'un est caractéristique de l'aluminium en position octaédrique et l'autre de l'aluminium en position tétraédrique.

- Conditions de mesure en RMN :

Les mesures effectuées ont été réalisées avec le spectromètre Bruker à 300 MHz. La référence utilisée est une solution standard aqueuse de AlCl₃ qui permet tant l'acquisition du signal de l'aluminium octaédrique sous la forme du complexe Al(H₂O)₆³⁺.

IV.2.5. Analyses statistiques

Tous les tests ont été effectués en triplicat. L'analyse de variance a été effectuée pour vérifier si l'influence d'un facteur est significative en utilisant le logiciel Statgraphics 5.0.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Solutions de polycations métalliques

- Solution d'hydroxyde d'aluminium

La figure 31 montre le spectre RMN ^{27}Al de trois solutions pontantes d'hydroxyde d'aluminium obtenues à partir des rapports d'hydrolyses OH/Al 2,4 ; 1,8 et 1,4 vieilles pendant 48 h.

Ces spectres présentent deux pics, l'un à 0 ppm et l'autre à 62,8 ppm. Le premier signal situé à 0 ppm, est attribué à l'aluminium en position octaédrique similaire à celui de la référence $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. L'aluminium en coordination octaédrique peut être présent dans la solution sous forme monomérique et dimérique des complexes aquo et/ou hydroxo de type : $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{10-x}]^{(6-x)+}$. Ces entités sont peu intéressantes pour la modification des argiles. Le pic situé à 62,8 ppm, est attribué à l'aluminium en coordination tétraédrique localisé au centre du polymère sphérique $(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ qui a été identifié pour la première fois par Johansson *et al.* (1960) et confirmé par plusieurs auteurs (Bottero *et al.*, 1994 et Khalaf *et al.*, 1997). C'est cette espèce qui est intéressante pour la modification. Nous remarquons sur la figure 30 que le rapport entre l'intensité du pic relatif à l'aluminium en coordination octaédrique (0 ppm) sur l'intensité du pic relatif à l'aluminium en coordination tétraédrique (62,8 ppm) diminue

avec l'augmentation du rapport d'hydrolyse. Ceci confirme la formation des polycations. Signalons que d'après Bouras *et al.* (2002), le pic à 0 ppm disparaît pour le rapport $\text{OH}^-/\text{Al}=2,2$ alors que ce pic est toujours présent dans notre cas. Puisqu'il passe de 13,5 à 7,7 et à 2,7 pour des rapports OH^-/Al de 1,4 ; 1,8 et 2,4 respectivement. Ceci traduit certainement une polymérisation incomplète de l'aluminium.

Il ressort des spectres de la figure 31 que la solution obtenue à partir d'un rapport d'hydrolyse $\text{OH}^-/\text{Al}= 2,4$ présente la plus forte concentration de polymères pour lesquels l'aluminium est en coordination tétraédrique. C'est la raison pour laquelle elle a été utilisée pour la modification des argiles dans la suite des travaux.

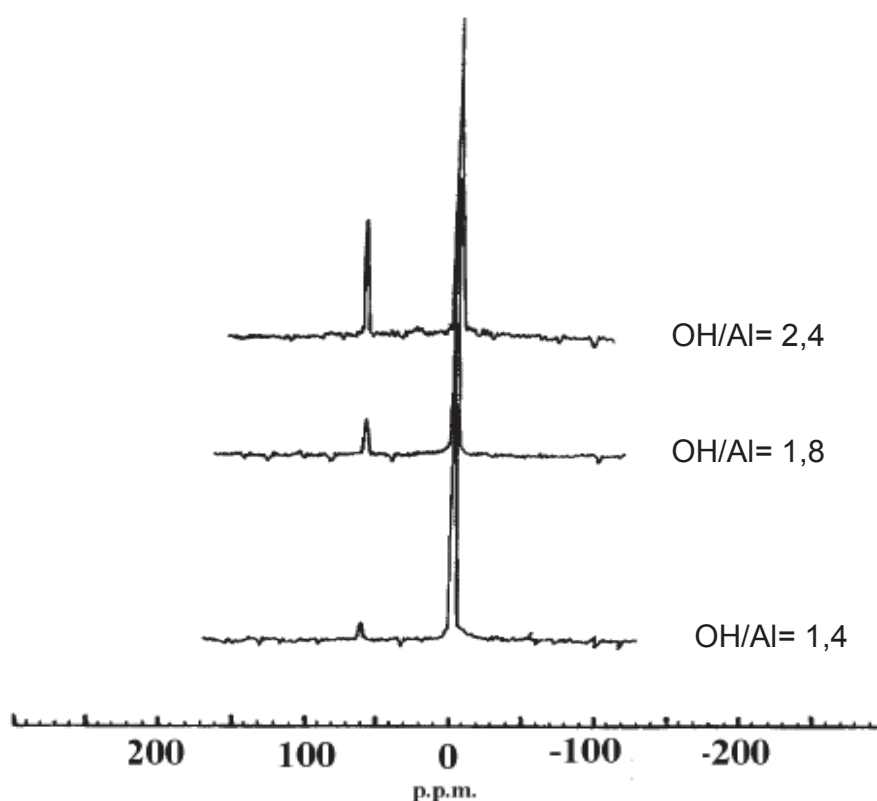


Figure 31 : Spectres RMN ^{27}Al des solutions d'hydroxydes d'aluminium de différents rapports molaires OH^-/Al

IV.3.2. Diffractogrammes des rayons X

- Argiles traitées par une solution acide et par une solution basique

Les diffractogrammes des argiles de type Montmorillonite traitées à l'acide sulfurique (figure 32) de forte concentration (1 et 2 M) ont montré des modifications particulièrement sur la raie de l'intensité de réflexion d_{001} . Cependant, le diffractogramme de la montmorillonite traitée à l'acide sulfurique 0,5 M est semblable à celui de la Montmorillonite brute. Plus précisément, les diffractogrammes de montmorillonite traitée à l' H_2SO_4 1 M et 2 M montrent un élargissement et un déplacement du pic représentant la raie 001 vers les angles inférieurs. Cet élargissement ainsi que ce déplacement de la raie 001 traduirait l'accentuation du désordre cristallin et par conséquent la modification de leur structure, comme l'a observé Nguetnkam *et al.* (2005). Il apparaît ainsi que, le traitement acide induit des modifications structurales des fractions argileuses de type montmorillonite étudiées.

Les diffractogrammes des montmorillonites traitées à la soude (figure 33) montrent une dissolution de la montmorillonite même à des faibles concentrations. Car on observe une disparition du pic caractéristique de la montmorillonite à toutes les concentrations étudiées. La soude et l'acide sulfurique ont des effets sur la structure cristalline des minéraux aluminosilicates. Des résultats identiques ont été obtenus par Jozefaciuk et Bowanko (2002) au terme du traitement d'un certain nombre de matériaux par la soude et l'acide chlorhydrique. Après un traitement acide, certains matériaux argileux sont détruits plus rapidement que les autres, c'est le cas de la sépiolite à cause de sa forte teneur en magnésium.

Le matériau argileux de forte teneur en magnésium serait détruit par dissolution partielle des cations magnésiques octaédriques conduisant à la formation

d'une phase amorphe de silice. La faible teneur des argiles en Mg (0,59% en masse pour la montmorillonite de Maroua et 0,78% en masse pour la kaolinite de Wak) serait l'une des raisons du maintien de leur structure cristalline après les attaques acide et basique.

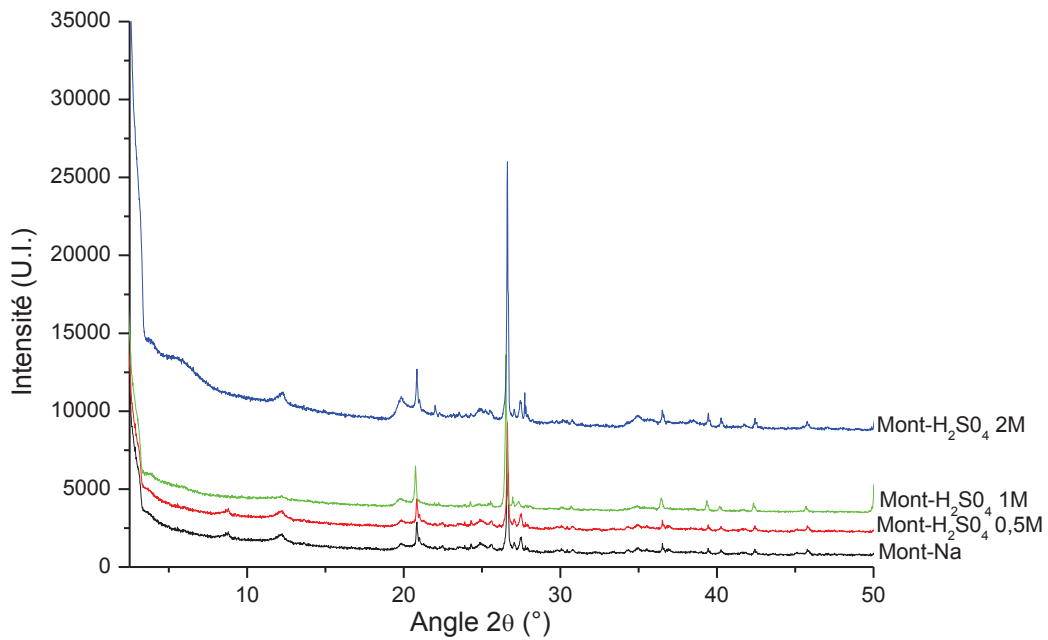


Figure 32 : Diffractogrammes des montmorillonites traitées par l'acide de différentes concentrations.

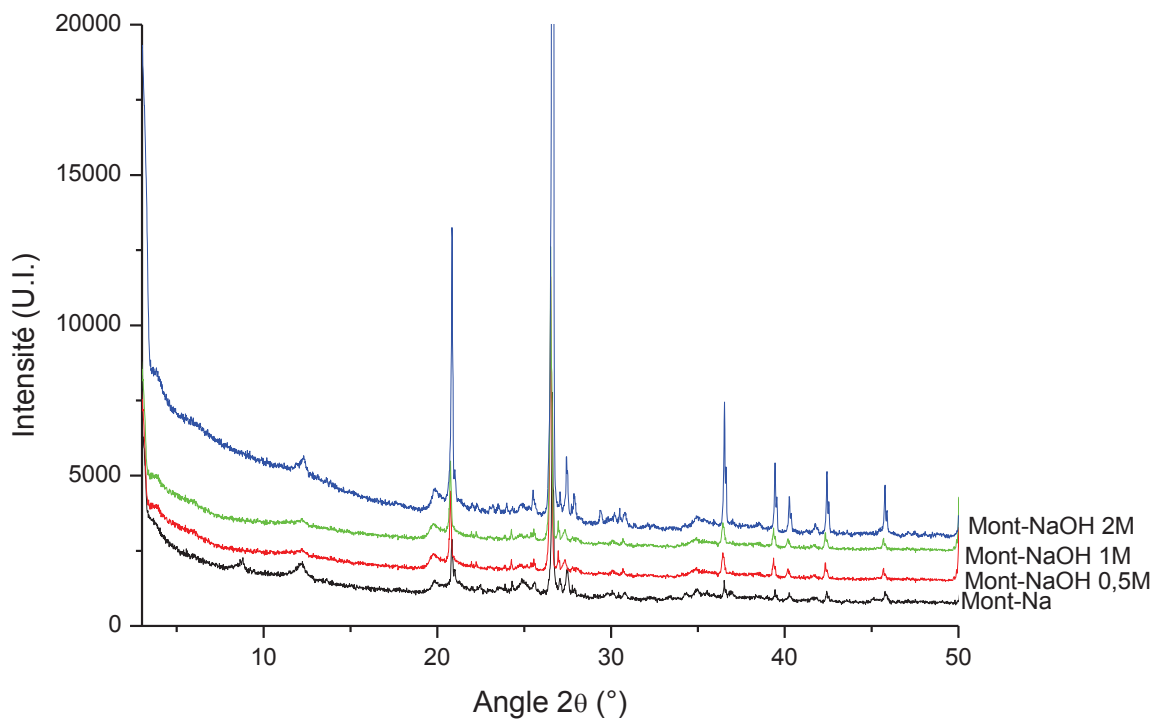


Figure 33 : Diffractogrammes des argiles de type montmorillonite traitées par la soude de différentes concentrations.

- Argiles modifiées par les ions alkylammoniums

Les argiles et en particulier la kaolinite de Wak et surtout la montmorillonite de Maroua sont hydrophobes et de ce fait présenteront des affinités avec des polymères hydrophiles.

Les diffractogrammes de la montmorillonite traitée par les ions alkylammoniums sont donnés sur la figure 34. Le pic de diffraction correspondant à la distance inter réticulaire $d_{(001)} = 9,9 \text{ \AA}$ disparaît après traitement par les alkylammoniums. Ceci montre qu'il y a modification de la structure de base de la

montmorillonite. Par contre, il y a apparition de pic supplémentaire aux valeurs de 2θ de $5,8^\circ$ et 6° respectivement pour la modification au CTMA et au PTMA.

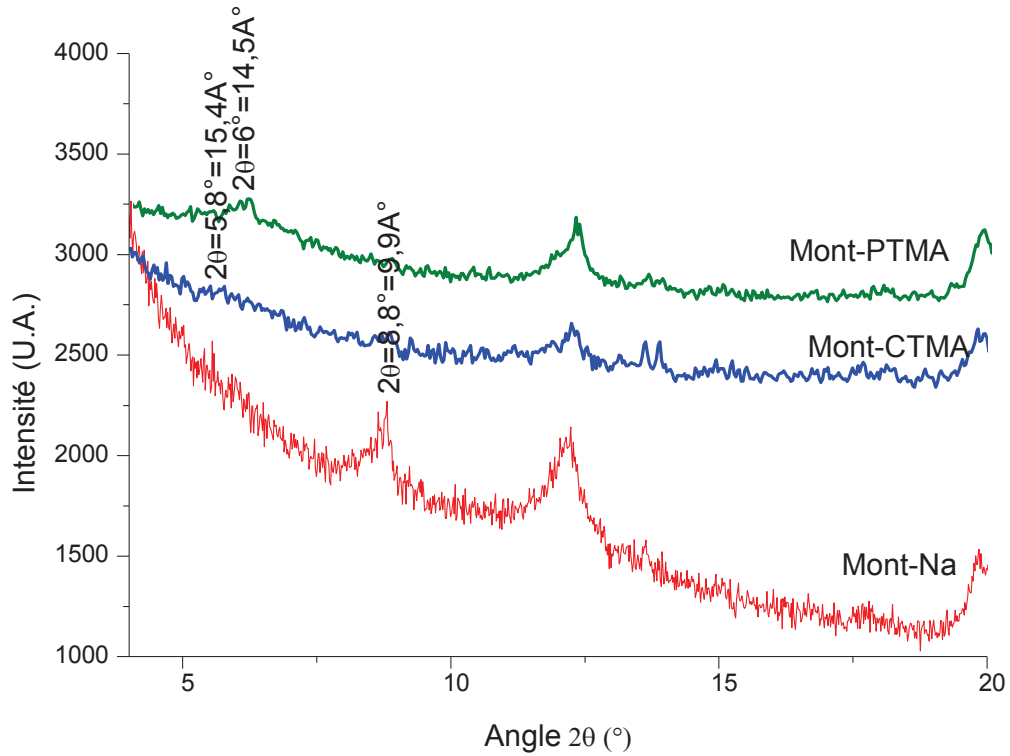


Figure 34 : Raies $d_{(001)}$ des diffractogrammes de la Montmorillonite de Maroua modifiée par les cations alkylammoniums

Pour confirmer ces résultats, il est intéressant d'appliquer les modifications par les alkylammoniums sur des argiles synthétiques de haute pureté sur lesquelles les effets peuvent être plus visibles et mieux appréciables. Les mêmes modifications portées sur une bentonite commerciale qui est une smectite ont contribué à l'acquisition des diffractogrammes de la figure 35. On observe un déplacement du pic correspondant à la distance inter réticulaire $d_{(001)}$ de $2\theta = 8,6^\circ$ ($d = 10,1 \text{ \AA}$) à $2\theta = 6,1^\circ$

($d=14,6 \text{ \AA}$) pour la bentonite modifiée par le PTMA ; et dans le cas du CTMA, un dédoublement du pic à $2\theta= 8^\circ$ ($d= 10,8 \text{ \AA}$) peu intense et à $2\theta= 4,20^\circ$ ($d=20,6 \text{ \AA}$) très intense. Ceci correspond à des augmentations de l'espace interfoliaire d'environ $4,5 \text{ \AA}$ et $10,5 \text{ \AA}$ après traitement par le PTMA et le CTMA respectivement. D'après Lagaly (2001), l'allure du pic obtenu après modification est liée au nombre de molécules intercalées entre les feuillets.

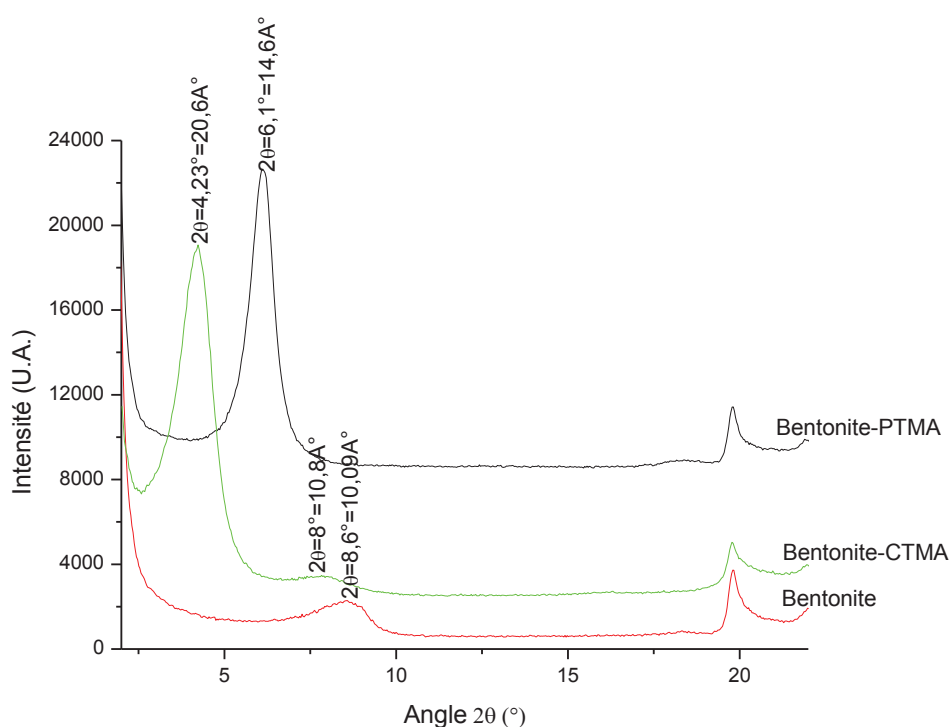


Figure 35 : Raies $d_{(001)}$ des diffractogrammes de la bentonite synthétique modifiée par les cations alkylammoniums

L'intensité importante et la symétrie des pics de diffraction à $2\theta=4,2^\circ$ et $2\theta=6,1^\circ$ pour la bentonite modifiée au CTMA et au PTMA respectivement (figure 35), montre donc la bonne insertion de ces molécules dans l'espace interfoliaire. De plus,

le nouvel espace interfoliaire est plus important dans le cas du CTMA (20,6 Å) que dans le cas du PTMA (14,6 Å). Ce qui est en accord avec un encombrement plus important de la molécule de CTMA que celle de PTMA (Zilg *et al.*, 1999). Pour les insertions les travaux ont été faits à 3,5 fois la CEC pour l'échange du CTMA et à 17 fois la CEC pour l'échange du PTMA. L'existence de deux populations dans le cas du CTMA peut s'expliquer par un échange incomplet.

Dans le cas de la kaolinite de Wak (figure 36), le pic de diffraction à $2\theta = 12,36^\circ$ est identifié comme étant associé à la distance inter réticulaire $d_{(001)} = 7,1 \text{ \AA}$. Après traitement par les 2 types d'alkylammonium, la distance inter réticulaire est conservée. Les traitements effectués n'ont donc pas d'effet sur l'écartement des feuillets de la kaolinite.

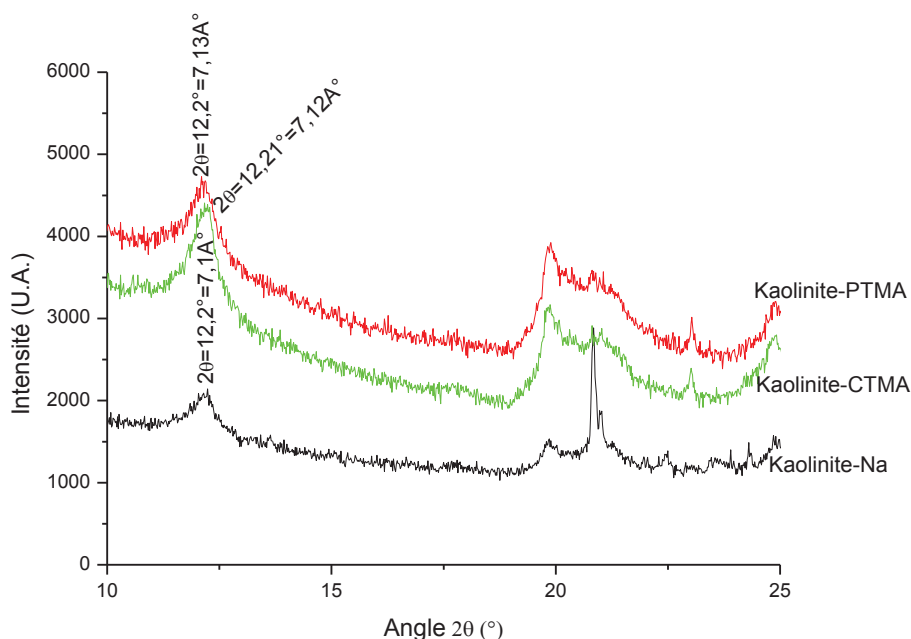


Figure 36 : Raies $d_{(001)}$ des diffractogrammes de la kaolinite de Wak modifiée par les cations alkylammoniums

- Argiles modifiées par les polycations métalliques

Les diffractogrammes issus des argiles modifiées par des polycations inorganiques sont pratiquement semblables à ceux des argiles modifiées aux cations d'alkylammoniums. Ici également il n'y a aucune modification des espaces interfoliaires (Figure 37). Les résultats obtenus confirment le caractère non gonflant des argiles de type kaolinite (Velde 1995). Le traitement de la montmorillonite de Maroua par les polycations inorganiques d'aluminium et de fer entraîne comme dans le cas du traitement aux alkylammoniums, une disparition du pic caractéristique de l'espace interfoliaire (Figure 38).

Les informations obtenues sur la bentonite synthétique vont nous permettre comme précédemment d'affiner ce résultat. En effet, les diffractogrammes de la figure 39 montrent un étalement de la raie caractéristique $d_{(001)}$ après traitement de la bentonite commerciale par les polycations d'aluminium ou de fer. Ceci indique une désorganisation des feuillets, voire une exfoliation (Mahboub, 2005 ; Talidi 2006 ; Vaultot *et al.* 2008). Les deux types de traitement entraînent donc des résultats très différents sur les montmorillonites : les alkylammoniums sont insérés dans l'espace interfoliaire ce qui contribue à l'expansion des feuillets alors que les polycations métalliques entraînent une exfoliation de matériaux. Par contre il n'ya pas de modification de la structure des kaolinites de Wak.

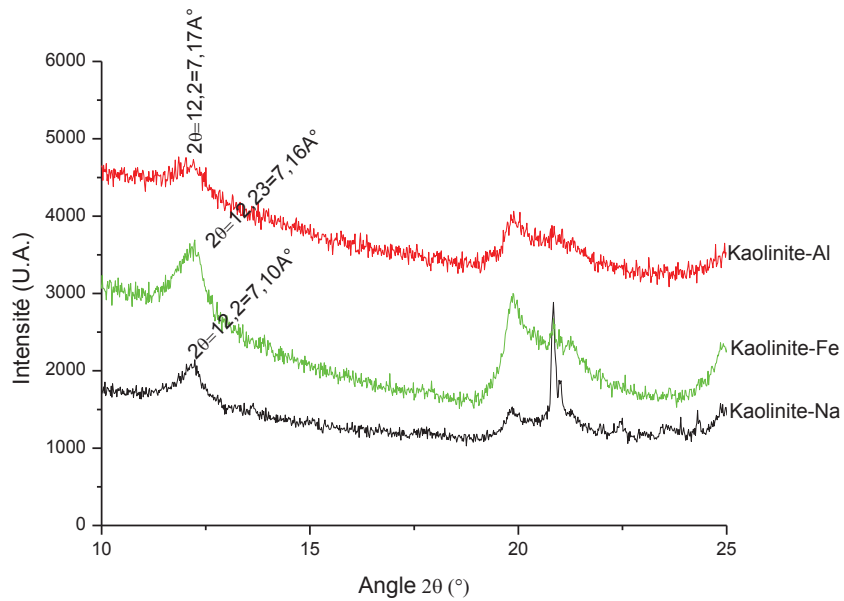


Figure 37 : Diffractogrammes de la kaolinite de Wak modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al)

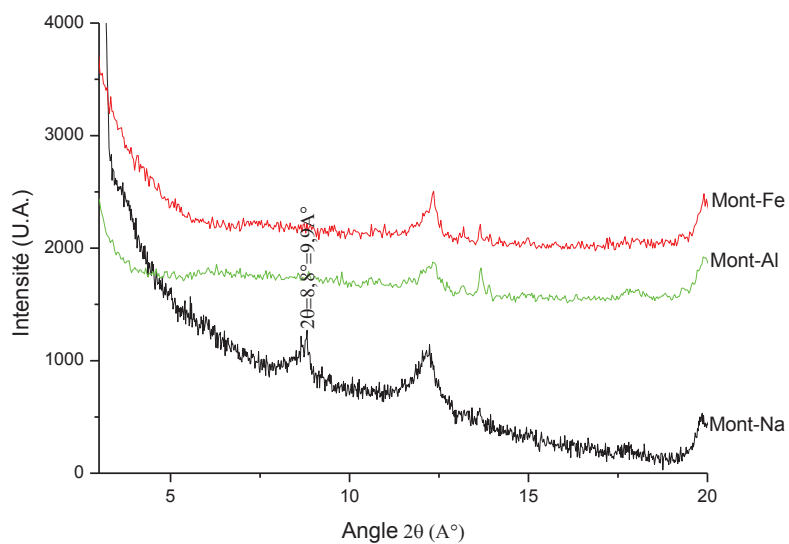


Figure 38 : Diffractogramme de la montmorillonite de Maroua modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al)

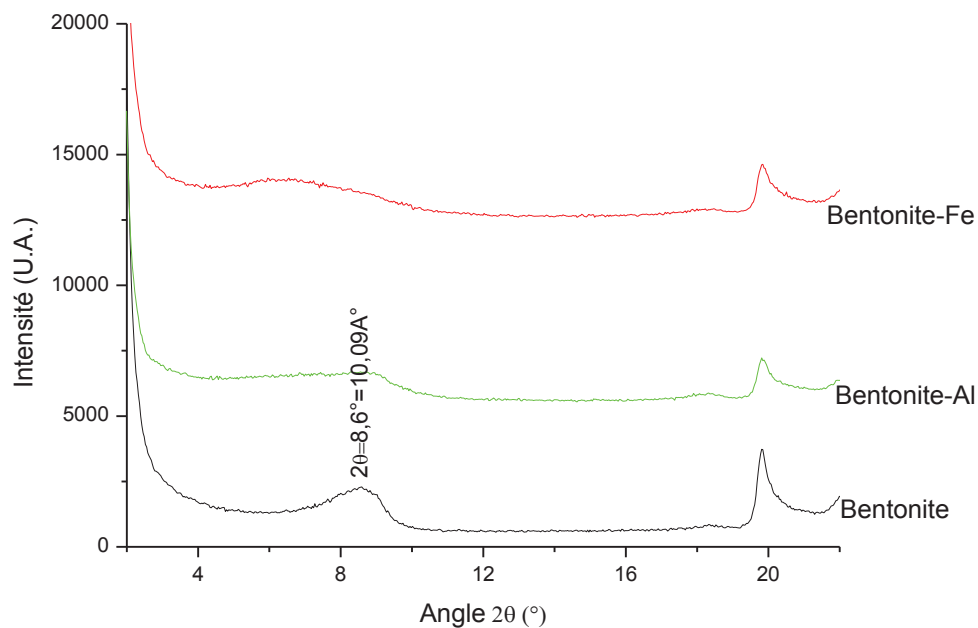


Figure 39 : Diffractogramme de la bentonite modifiée par des polycations inorganiques (Fe et Al)

L'étude présentée ici a été réalisée avec des solutions pontantes de polymères d'aluminium vieilles 2 jours et préparées à 80 mmol/g d'argile et de polymères de fer vieilles 10 jours et préparées à 100 mmol/g d'argile. Nous n'avons présenté que ces cas de figure correspondant au temps de vieillissement les plus longs étudiés et à la concentration la plus élevée en espèces modifiantes en raison d'une étude préliminaire (basées sur l'influence du temps de vieillissement et du rapport Me/argile) qui a donné les résultats suivants :

- Influence du temps de vieillissement de la solution

Les solutions polycationiques d'aluminium vieilles pendant 2 jours entraînent les plus grands étalements du pic caractéristique de la distance interfoliaire de la

montmorillonite de Maroua. Ceci s'explique par le fait que le vieillissement permet la formation des polycations qui sont alors intercalés. Les solutions peu vieilles contiennent moins de polycations, mais plus de monomère et de dimère qui sont moins volumineux que les polycations.

- Influence du rapport Me/argile-Na

Lorsque le rapport molaire Me/argile-Na est faible, les espacements basaux le sont aussi. Ceci s'explique par le fait qu'en traitant la suspension argile-Na par la solution en excès, la quasi totalité des ions Na^+ échangeables sont remplacés par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution de concentration plus faible, les sites d'échange ne sont que partiellement occupés par les polycations.

IV.3.3. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle

- Argiles traitées par une solution acide et par une solution basique

Les courbes d'ATG des argiles de Maroua traités à l'acide sulfurique et à la soude présentent la même allure que les argiles brutes (figures 40 et 41). Cependant les pertes de masse sont moins importantes pour les argiles activées. Ceci traduit une réduction de l'eau d'hydratation entre les feuillets et une réduction des groupements hydroxydes de constitution. Cette modification de la structure n'influence pas la stabilité thermique des argiles telles qu'on peut l'observer sur les courbes d'ATD. La modification de la structure de l'argile suite au traitement à la soude est plus drastique avec une suppression quasi-totale de l'eau d'hydratation et une réduction de plus de 90% de la perte d'eau de constitution.

Le fait que les courbes ATD restent semblables à celle de l'argile brute indique que la structure de base de l'argile persiste après traitement (Nguetnkam *et al.*, 2005) ont montré que le traitement à l'acide même à forte concentration (8N) ne conduisait qu'à destruction partielle de la montmorillonite avec formation de la silice.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent comme dans le cas de l'argile naturelle deux zones de pertes de masse, mais les proportions sont réduites notamment pour les échantillons d'argiles traités à la soude.

-Argiles modifiées par les cations alkylammoniums

L'analyse thermique différentielle de la montmorillonite de Maroua modifiée par les cations organiques est donnée à la figure 42. La disparition du pic endothermique à 58°C présent sur l'argile homosodique traduit la faible teneur en eau libre de l'argile après intercalation des cations organiques. Ceci montre le caractère hydrophobe des nouvelles montmorillonites de Maroua. Aux environs de 270°C un pic exothermique très bien défini pour la mont-PTMA traduit la destruction des molécules organiques par combustion. Ce pic est moins visible dans le cas de la mont-CTMA.

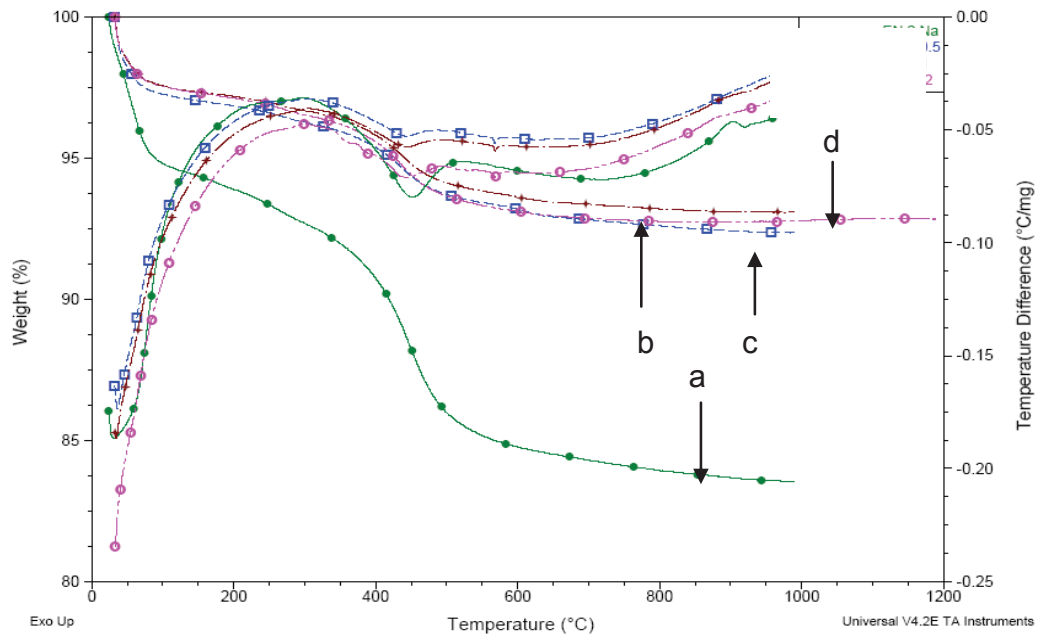


Figure 40 : Thermogrammes de la montmorillonite de Maroua traitée à la soude (a : Mont-homosodique ; b : Mont-NaOH 1M ; c : Mont-NaOH 0,5M ; d : Mont-NaOH 2M)

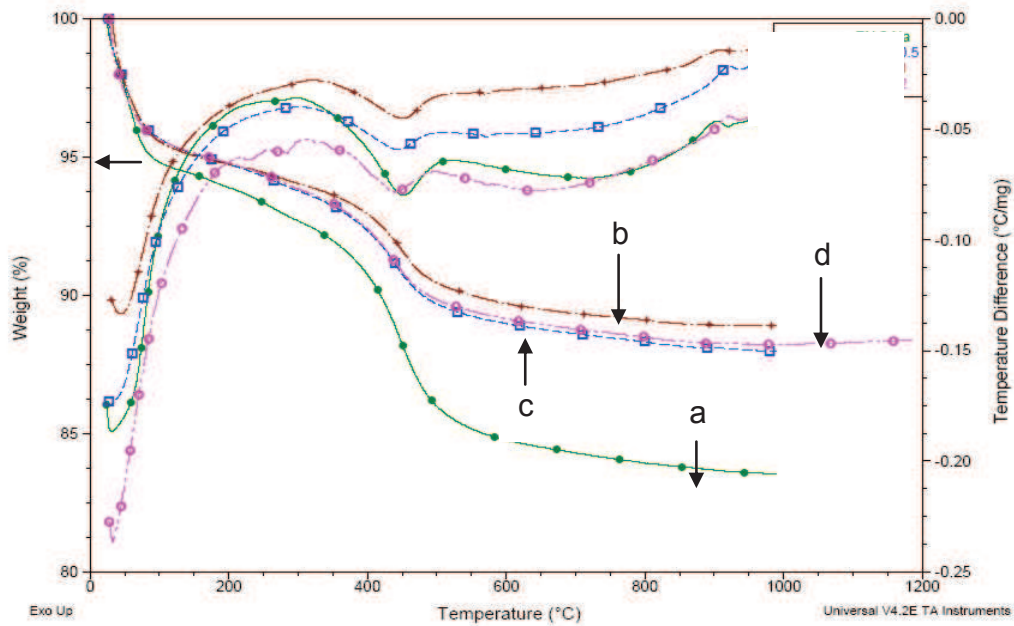


Figure 41 : Thermogrammes de la montmorillonite de Maroua traitée à l'acide sulfurique (a: Mont-Na; b: Mont- H₂SO₄ 1M ; c: Mont- H₂SO₄ 0,5M ; d: Mont- H₂SO₄ 2M)

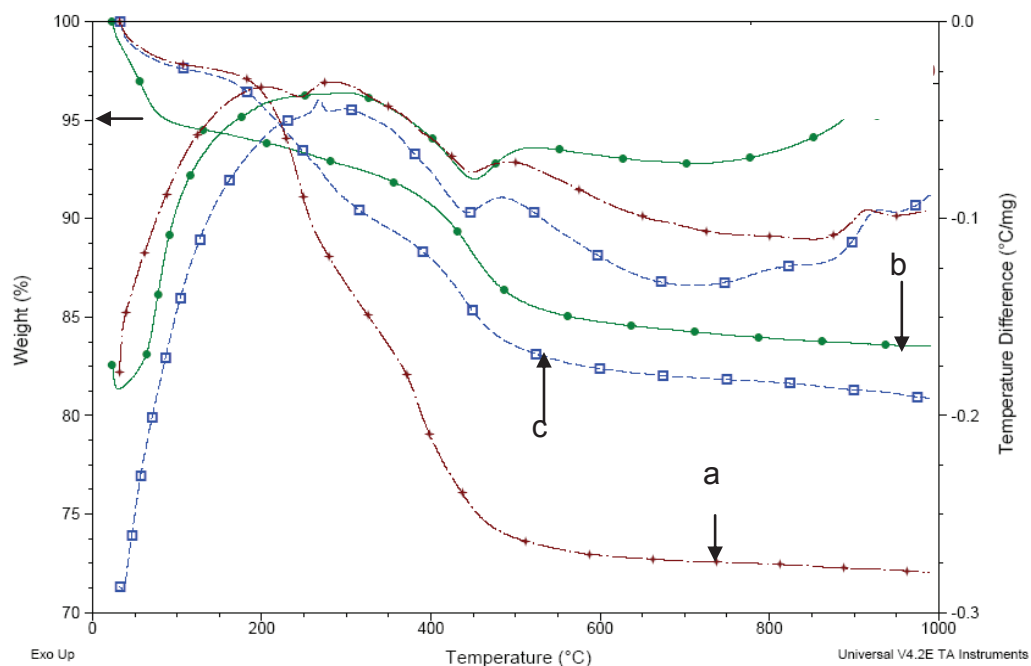


Figure 42 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des cations organiques (a : Mont-CTMA ; b : Mont-Na ; c : Mont-PTMA).

L'analyse thermogravimétrique quant à elle révèle que la première perte de masse observée aux températures inférieures à 200°C et correspondant à la perte d'eau libre, est moins importante pour les échantillons d'argiles organiques que pour l'argile homosodique. Ceci confirme une fois de plus leur caractère hydrophobe. La deuxième perte de masse par contre aux températures supérieures à 200°C est plus importante pour les argiles organiques que pour l'homosodique. De plus, la perte de masse enregistrée sur l'argile- CTMA est d'environ de 25% et de 15% sur l'argile PTMA. Ces valeurs correspondent à la destruction des composés alkyles.

- **Argiles modifiées par les polycations métalliques**

Les résultats des thermogrammes obtenus sur la kaolinite de Wak et la montmorillonite de Maroua montrent des allures similaires, pour cette raison, nous nous sommes limités à présenter les thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées sur les figures 43 et 44. Les différentes pertes de masse subies par ces argiles après les différents traitements sont regroupées dans le tableau 8. Elles varient entre 25°C et 200°C avec la concentration initiale des réactifs d'hydrolyse, la durée de vieillissement de la solution de traitement et le rapport métal/argile.

Si on considère que la montmorillonite de Maroua modifiée par la solution d'hydroxyde d'aluminium vieillie 48h et préparée à 80mmol/g présente la plus forte perte de masse (tableau 8) ; et qu'elle est suivie par la montmorillonite modifiée avec une solution de même durée de vieillissement préparée à 40mmol/g, on pourrait dire que la quantité de matière pontante utilisée influe sur la quantité de molécule substituée. Dans le cas de la montmorillonite de Maroua modifiée par les hydroxydes de fer, la plus grande perte de masse est observée sur l'argile traitée avec une solution de forte concentration (10^{-1} M) et vieillie 10 jours (tableau 8). On observe également qu'une solution vieillie plus longtemps et un pontage effectué avec un rapport Me/Argile élevé contribue globalement à une perte de masse plus élevée dans la zone 25°C-200°C. Cette zone correspond donc à la zone de stabilité thermique des polycations. Les analyses thermodifférentielles des argiles révèlent que même après intercalation des polycations métalliques, le pic exothermique vers 920°C est visible. Ceci montre que l'insertion de polycations ne modifie pas fortement la structure de base de l'argile. Les cations organiques sont décomposés au-delà de

600°C laissant la structure de l'argile intacte. Pour les polycations métalliques, il y a formation d'oxyde (Al_2O_3 , Fe_2O_3) au-delà de 600°C.

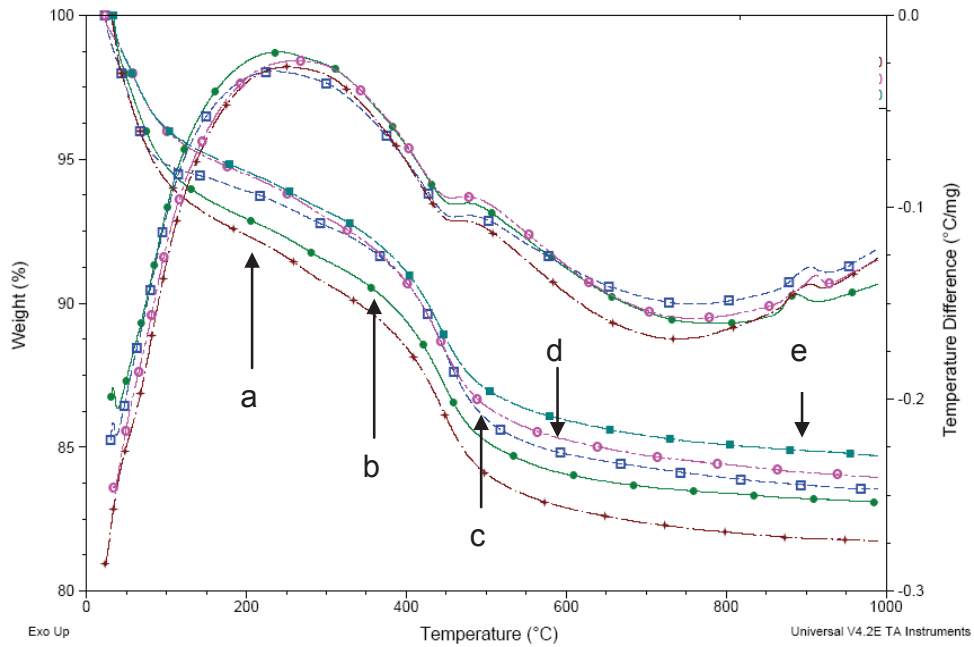


Figure 43 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des solutions d'hydroxydes d'aluminium. (a : Mont- Al 48h, 80mmol/g ; b : Mont -Al 48h, 40mmol/g ; c : Mont- Na ; d : Mont-Al 24h, 40mmol/g. e : Mont- Al - 24h, 80mmol/g)

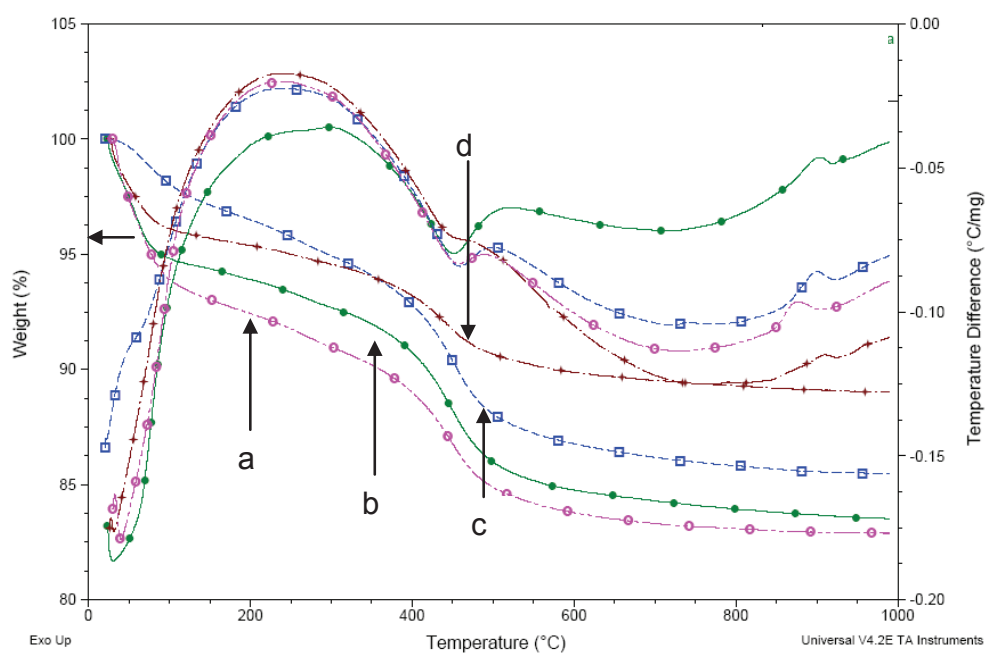


Figure 44 : Thermogrammes des montmorillonites de Maroua modifiées par des solutions hydroxydes de fer (a : Mont- Fe 10^{-1} M- 10jrs ; b : Mont-Na ; c : Mont-Fe 10^{-2} M 24h ; d : Mont- Fe 10^{-2} M- 10jrs)

Tableau 8: Variation de la perte de masse des argiles homosodiques et modifiées en fonction du type de traitement réalisé

Matériau	Type de traitement	Perte de masse entre ambiante et 200°C (%)	Perte de masse entre 200°C et 600°C (%)	
Kaolinite de Wak	Aucun	2,1	6,2	
	Homosodique	2,9	9,8	
	acide	2,6	7,2	
	basique	1,4	5,6	
	Al 40mmol/g 1 jr	2,9	10,1	
	Al 80mmol/g 1 jr	1,2	10,2	
	Al 40mmol/g 2 jrs	1,9	10	
	Al 80mmol/g 2 jrs	2,6	10,1	
	Fe 10 ⁻² M 1 jr	2,4	9,6	
	Fe 10 ⁻² M 10 jrs	1,9	4,7	
	Fe 10 ⁻¹ M 1 jr	3,7	7,5	
	Fe 10 ⁻¹ M 10 jrs	3,4	6,9	
	CTMA	3,9	23,8	
	PTMA	2,3	12,3	
	Montmorillonite de Maroua	Aucun	6,2	8,7
		Homosodique	6,1	9,15
acide		2,5	5,6	
basique		1,6	4	
Al 40mmol/g 1 jr		4,0	9,2	
Al 80mmol/g 1 jr		5,0	8,6	
Al 40mmol/g 2 jrs		4,9	8,9	
Al 80mmol/g 2 jrs		3,9	9,4	
Fe 10 ⁻² M 1 jr		3,2	9,7	
Fe 10 ⁻² M 10 jrs		2,6	5,5	
Fe 10 ⁻¹ M 1 jrs		3,1	5,8	
Fe 10 ⁻¹ M 10 jrs		4,9	8,6	
CTMA		2,4	23,6	
PTMA		3,0	13,3	

Jr=jour

IV.3.4. Spectroscopie Infra Rouge : phase superficielle-groupement superficiel

Les figures 45, 46, 47, 48 et 49 représentent les spectres IRTF après traitements et modifications de la montmorillonite de Maroua et la bentonite. Après intercalation des polycations métalliques, on obtient des spectres présentant une allure similaire à celle des argiles homosodiques. Cependant, au niveau de la zone 3700cm^{-1} - 2600cm^{-1} , on observe une diminution de la bande d'absorption (figure 44) indiquant une augmentation du caractère hydrophobe avec le traitement dans le cas de l'échantillon traité à l'Al 80 mmol/g et avec la solution vieillie de 2 jrs, et pour l'échantillon traité avec le Fe 0,1 M et vieilli de 10 jrs (figure 45).

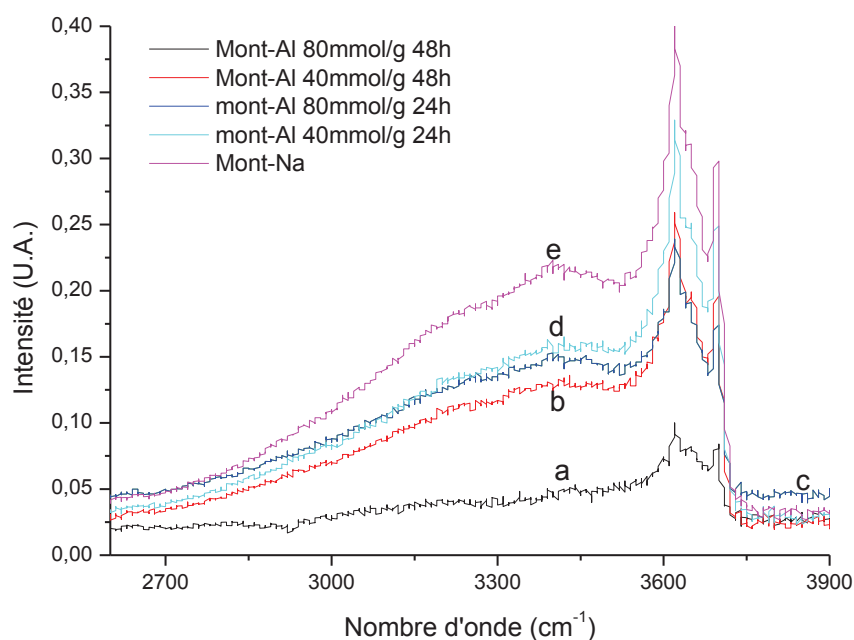


Figure 45 : Spectres IR des montmorillonites de Maroua modifiées dans différentes conditions par une solution de polycations d'aluminium (a : Mont-Al 80mmol/g 48h ; b : Mont-Al 40mmol/g 48h ; c : Mont-Al 80mmol/g 24h ; d : Mont-Al 40mmol/g 24h ; e : Mont-Na)

Les spectres des argiles traités par les ions alkylammoniums sont par contre très différents de ceux des argiles homosodiques (Figures 46 et 47). En effet, on observe en plus de la forte réduction de la bande d'absorption située entre 3200 et 3500 cm^{-1} indiquant le nouveau caractère hydrophobe des argiles modifiées. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives à la présence des molécules organiques dans les échantillons (Mont-CTMA et Mont-PTMA) confirme la fixation de ces polycations sur les argiles. Ces bandes d'absorption sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements des molécules organiques intercalées (Williams et Fleming, 1966). La bande située vers 2850 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Les vibrations de valence de la liaison $-\text{C}-\text{H}$ sont localisées à 2920 cm^{-1} . La bande située vers 2926 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3-\text{N}-$ plus intensifiée sur les argiles pontées au CTMA. Les bandes caractéristiques de la liaison $\text{C}-\text{N}-$ se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} et sont très intenses pour les composés de type $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, les bandes situées à 1480 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes $-\text{CH}_3$. Les bandes caractéristiques des ammoniums quaternaires avec effet de masquage par les vibrations de déformation $\text{Al}-\text{OH}$ (926 cm^{-1}) sont localisées vers 920 et 726 cm^{-1} .

Les spectres IRTF des argiles traitées aux alkylammoniums (Figures 46 et 47) montrent une forte atténuation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant par là, le remplacement des molécules H_2O par celles de CTMA. La présence de cette bande dans les argiles organiques peut être due à l'existence des groupements OH dans les complexes polycationiques interfoliaires.

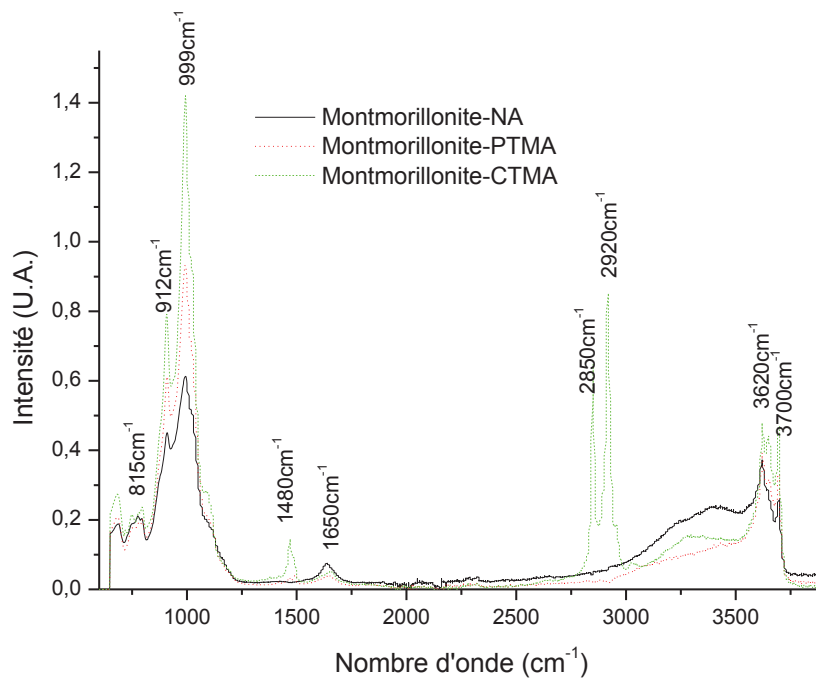


Figure 46 : Spectres IR de la montmorillonite modifiée par les cations alkylammomiums

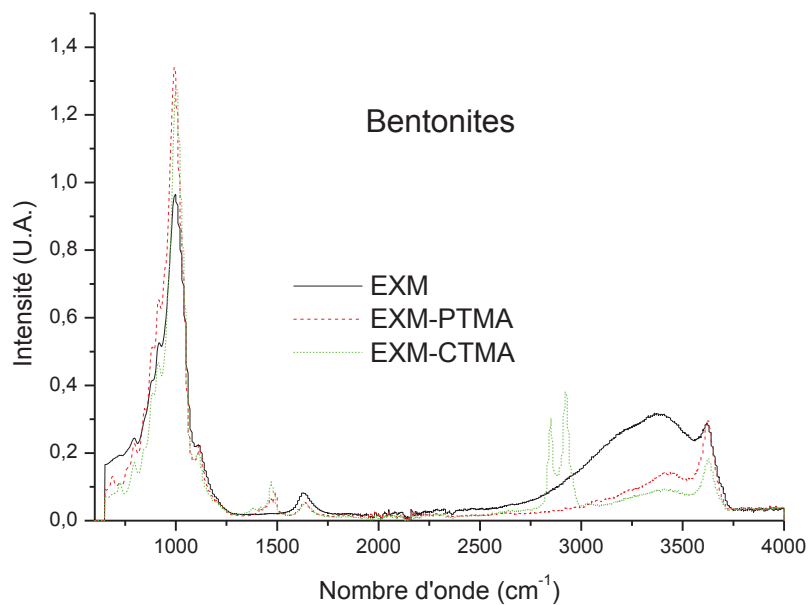


Figure 47 : Spectres IR de la bentonite modifiée par les cations alkylammoniums

Tous ces facteurs indiquant les différentes modifications aux cations d'alkylammoniums et aux polycations inorganiques ont été observées sur la bentonite commerciale (EXM) comme l'indique les spectres infra rouge des figures 48 et 49. Ils confirment par conséquent soit l'intercalation ou encore la fixation de nouvelles molécules entre les feuillets ou à la surface des argiles.

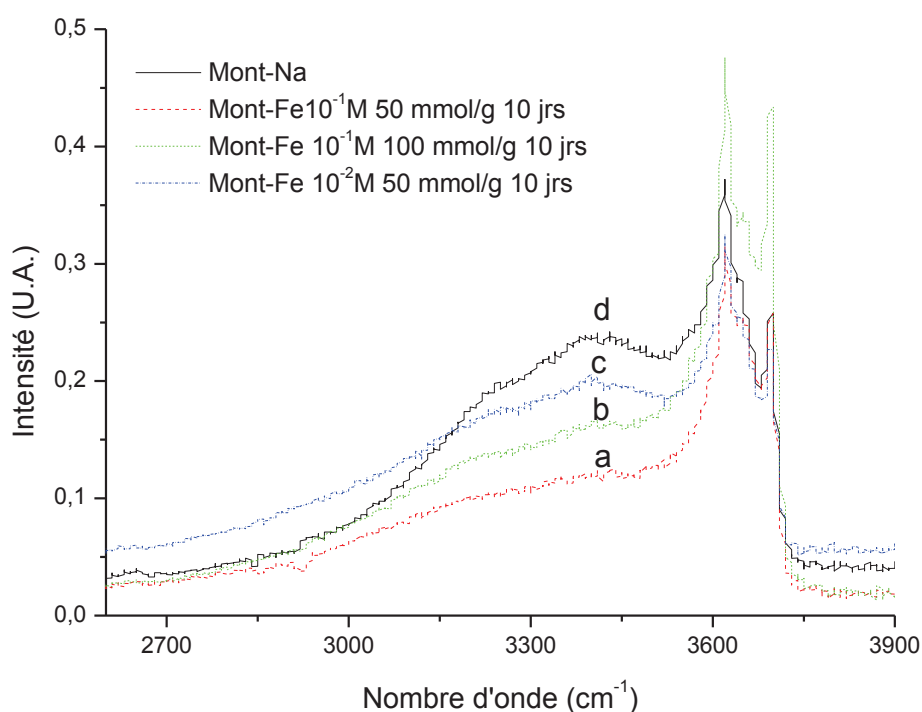


Figure 48 : spectres IR des Montmorillonites- de Maroua modifiées par le fer (a: Mont-Fe 10^{-1} M 50mmol/g 10jours ; b : Mont-Fe 10^{-1} M 100mmol/g 10jours ; c : Mont-Fe 10^{-2} M 50mmol/g 10jours ; d : Mont-Na)

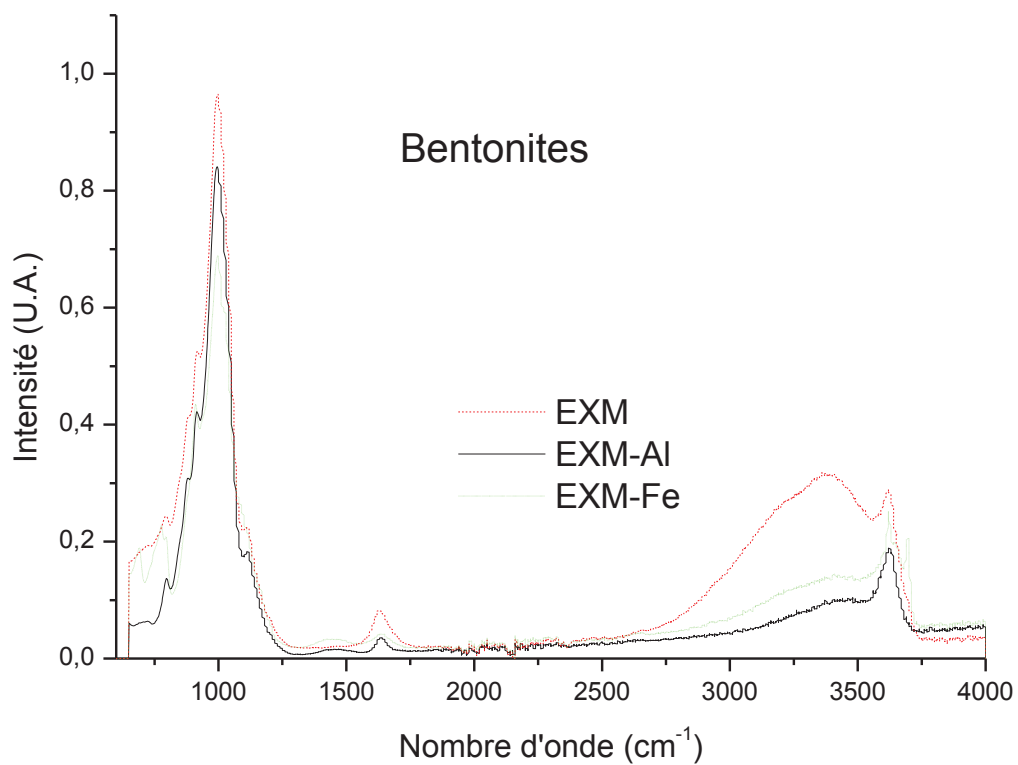


Figure 49 : spectres IR des Montmorillonites- de Maroua modifiées par le fer et de la bentonite modifiée par les polycations métalliques.

Le tableau 9 présente un récapitulatif des résultats d'analyse par spectroscopie infrarouge des différents échantillons d'argile.

Tableau 9 : Nombre d'ondes observés en IR après analyse des argiles modifiées et homosodiques.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type d'argile						Attributions des modes de vibration
	Mont-Na	Bentonite	Mont-PTMA	Mont-CTMA	bentonite-PTMA	Bentonite-CTMA	
3700	Plus intense	Plus intense					Vibration OH-Si-
3620	Plus intense	Plus intense	/	/	/	/	Vibration d'élongation OH -Al ou -Si
3500-3200	Plus marqué	Plus marqué	Forte réduction	Forte réduction	Forte réduction	Forte réduction	H-OH
2920	Inexistant	Inexistant	/	Apparition	/	Apparition	Vibration de valence -C-H
2850	Inexistant	Inexistant	/	Apparition	/	Apparition	Vibration -CH ₂ -CH ₃
1650	intense	intense	/	/	/	/	OH ⁻
1470-1500	Inexistant	Inexistant	Apparition	Apparition	Apparition	Apparition	Vibration de -C=C-
1480	Inexistant	Inexistant	Inexistant	présent	Inexistant	présent	Vibration de déformation -CH ₃
900-1000			Plus intense	Plus intense	Plus intense	Plus intense	Vibration Si-O et -C-N-
912-815	Intense	/	/	/	/	/	Vibration Al-OH

IV.3.5. Propriétés texturales : Adsorption-désorption de l'azote

Cette caractérisation a été faite par adsorption-désorption de l'azote à 77K et a permis de déterminer le volume des pores et la surface spécifique des matériaux. Toutes ces isothermes sont du type IV de la classification de l'IUPAC.

- Argiles traitées par une solution acide ou par une solution basique

Les isothermes de sorption de la montmorillonite de Maroua après traitement à l'acide ou à la base 2 M sont représentées sur la figure 50. Le traitement à l'acide ou à la base induit une variation de la surface spécifique et du volume poreux de la montmorillonite (tableau 10). L'importance des hystéris indique la présence de mésopores. On observe une augmentation progressive de la surface spécifique et du volume poreux avec l'augmentation de la concentration de la solution de H₂SO₄ utilisée pour l'activation. On note cependant que le volume poreux de l'argile brute de Maroua est supérieur à ceux des argiles activées. L'augmentation de la surface spécifique avec la concentration d'acide sulfurique peut être attribuée à la formation de la silice amorphe tel que observée par Nguetnkam *et al.*, (2005 ; 20011).

L'activation acide modifie de peu la surface spécifique de la kaolinite, mais il diminue le volume poreux de plus de 40%.

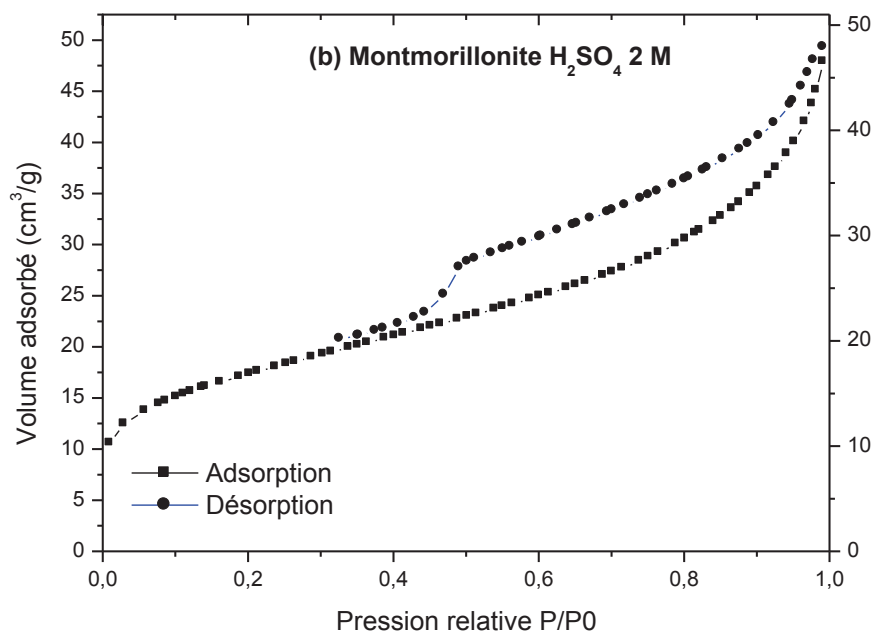
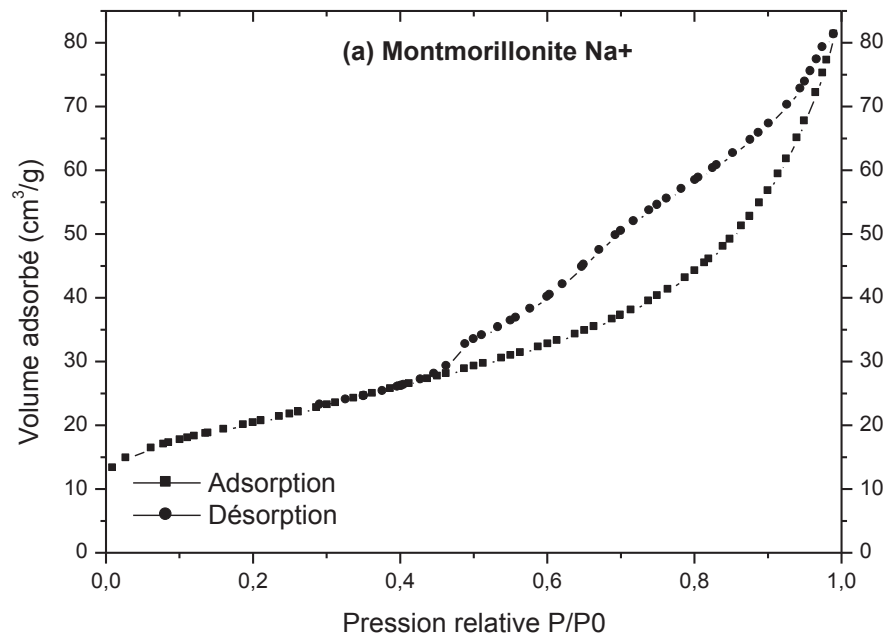


Figure 50 : Isothermes d'adsorption- désorption d'azote obtenues sur la montmorillonite homosodique (a) et traitée à l'acide sulfurique 2 M (b).

Le traitement basique (tableau 11) par contre induit une diminution de la surface spécifique de la montmorillonite et de la kaolinite. L'on observe une baisse de plus de la moitié de la surface spécifique après traitement des argiles naturelles avec de la soude 2 M. La soude au contact de l'argile attaque non seulement la phase amorphe constituée de la matière organique, ferrique, siliceuse alumineuse, mais aussi et surtout la matière argileuse proprement dite constituée de fines particules, ce qui pourrait expliquer la forte réduction de la surface spécifique. Des résultats similaires ont été obtenus par Jozefaciuk et Bowanko (2002) sur plusieurs types d'argiles traitées avec de la soude.

Tableau 10 : Analyse texturale des argiles traitées à l'acide sulfurique

Adsorbant	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)
Mont-brute	59	79	0,088
Mont-Na ⁺	70	82	0,116
Mont- H ₂ SO ₄ 0, 5 M	62	88	0,065
Mont-H ₂ SO ₄ 1 M	58	92	0,066
Mont-H ₂ SO ₄ 2 M	65	99	0,068
Kaolinite- Brute	88	47	0,131
Kaolinite-Na ⁺	87	54	0,120
Kaolinite-H ₂ SO ₄ 0, 5 M	94	70	0,075
Kaolinite -H ₂ SO ₄ 1M	84	73	0,078
Kaolinite -H ₂ SO ₄ 2 M	89	76	0,078

Tableau 11 : Analyse texturale des argiles traitées à la soude

Adsorbant	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)
Mont-brute	59	79	0,088
Mont-Na ⁺	70	82	0,116
Mont-NaOH 0,5 M	66	26	0,041
Mont-NaOH 1M	65	31	0,043
Mont-NaOH 2 M	63	34	0,046
Kaolinite- Brute	88	47	0,131
Kaolinite-Na ⁺	87	54	0,120
Kaolinite-NaOH 0,5M	95	31	0,067
Kaolinite-NaOH 1M	118	28	0,064
Kaolinite-NaOH 2 M	95	29	0,064

- Argiles traitées par les cations alkylammoniums

Ces argiles présentent des isothermes de type IV de la classification IUPAC. Les complexes organo-argileux étudiés ont des surfaces spécifiques très faibles ; ceci autant pour les argiles naturelles que pour la bentonite synthétique comme le montre le tableau 12. D'après la figure 51, les faibles quantités d'azote fixées par les argiles de Maroua modifiées montrent que leur structure de base a été modifiée. Ceci peut être attribué à l'occupation des espaces interfoliaires et même des pores par les molécules organiques. Ce qui justifie la formation des macropores dans les argiles organiques comme l'indique les diamètres de pores des argiles modifiées aux alkylammoniums et confirmé en plus par l'absence d'hystérésis sur la courbe de

désorption d'azote. Pour les argiles de Wak qui sont de type kaolinite, les alkylammoniums se fixeraient à la surface du matériau car la DRX a montré que les espaces interfoliaires restent inchangés. Les surfaces des kaolinites et des montmorillonites possèdent des groupes –OH, il est donc prévisible qu'une partie des alkylammoniums soit fixée à la surface des montmorillonites.

Tableau 12 : Caractérisation texturale des argiles traitées par les cations alkylammoniums

Argile modifiée	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
Kaolinite- Brute	88	47	0,131
Kaolinite-Na ⁺	87	54	0,120
Mont-brute	59	79	0,088
Mont-Na ⁺	70	82	0,116
EXM	/	23,7	0,078
Kaolinite-CTMA	125	5	0,023
Kaolinite-PTMA	131	17	0,141
Mont-CTMA	324	4,5	0,003
Mont-PTMA	99	12	0,134
EXM-CTMA	230	3,2	0,019
EXM-PTMA	/	7	/

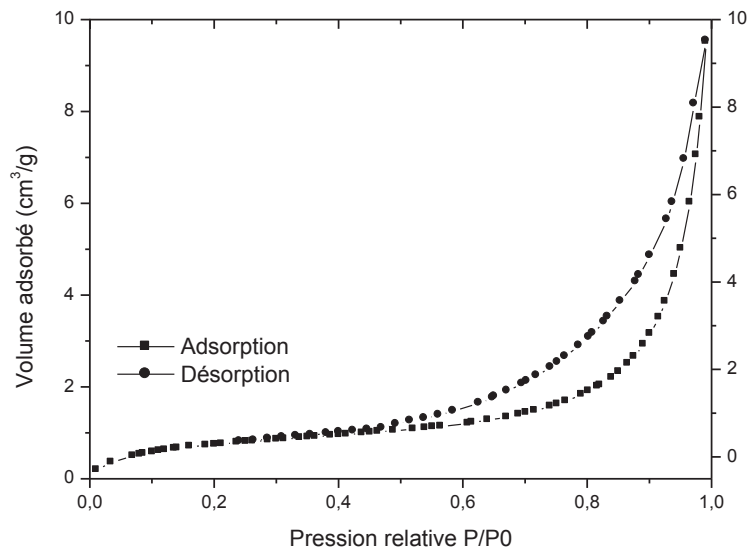


Figure 51 : Isothermes d'adsorption- désorption de la montmorillonite de Maroua modifiée par le céthyl triméthyl alkylammoniums (CTMA).

- **Complexe inorgano-argileux**

La figure 52 présente uniquement les isothermes d'adsorption- désorption de l'azote sur les argiles homosodiques de Maroua et de Wak, traitées par la solution d'aluminium à 80 mmol/g et vieilles 48 h. Des phénomènes similaires sont observés sur les montmorillonites de Maroua et les kaolinites de Wak modifiées aux polycations de temps de vieillissement et de rapport molaire différents, ainsi que sur les mêmes argiles modifiées aux polycations de fer.

Les résultats obtenus des isothermes d'adsorption- désorption de l'azote dans le cas des montmorillonites de Maroua modifiées à l'aluminium ont montré que le phénomène d'hystérésis observé sur ces isothermes de type IV est faible. Ce phénomène peut s'expliquer par une présence de micro et mésopores comparés aux argiles non modifiées.

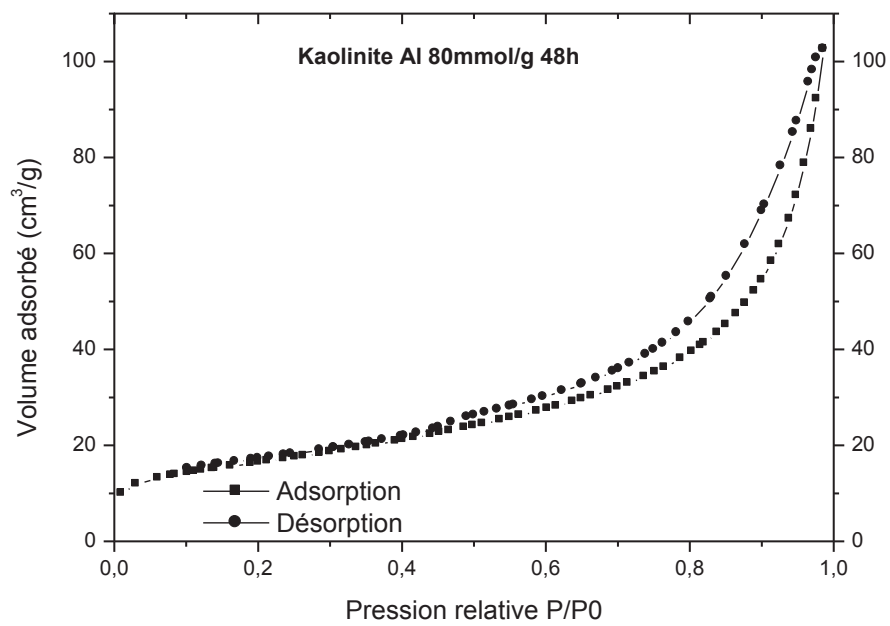
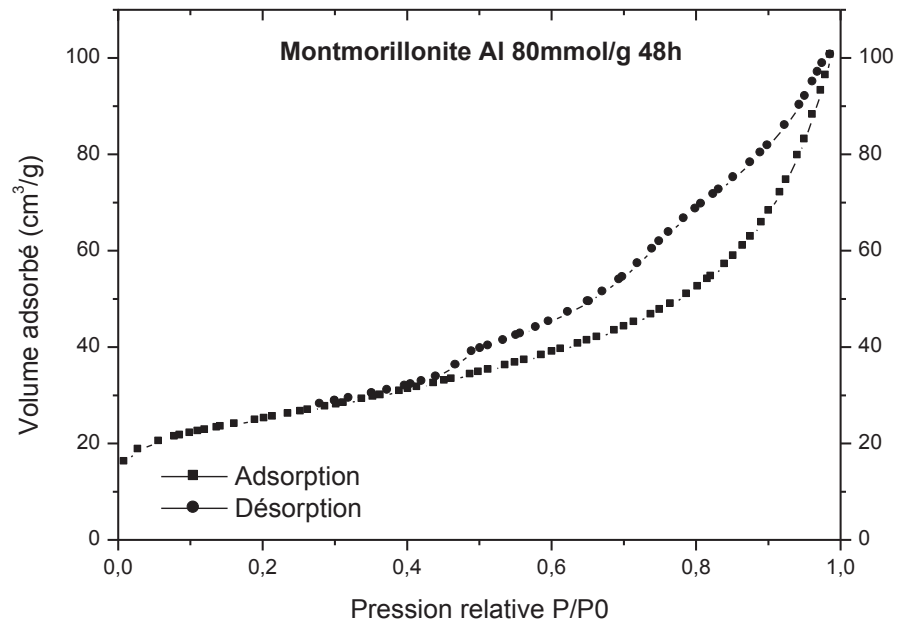


Figure 52: Isothermes d'adsorption- désorption d'azote par la montmorillonite de Maroua et de la kaolinite modifiées à l' $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ 80mmol/g 48h.

Le tableau 13 montre les résultats d'analyses texturales des deux types d'argiles naturelles : kaolinite de Wak et montmorillonite de Maroua et de la bentonite commerciale modifiées par les polycations métalliques. Les résultats obtenus révèlent que la modification des argiles par des polycations métalliques entraîne une forte augmentation de la surface spécifique ; qui atteint les maxima de 148 m²/g (augmentation de 87%), 88 m²/g (augmentation de 31%) et 112 m²/g (augmentation de 38,6%) respectivement pour la montmorillonite de Maroua, la kaolinite de Wak et la bentonite commerciale particulièrement après traitement aux hydroxydes d'aluminium. Sanabria *et al.* (2009) ont obtenus des surfaces spécifiques passant de 43 m²/g à 102 m²/g après modification par l'aluminium, et de 43 m²/g à 145 m²/g après modification par un mélange Al-Fe d'une montmorillonite. Khalfallah Boudalia *et al.* (2001) ont obtenu des surfaces spécifiques allant jusqu'à 268 m²/g après modification au titane d'une montmorillonite. Le pontage d'une argile consiste à diviser l'espace interfoliaire en plusieurs compartiments (petits pores). Ainsi, la présence des micros et mésopores dans les argiles modifiées aux polycations inorganiques comme le montre le diamètre des pores confirme ces observations. L'argile acquiert donc une texture proche de celle des zéolites. La formation des petits pores entraîne une augmentation de la surface spécifique. Le volume poreux reste quasi constant après pontage. L'étalement du pic de base de la montmorillonite après traitement indique une modification de la structure cristalline de l'argile comme déjà souligné précédemment.

Tableau 13 : Caractérisation des différentes argiles modifiées

Argiles modifiées	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
Kaolinite- Brute	88	47	0,1311
Kaolinite-Na ⁺	87	54	0,120
kaolinite- Al, 24 h 40 mmol/g	94	69	0,144
kaolinite- Al, 24 h, 80 mmol/g	93	71	0,132
kaolinite- Al, 48 h, 40 mmol/g	92	74	0,05
Kaolinite- Al, 48 h, 80 mmol/g	101	82	0,144
Kaolinite-Fe 10 ⁻² M, 24 h, 50 mmol/g	96	66	0,141
Kaolinite-Fe 10 ⁻² M, 10 jrs, 50 mmol/g	93	45	0,108
Kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 24 h, 50 mmol/g	97	47	0,105
Kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 50 mmol/g	98	88	0,099
kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 100 mmol/g	92	79	0,136
Mont-brute	59	79	0,088
Mont-Na ⁺	70	82	0,116
Mont- Al,24 h, 40 mmol/g	71	95	0,087
Mont- Al 24 h, 80 mmol/g	69	99	0,146
Mont- Al 48 h, 40 mmol/g	75	129	0,143
Mont- Al, 48 h, 80 mmol/g	102	148	0,127
Mont- Fe 10 ⁻² M, 24 h, 50 mmol/g	74	80	0,144
Mont- Fe 10 ⁻² M, 10 jrs, 50 mmol/g	72	88	0,113
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 24 h, 50 mmol/g	77	87	0,092
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 50 mmol/g	74	127	0,111
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 100 mmol/g	69	103	0,102
EXM	/	23	0,078
EXM-Al	79	112	0,107
EXM-Fe	/	108	0,102

Dans le cas du présent travail, la surface spécifique varie avec la durée de vieillissement des solutions pontantes et avec le rapport Me/argile- Na^+ . C'est ainsi que les plus grandes surfaces spécifiques ont été obtenues à partir des solutions vieilles 48 h avec un rapport de 80 mmol/g ; et vieilles 10 jours avec un rapport de 50 mmol/g respectivement pour l'aluminium et le fer. Cependant, on observe également l'effet de la concentration initiale des solutions, car pour deux échantillons modifiés à partir des polycations de fer de rapports identiques (50 mmol/g) et de concentrations initiales différentes (0,1 M et 0,01 M), c'est l'échantillon modifié par une solution de polymère ferrique de plus forte concentration (0,1 M) qui présente la plus grande surface spécifique (127 m²/g). Ceci implique une plus grande division des espaces interfoliaires.

Le traitement des données de l'isotherme de désorption par la méthode BJH de Barret, Joyner et Halenda (1951) a été effectué en admettant que le modèle de pores parallèles permet de déterminer la distribution en taille des pores (tableau 13). Les argiles traitées avec de l'acide sulfurique montrent une augmentation significative ($P < 0,05$) de la porosité comparée à celle des argiles basiques. Cette augmentation de la porosité est également observée sur les argiles modifiées aux polycations métalliques qui entraînent des micro et mésopores ; et aux cations d'alkylammoniums qui entraînent des macropores.

Les courbes de la figure 53 montrent la modification de la texture des argiles après traitements aux polycations métalliques. On note une variation de la distribution de la taille des pores au sein d'un échantillon. Ces observations sont en accord avec les valeurs de la porosité indiquées dans le tableau 13.

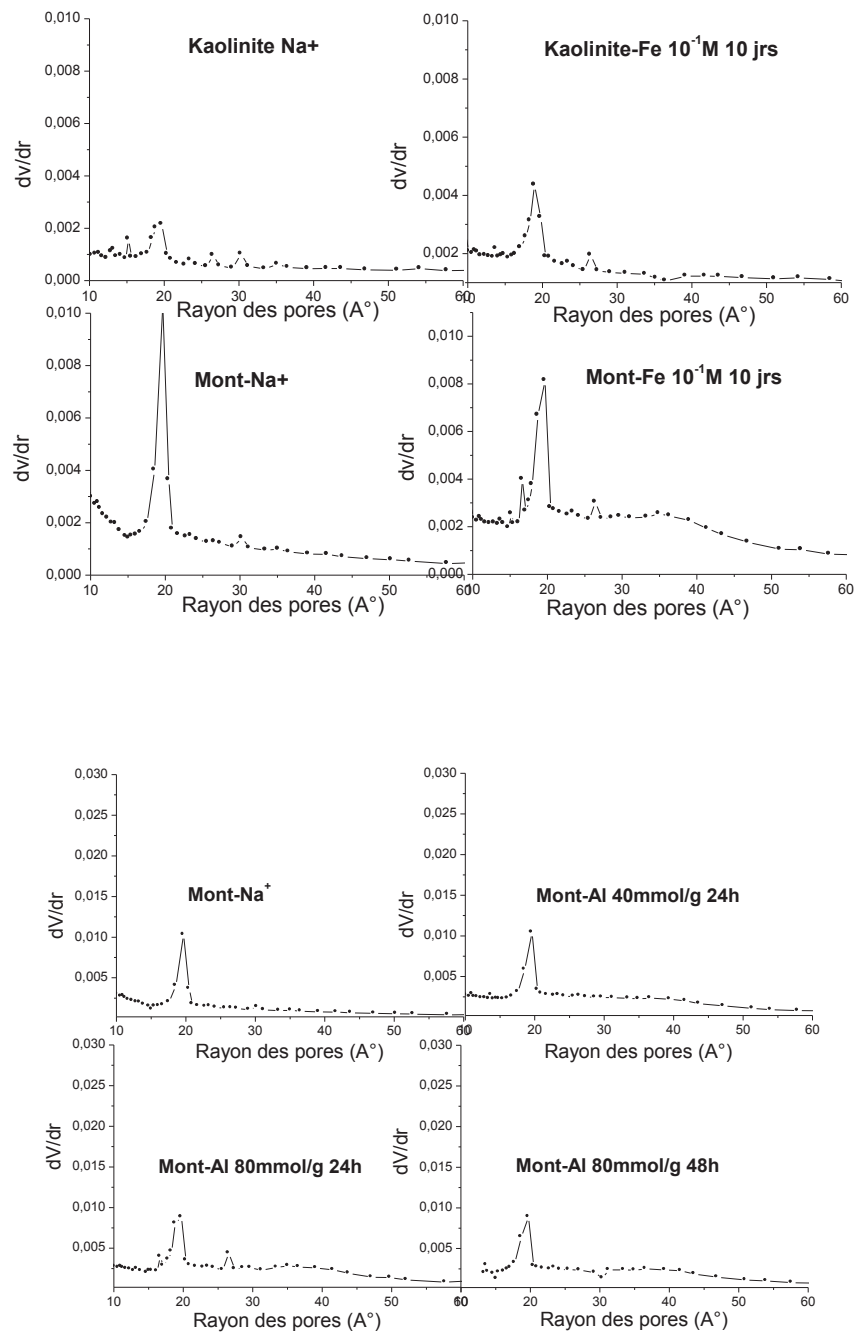


Figure 53 : Distribution de la taille des pores au sein des montmorillonites de Maroua homosodiques et pontées aux polycations d'aluminium et de fer

IV.3.6. Capacité d'échange cationique (CEC)

L'examen des différents résultats de la CEC montre qu'il y a une variation significative de la CEC des montmorillonites après traitements (tableau 14). On observe une réduction de la CEC de la montmorillonite après traitement acide ou basique. Cette réduction est due au remplacement partiel des cations échangeables par les ions H⁺. Par contre, le traitement par un acide ou une base modifie de peu la CEC des kaolinites.

Les argiles organiques présentent une CEC plus faible ; ceci comme dans le cas des polycations métalliques est dû à la grande taille des molécules fixées. D'après Zhu et Zhu (2008) les cations organiques se fixeraient beaucoup plus de façon irréversible.

Tableau 14: Capacité d'échange cationique des argiles traitées à l'acide sulfurique et la soude

Adsorbants	Concentration	CEC (meq/100g)	
		Traitement basique	Traitement acide
Montmorillonite	0	65,14±0,06	65,14±0,06
	0,5M	51,02±0,07	47,45±0,07
	1M	50,45±0,06	54,35±0,06
	2M	52,01±0,02	56,80±0,10
Kaolinite	0	40,50±0,10	40,50±0,10
	0,5M	41,85±0,06	33,05±0,03
	1M	39,05±0,04	42,91±0,08
	2M	42,15±0,08	38,51±0,02

Tableau 15: Capacité d'échange cationique des argiles modifiées par les cations alkylammoniums et polycations métalliques

Argiles modifiées	CEC (meq/100g)
kaolinite-brute	40,50±0,10
Kaolinite-Na ⁺	47,90±0,10
kaolinite- Al, 24 h 40 mmol/g	37,51±0,03
kaolinite- Al, 24 h, 80 mmol/g	36,75±0,07
kaolinite- Al, 48 h, 40 mmol/g	27,81±0,04
Kaolinite- Al, 48 h, 80 mmol/g	14,81±0,02
Kaolinite-Fe 10 ⁻² M, 24 h, 50 mmol/g	37,45±0,08
Kaolinite-Fe 10 ⁻² M, 10 jrs, 50 mmol/g	38,18±0,07
Kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 24 h, 50 mmol/g	29,55±0,06
Kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 50 mmol/g	25,78±0,06
kaolinite- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 100 mmol/g	12,89±0,07
Kaolinite-CTMA	1,22±0,01
Kaolinite-PTMA	2,01±0,06
Mont-brute	65,14±0,06
Mont-Na ⁺	69,01±0,04
Mont- Al,24 h, 40 mmol/g	38,32±0,04
Mont- Al 24 h, 80 mmol/g	34,01±0,03
Mont- Al 48 h, 40 mmol/g	25,13±0,05
Mont- Al, 48 h, 80 mmol/g	20,62±0,07
Mont- Fe 10 ⁻² M, 24 h, 50 mmol/g	32,65±0,08
Mont- Fe 10 ⁻² M, 10 jrs, 50 mmol/g	24,16±0,04
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 24h, 50 mmol/g	33,24±0,06
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 50 mmol/g	11,52±0,02
Mont- Fe 10 ⁻¹ M, 10 jrs, 100 mmol/g	27,36±0,08
Mont-CTMA	4,60±0,20
Mont-PTMA	0,03±0,08
EXM	80±00
EXM-Al	11,21±0,07
EXM-Fe	16,43±0,04
EXM-CTMA	6,30±0,10
EXM-PTMA	4,06±0,01

Conclusion partielle

Au terme de la caractérisation des adsorbants, il ressort que le traitement de la montmorillonite de Maroua par les polymères d'aluminium ou de fer entraîne une augmentation de la surface spécifique. Le traitement de cette même montmorillonite de Maroua par les cations organiques a pour conséquence, la réduction de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique. La kaolinite de Wak soumise aux mêmes traitements présente sensiblement les mêmes caractéristiques minéralogiques et texturales que la kaolinite brute. Les diffractogrammes des rayons X des trois argiles étudiées montrent après différentes modifications un déplacement vers les faibles angles de la raie $d_{(001)}$ caractéristique de l'espace interfoliaire du type d'argile et représentatif de l'ordre des feuillets d'une part et un étalement d'autres parts uniquement sur la montmorillonite de Maroua et la bentonite commerciale ; celles de la kaolinite de Wak par contre reste inchangées. Ce qui indique un écartement des espaces interfoliaires du matériau. L'influence de ces modifications structurales sur la capacité d'adsorption des huiles essentielles sera étudiée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V :
**SORPTION DES HUILES ESSENTIELLES DE *Xylopi*a *aethi*opica ET *Ocimum*
gratissimum PAR LES ARGILES (BRUTES ET MODIFIEES)**

V.1. Introduction

Les huiles essentielles sont très volatiles ce qui pose un problème de conservation et de rémanence. Pour pallier à ces problèmes, les travaux de Sékou Moussa *et al.* (2000) et Nguemtchouin *et al.* (2009) se sont intéressés à l'utilisation de l'argile à fort pouvoir adsorbant comme support pour les huiles essentielles.

L'utilisation d'une poudre d'argile aromatisée à l'huile essentielle présente ainsi un double avantage dû aux effets combinés de l'argile et de l'huile essentielle ; car l'argile brute présente des propriétés insecticides. Cependant, les travaux antérieurs (Regnault-Roger, 2002 ; Nguemtchouin *et al.*, 2010) n'ont pas résolu complètement le problème de la faible rémanence de l'activité insecticide. Les propriétés et donc l'efficacité d'une formulation poudreuse sont tributaires de l'huile essentielle, du type d'argile et des traitements préalables de l'argile. Les propriétés des argiles brutes et modifiées ont été présentées au chapitre précédent. Il s'agit ici d'utiliser ces adsorbants dans des formulations. L'objectif étant la régulation de la volatilisation des composés terpéniques insecticides et non leur emprisonnement total afin d'augmenter leur durée d'activité. Outre l'étude classique de l'adsorption des principes actifs, il faudra donc également s'intéresser à la désorption des produits par l'analyse de l'espace de tête.

L'objectif de cette partie du travail est donc d'évaluer les capacités d'adsorption et de relargage des composés terpéniques par les argiles modifiées.

V.2. Matériel et méthodes

V.2.1. Recherche de la concentration efficace pour l'adsorption des huiles essentielles sur les argiles

Des solutions d'huiles essentielles de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum* de concentrations différentes ont été préparées par dilution au 1/10, 1/20, 1/30, 1/50 et 1/100 dans l'hexane utilisé comme solvant. Une quantité fixe de ces différentes solutions (10 mL) a été mise en contact avec 50 mg d'adsorbant pendant 48 h. A l'issue de ce temps, le surnageant est prélevé et quantifié par GC-FID dans les mêmes conditions que précédemment.

V.2.2. Cinétique d'adsorption des différentes argiles

L'étude cinétique effectuée sur les échantillons de montmorillonite de Maroua et de kaolinite de Wak : homosodiques (Mont-Na, K-Na) ; traités à l'acide 2 M (Mont-H₂SO₄, K-H₂SO₄) ; au CTMA (Mont-CTMA) ; aux hydroxydes de fer (Mont-Fe) ainsi que la bentonite commerciale brute (EXM) et traitée au CTMA (EXM-CTMA) ont permis de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Pour cette étude cinétique, 10mL d'une solution d'huile essentielle (diluée au 1/20 dans l'hexane) est mise en contact avec 50 mg d'adsorbant. Un pilulier sans adsorbât a servi de référence. La réaction s'effectue dans des piluliers colorés (pour protéger les composés terpéniques de la lumière), fermés hermétiquement et sous agitation permanente à température ambiante. Après respectivement 0, 2, 4, 6, 8, 15, 24, 35 et 48 h le surnageant est recueilli et analysé par GC-FID. La cinétique d'adsorption a été obtenue en représentant la fonction suivante :

$$q_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0 m} = f(t)$$

avec :

q_t : quantité relative adsorbée.

A_0 : aire du pic chromatographique correspondant au composé terpénique contenu dans la solution initiale ;

A_t : aire du pic chromatographique correspondant au composé terpénique contenu dans le surnageant au temps t

m : masse d'adsorbant (g)

V.2.3. Evaluation de l'effet des traitements chimiques sur le pouvoir adsorbant des différentes argiles modifiées

V.2.3.1. Adsorption des composés terpéniques purs

Elle a pour but principal d'effectuer un suivi de l'adsorption des composés terpéniques par des argiles modifiées. Pour ce faire, des composés terpéniques purs commercialisés tels que le thymol et le sabinène (composés majoritaires de l'HE de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum*) ont été utilisés comme adsorbât.

L'adsorption de ces composés terpéniques s'est faite en réacteur discontinu : dans une série de piluliers en verre colorés dotés de bouchons. Pour chaque type d'argile, on a introduit des masses croissantes d'adsorbant (de 0 à 100 mg) et un volume fixe de composés modèles à savoir 10 mL d'une solution de composé terpénique pur de concentration 10^{-1} M comme dans le cas de l'étude cinétique. Ces flacons hermétiquement fermés sont ensuite placés sous agitation pendant 24 h. L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe :

$$Q = f(C_e)$$

avec, C_e : Concentration d'adsorbât à l'équilibre ceci après avoir déterminé Q

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

avec :

Q : quantité d'huile essentielle par unité de masse d'adsorbant (mol.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale d'adsorbât (mol.L^{-1})

C_e : concentration résiduelle d'adsorbât à l'équilibre (mol.L^{-1})

V : volume de l'adsorbât (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

V.2.3.2. Adsorption des huiles essentielles et modélisation

Les isothermes d'adsorption des composés terpéniques contenus dans les deux huiles essentielles et immobilisés sur les différentes argiles modifiées ont été réalisées. La quantification de la teneur des huiles essentielles en composés d'intérêts a été effectuée par GC-FID après un étalonnage externe. Pour cette étude, le choix des composés d'intérêt a été fait en fonction de la composition de l'huile essentielle. Le tableau 16 présente les composés suivis au cours de l'adsorption de l'huile essentielle de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum*. Les solutions d'huiles essentielles étudiées ont été préparées par dilution au 1/20. Les composés terpéniques purs ont été utilisés comme étalon externe pour la détermination de leur teneur dans les différentes huiles essentielles. Pour ce faire des solutions de

composés terpéniques ont été préparées par dilution de gammes variant d'un composé à un autre.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en représentant la fonction :

$$Q = \frac{(C_o - C_e)}{C_o * m}$$

où C_o est la concentration du composé dans la solution d'huile essentielle avant adsorption (mol.L^{-1}), C_e la concentration du composé dans le surnageant de la solution d'huile essentielle non adsorbée (mol.L^{-1}) et m la masse d'adsorbant utilisée (g).

Tableau 16 : Teneur initiale en composés terpéniques spécifiques ciblés au cours de l'adsorption des huiles essentielles

Groupe	Huiles essentielles		
	Composé	<i>X. aethiopica</i> (mol.L^{-1})	<i>O. gratissimum</i> (mol.L^{-1})
Terpènes hydrocarbonés	α -pinène	0,5	0,07
	β - pinène	0,97	Trace
	sabinène	2	Trace
	limonène	0,59	0,06
	p- myrcène	trace	1,05
	γ -terpinène	0,16	0,47
Terpènes oxygénés	thymol	0	2,7

Afin de rechercher les différents mécanismes mis en jeu, les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption des composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles ont été confrontés aux modèles théoriques de Langmuir et Freundlich :

L'équation de Langmuir peut être représentée par l'expression suivante pour l'adsorption en solution :

$$\frac{Q_e}{Q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}Q_e$$

Où Q est la quantité relative d'huile essentielle adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e la quantité résiduelle d'huile essentielle à l'équilibre, a une constante reflétant la quantité maximale de substance adsorbée et b une constante reflétant l'affinité de l'adsorbât pour l'argile fixante.

L'équation de Freundlich a pour formule :

$$\log(Q) = \frac{1}{n} \log Q_e + \log k$$

Où k est une constante reflétant la mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n une constante reflétant l'affinité des composés contenus dans l'huile essentielle pour l'adsorbant et Q_e la quantité résiduelle d'huile essentielle à l'équilibre

V.2.4. Désorption des composés terpéniques adsorbés sur les argiles

Les études de désorption ont été réalisées spécifiquement sur certains composés terpéniques purs comme dans le cas de l'étude d'adsorption. Trois points

ont été plus particulièrement examinés : l'évaluation de la concentration en composés terpéniques libérés dans l'espace de tête en fonction de la température 24 h après la préparation de la formulation, la stabilité de la formulation sur des périodes allant jusqu'à 2 semaines et enfin l'influence de l'humidité relative sur la stabilité de la formulation.

V.2.4.1. Evaluation de la concentration des composés terpéniques dans l'espace de tête libérés par les argiles après adsorption

Les échantillons utilisés dans cette partie sont la montmorillonite de Maroua et la kaolinite de Wak homosodiques (Mont-Na, K-Na), traitées à l'acide 2 M (Mont-H₂SO₄; K-H₂SO₄); l'argile de Maroua traitée au CTMA (Mont-CTMA), aux hydroxydes de fer (Mont-Fe) et d'aluminium (Mont-Al), la bentonite commerciale brute (EXM) et traitée au CTMA (EXM-CTMA). L' α -pinène, le β -pinène, le limonène et le thymol sont des composés présents au moins dans l'une des deux huiles essentielles. Ils ont été adsorbés sur ces matériaux et leur désorption évaluée.

Ont été introduits dans des flacons de 20 mL hermétiquement fermés 20 mg de chaque échantillon de poudre d'argile chargé en terpène selon la procédure décrite précédemment. La formulation est maintenue à températures constantes (20, 40 ou 60 °C) pendant 24 h afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Au bout de ce temps, 1mL de l'espace de tête a été prélevé en utilisant la seringue à gaz étanche d'un injecteur automatique (Combipal) puis analysé par GC-FID (Varian 3800). La colonne utilisée étant une capillaire DB5, de longueur 30m, de diamètre 0,25mm et d'épaisseur 0,25 μ m. La température de la colonne est maintenue constante à 150°C pendant 5 min. La quantification a été effectuée grâce à

l'établissement d'une courbe d'étalonnage externe reliant l'aire obtenue en CPG avec la quantité de composé terpénique.

V.2.4.2. Evaluation de la libération des composés terpéniques des huiles essentielles en fonction de la durée de conservation

L'étude de l'adsorption a été conduite pour déterminer les conditions optimales d'immobilisation des huiles essentielles. Afin d'évaluer l'aptitude de l'argile à relarguer les composés terpéniques (thymol et β -pinène) précédemment adsorbés en fonction des conditions de conservation, on a introduit dans 30 boîtes de 30 mL une masse de 1g de poudre d'argile sur laquelle le thymol et le β -pinène ont été précédemment fixés. La moitié de ces boîtes est hermétiquement fermée et scellée à l'aide de bouchons à vis renforcés par du para film, tandis que les 15 autres sont juste recouvertes d'une gaze de soie. A des intervalles de temps réguliers (plus précisément aux jours 1, 8, 15, 22 et 30), des prélèvements de l'échantillon (0,1 g) ont été effectués pour être analysés par SPME-GC-FID. Pour cela, l'échantillon solide a été introduit comme détaillé en VI.2.4.1 dans des flacons appropriés pour permettre le prélèvement de l'espace de tête. Celui-ci est prélevé après 2 h d'équilibre pendant 5 min grâce à une fibre SPME (solid phase micro extraction), injecté pour désorption pendant 5min (temps nécessaire pour la désorption de la fibre) et dans le chromatographe et analysé dans les mêmes conditions que précédemment.

V.2.4.3. Evaluation de la désorption des composés terpéniques en fonction de l'humidité relative

L'échantillon utilisé est la montmorillonite-Na sur lequel est adsorbé le limonène. Pour mesurer la libération du composé terpénique, un montage spécifique permettant de faire varier l'humidité relative entourant les argiles a été utilisé. Il a consisté à peser 20 mg de la formulation d'argile contenant du limonène puis à les placer dans une cellule en verre (maintenue à 25°C) balayée par de l'azote qui en circulant à un flux de 20 mL.min⁻¹ s'enrichit en composés terpéniques au cours de leur désorption. Tout au long de l'analyse, l'échantillon est humidifié par passage du flux d'azote dans un flacon laveur rempli d'eau et maintenu à une température égale (100% d'HR) ou différente (10°C de moins soit 20% d'HR) de celle de la cellule. En sortie de cellule le flux est analysé par chromatographie en phase gazeuse à des temps réguliers grâce à une vanne d'injection automatique. Ces analyses sont effectuées dans les mêmes conditions que celles appliquées au cours de l'évaluation de l'espace de tête c'est à dire en isothermes à 150°C.

V.2.5. Analyses statistiques

Tous les tests ont été effectués en triplicat. L'analyse de variance a été effectuée pour vérifier si l'influence d'un facteur est significative en utilisant le logiciel Statgraphics 5.0.

V.3. Résultats et discussion

La recherche de la concentration d'huile essentielle efficace pour l'étude d'adsorption a été effectuée uniquement sur l'argile de type montmorillonite et

particulièrement sur les échantillons Mont-Na, Mont-PTMA, Mont-Al et Mont-H₂SO₄. Après étude préliminaire en fonction de la concentration, l'échantillon dilué au 1/20 dans l'hexane s'est avéré être la concentration la plus adéquate pour cette étude d'adsorption. En effet, en dessous de la dilution au 1/50 la teneur de l'HE en composés terpéniques est difficile à déterminer avec précision compte tenu de la limite de quantification du chromatographe utilisé vis-à-vis de ces analyses. Tout au long de ce travail, les HE diluées au 1/20 dans l'hexane ont été donc utilisées pour les études d'adsorption.

V.3.1. Cinétiques d'adsorption des composés thermiques

Les courbes de la figure 54 représentent respectivement la variation des quantités relatives des composés terpéniques adsorbés en fonction du temps par la Mont-Na, Mont-H₂SO₄, Mont-Fe, Mont-Al, et Mont-CTMA. Il ressort de cette figure que les quantités relatives de composés terpéniques adsorbés par gramme d'argile naturelle ou modifiée augmentent de façon significative ($P < 0,05$) avec le temps et le type de composés puis se stabilise au bout d'un certain temps. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre reste sensiblement le même pour tous les composés étudiés. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 6 h environ de contact. Les différentes modifications effectuées semblent avoir un effet positif sur la capacité d'adsorption des argiles car on peut observer sur les courbes que les quantités de composés adsorbés par les argiles modifiées augmentent les argiles ont modifiées par l'aluminium, le fer, le CTMA et dans une moindre mesure après le traitement acide.

On remarque toutefois que le composé majoritairement adsorbé varie avec l'adsorbant. Pour la Mont-Fer, Mont-acide et Mont-Na le composé le plus adsorbé est le sabinène, alors que pour la Mont-Al et Mont-CTMA c'est le β -pinène qui est le composé le plus adsorbé. Pour tous les adsorbants, le composé le moins fixé est l' α -pinène.

L'allure des courbes de la figure 54 présentant la cinétique d'adsorption des composés terpéniques sur les montmorillonites de Maroua homosodique et modifiées permet de définir deux zones : la première partie de 0 à 6 h environ révèle une adsorption rapide des composés terpéniques avec des taux d'adsorption qui varient d'un composé à un autre et d'un adsorbant à un autre. La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau correspondant au maximum. A ce niveau, il y aurait un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption ou une saturation des sites d'adsorption.

Afin de comparer et de valider d'une part l'efficacité des différents types d'adsorbants et d'autres part de prévoir et d'expliquer le mécanisme d'adsorption des composés terpéniques, les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption des composés ont été comparés aux modèles théoriques de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre et de diffusion intraparticulaire.

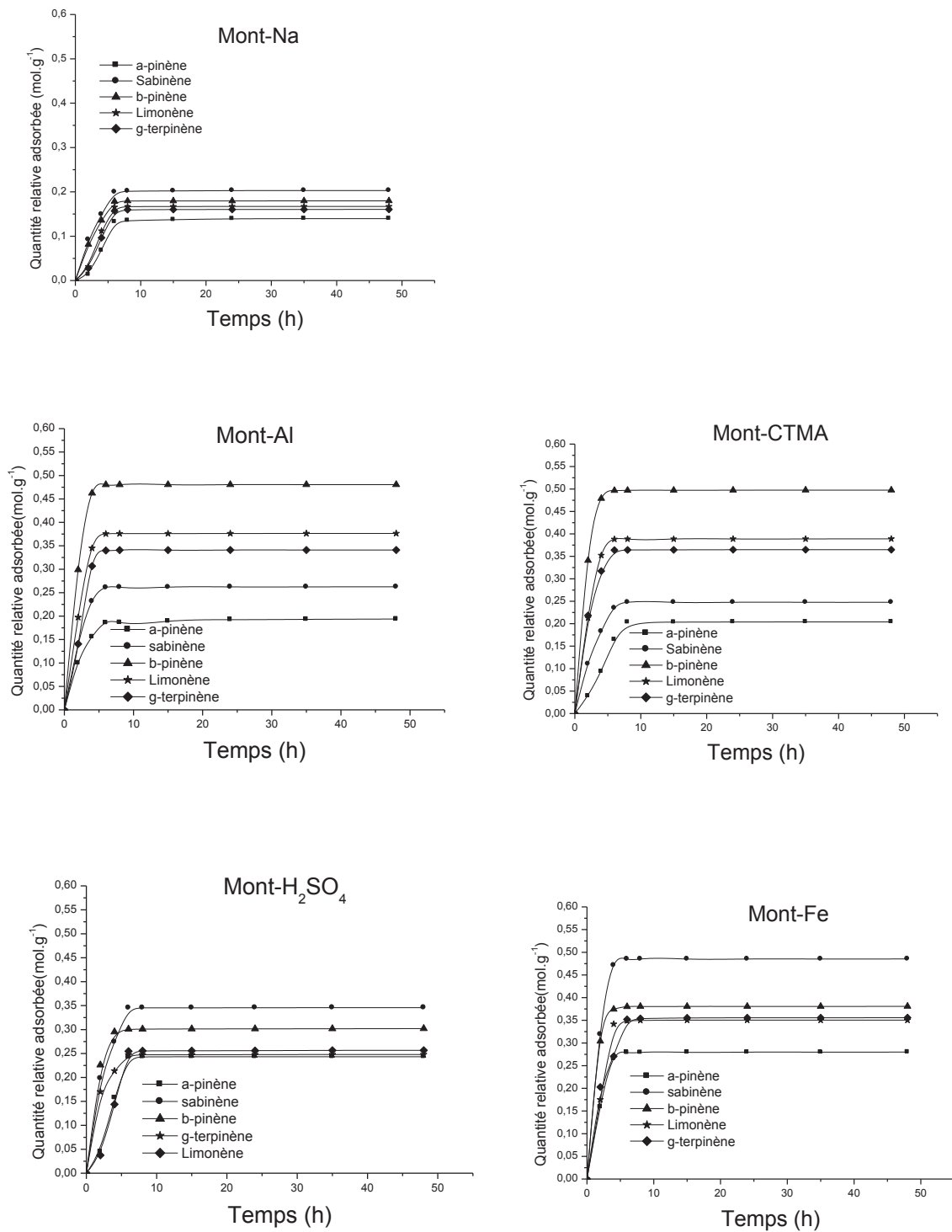


Figure 54 : Cinétique d'adsorption des composés terpéniques par les échantillons Mont-Na⁺, Mont-H₂SO₄, Mont-fer, Mont-Al, Mont-CTMA.

V.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption des composés terpéniques

V.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

L'équation de vitesse du modèle cinétique de pseudo premier ordre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_{e1} - Q)$$

avec Q_e et Q qui sont respectivement les quantités relatives des composés terpéniques adsorbés à l'équilibre et au temps t ; et k_1 est la constance de vitesse de premier ordre.

L'intégration de cette équation avec la condition initiale $Q=0$ à $t=0$ conduit à l'expression suivante :

$$\log(Q_{e1} - Q) = \log Q_{e1} - \frac{K_1}{2,303} t$$

En représentant la fonction : $\log(Q_{e1} - Q) = f(t)$, on obtient une droite de pente $-\frac{K_1}{2,303}$ et d'ordonnée à l'origine $\log Q_{e1}$. Ainsi, cette équation est appropriée pour l'adsorption des composés terpéniques si les coefficients de corrélation respectifs sont supérieurs à 0,90. A cet effet, les valeurs de $\log(Q_{e1} - Q)$ ont été calculées et représentées en fonction du temps.

Les coefficients de corrélation R^2 , les quantités de composés terpéniques adsorbées à l'équilibre, les quantités expérimentales et les constantes de vitesse de pseudo premier ordre pour l'adsorption des composés terpéniques sont reportées

dans le tableau 17. Il ressort de ce tableau que quel que soit le type de modification effectuée sur l'argile, le coefficient de corrélation R^2 est inférieur à 0,86. Ce qui indique que le modèle cinétique pseudo premier ordre n'est pas approprié pour décrire l'adsorption des composés terpéniques par les argiles homosodiques et modifiées.

V.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo second ordre peut être présenté sous la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_{e2} - Q)^2$$

avec Q_e et Q qui sont respectivement les quantités relatives de composés terpéniques adsorbés à l'équilibre et au temps t , et k_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre. L'intégration de cette fonction avec la condition $t=0$ et $q_0=0$ suivi d'un réarrangement permet d'avoir l'expression linéarisée suivante :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t$$

En représentant la fonction $\frac{t}{Q} = f(t)$, la quantité de composés terpéniques adsorbés à l'équilibre Q_e et la constante de vitesse de pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. L'adsorption des composés terpéniques par les argiles naturelles ou modifiées suivra le modèle

cinétique de pseudo second ordre si le coefficient de corrélation R^2 de la régression linéaire $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ est supérieur à 0,90. La figure 55 présente des exemples de représentation de la fonction ci-dessus pour le cas de l'adsorption des composés terpéniques par les échantillons de Mont-Fe.

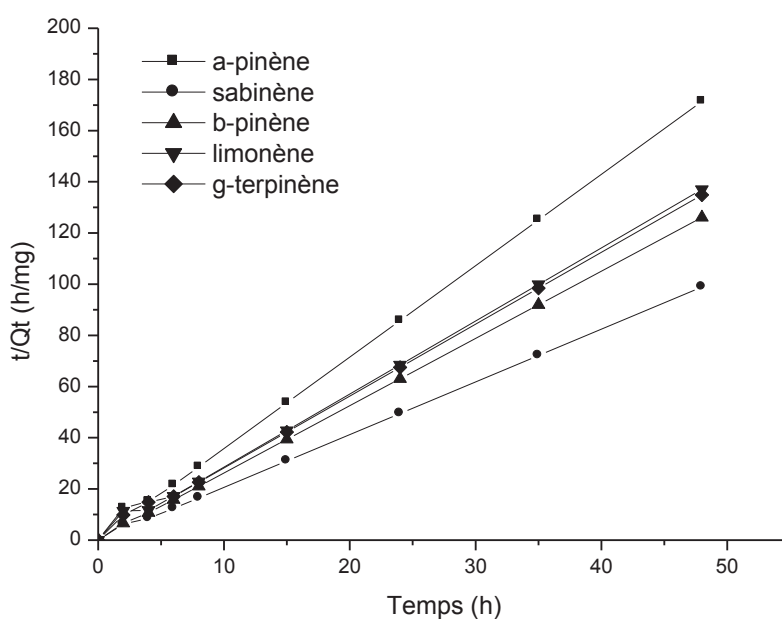


Figure 55 : Modèle cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption des composés terpéniques par la Montmorillonite modifiée par les polycations de fer (Mont-Fe)

Les coefficients de détermination R^2 , les quantités de composés terpéniques adsorbées à l'équilibre, les quantités calculées et les constantes de vitesse du modèle de pseudo second ordre k_2 sont regroupés dans le tableau 17.

On peut observer que les coefficients de détermination R^2 issus du modèle cinétique de pseudo second ordre présentent des valeurs supérieures à 0,95. Ces

résultats montrent que le modèle cinétique de pseudo second ordre est applicable à l'adsorption des composés terpéniques par différentes argiles naturelles et modifiées.

Tableau 17 : Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des composés terpéniques par des argiles modifiées.

Argile	composés	Modèle de pseudo premier ordre			Modèle de pseudo second ordre			Modèle de diffusion intraparticulaire					
		Q _{e1}	k ₁	R ²	Q _{e2}	K ₂	R ²	K _{int1}	C	R ₁ ²	K _{int2}	C	R ₂ ²
Mont-acide	α-pinène	0,32	0,33	0,64	0,26	1,45	0,96	0,09	0,03	0,88	0,13	0,01	0,90
	sabinène	0,30	0,30	0,57	0,35	2,85	0,99	0,13	0,01	0,96	0,14	0,04	0,93
	β-pinène	0,23	0,23	0,55	0,30	18,08	0,99	0,10	0,03	0,95	0,18	0,01	0,97
	Limonène	0,35	0,25	0,57	0,28	3,55	0,94	0,10	0,01	0,98	0,11	0,01	0,97
	γ-terpinène	0,26	0,26	0,61	0,25	11,3	0,99	0,11	0,01	0,95	0,98	0,01	0,94
Mont-fer	α-pinène	0,27	0,27	0,63	0,28	3,53	0,99	0,18	0,03	0,93	0,10	0,02	0,96
	sabinène	0,30	0,45	0,74	0,49	7,82	0,99	0,14	0,04	0,89	0,07	0,03	0,99
	β-pinène	0,23	0,27	0,55	0,38	2,62	0,99	0,93	0,13	0,93	0,06	0,13	0,91
	Limonène	0,40	0,33	0,72	0,35	6,70	0,99	0,98	0,01	0,98	0,09	0,01	0,98
	γ-terpinène	0,40	0,30	0,78	0,36	3,76	0,99	0,07	0,01	0,98	0,09	0,01	0,96
Mont-Al	α-pinène	0,34	0,19	0,79	0,20	6,66	0,99	0,01	0,01	0,97	0,13	0,01	0,96
	sabinène	0,31	0,32	0,74	0,26	2,62	0,99	0,18	0,03	0,94	0,16	0,02	0,96
	β-pinène	0,30	0,40	0,67	0,48	5,81	0,99	0,14	0,01	0,96	0,20	0,03	0,94
	Limonène	0,30	0,30	0,79	0,38	2,76	0,99	0,13	0,01	0,94	0,14	0,01	0,90
	γ-terpinène	0,36	0,41	0,75	0,35	3,80	0,96	0,07	0,02	0,88	0,08	0,03	0,90
Mont-CTMA	α-pinène	0,44	0,29	0,71	0,22	4,49	0,99	0,09	0,01	0,89	0,93	0,01	0,90
	sabinène	0,38	0,36	0,68	0,29	3,08	0,99	0,19	0,04	0,93	0,04	0,02	0,96
	β-pinène	0,31	0,34	0,57	0,50	1,20	0,99	0,15	0,01	0,96	0,08	0,02	0,98
	Limonène	0,30	0,29	0,71	0,39	5,41	0,99	0,13	0,02	0,97	0,19	0,03	0,99
	γ-terpinène	0,34	0,33	0,84	0,37	2,71	0,97	0,14	0,02	0,82	0,19	0,04	0,90
Mont-Na	α-pinène	0,43	0,32	0,87	0,16	0,95	0,99	0,05	0,01	0,98	0,03	0,01	0,90
	sabinène	0,37	0,35	0,68	0,21	4,81	0,96	0,08	0,01	0,98	0,05	0,01	0,90
	β-pinène	0,28	0,31	0,66	0,18	6,47	0,96	0,07	0,02	0,88	0,11	0,02	0,99
	Limonène	0,29	0,33	0,73	0,18	5,59	0,99	0,06	0,02	0,87	0,09	0,02	0,93
	γ-terpinène	0,32	0,28	0,76	0,17	1,96	0,99	0,06	0,02	0,97	0,15	0,01	0,98

Le mécanisme d'adsorption de ces composés terpéniques se ferait selon l'hypothèse du modèle cinétique de pseudo second ordre en deux phases : la première est la diffusion des composés terpéniques vers la surface de l'adsorbant ; et la seconde est l'interaction entre les molécules d'adsorbats (composés terpéniques) et la surface de l'adsorbant (argile). Ce modèle cinétique de pseudo second ordre a été utilisé avec succès par plusieurs auteurs pour décrire l'adsorption des solutés en phase liquide (Hameed, 2007; Wu *et al.*, 2009 ; Ahmad *et al.*, 2009).

V.3.2.3. Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire peut être présenté suivant l'équation :

$$Q = k_{int}\sqrt{t} + C$$

avec Q la quantité relative de composés terpéniques adsorbée au temps t, k_{int} la constante de diffusion intraparticulaire et C une constante. En effet, la diffusion d'une molécule d'adsorbât vers la surface de l'adsorbant peut se faire en plusieurs étapes, ainsi le procédé d'adsorption peut être globalement contrôlé par une ou plusieurs de ces étapes. Comme exemple, on peut citer la diffusion en solution, la diffusion à la surface de l'adsorbât, la diffusion dans les pores et l'adsorption à la surface des pores ou la combinaison de deux ou plusieurs de ces étapes. La régression de la fonction $Q = f(\sqrt{t})$ permet d'obtenir une droite de pente k_{int} et d'ordonnée à l'origine C.

A cet effet, les valeurs de Q ont été représentées en fonction de \sqrt{t} . Il ressort des résultats obtenus que l'adsorption de quelques composés terpéniques par les argiles homosodiques et modifiées se ferait en deux étapes ; confirmant ainsi les

résultats obtenus du modèle cinétique pseudo second ordre. Car après représentation, on observe deux segments de droites indiquant les deux phases (figure 56). Ce résultat suggère que l'adsorption des composés terpéniques par les argiles se fait par diffusion intraparticulaire, seulement, ce phénomène diffusion n'est pas le seul facteur qui contrôle la vitesse d'adsorption (Ahmad *et al.*, 2009 ; Wu *et al.*, 2009). Les propriétés superficielles et notamment le nombre de site d'adsorption ont également une influence sur l'adsorption.

Le tableau 17 présente entre autres les constantes de diffusion intraparticulaire obtenues pour l'adsorption des composés terpéniques par les argiles homosodiques et modifiées ainsi que les coefficients de corrélation y afférent. Il ressort de cette étude cinétique que l'ensemble des données cinétiques de l'adsorption des composés terpéniques par les argiles : montmorillonite, bentonite et kaolinite est conforme au modèle cinétique de pseudo-second ordre et non au modèle cinétique de pseudo premier ordre. Ceci implique selon l'hypothèse de base que l'adsorption se passe en deux phase : la diffusion de l'adsorbât vers la surface de l'adsorbant et l'interaction adsorbant-adsorbât.

Le modèle de diffusion intra particulaire qui s'applique comme le modèle cinétique pseudo second ordre à l'adsorption des composés terpéniques montre que l'adsorption se fait en deux étapes : une étape rapide au début suivie d'une évolution lente vers l'état d'équilibre d'adsorption quel que soit l'adsorbant.

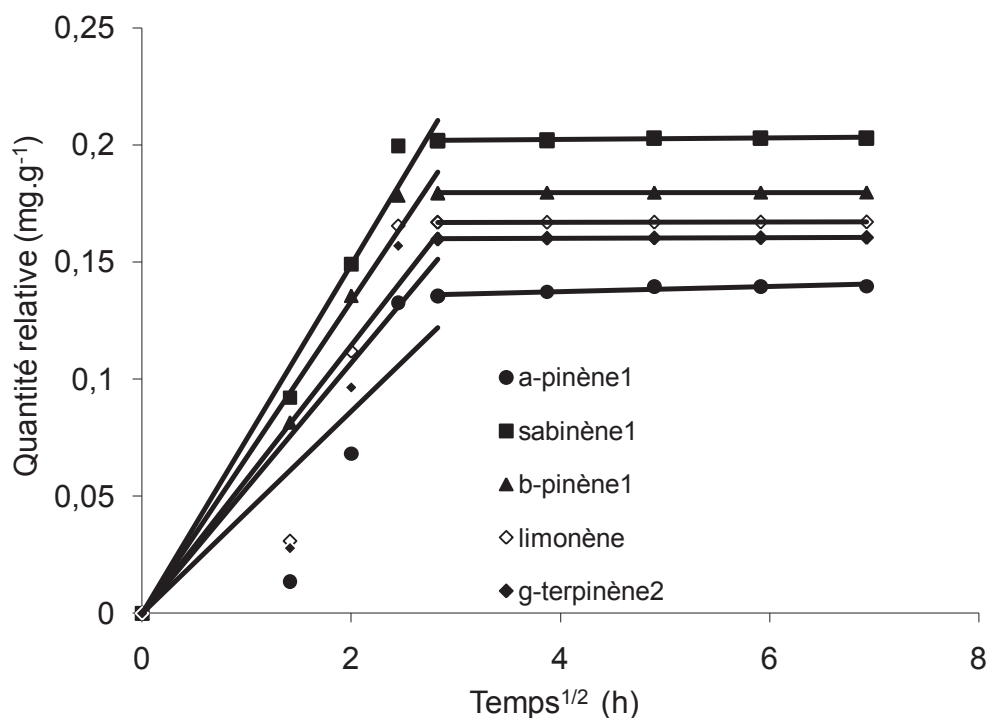


Figure 56 : Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des composés terpéniques par la Montmorillonite modifiée par les polycations d'aluminium (Mont-Al)

V.3.3. Isothermes d'adsorption des composés terpéniques

V.3.3.1. Adsorption des composés terpéniques purs

Les isothermes d'adsorption de deux composés terpéniques purs à savoir le sabinène et le thymol ont été réalisées sur les argiles naturelles et modifiées. Les essais d'adsorption des composés purs ont été effectués avec des solutions d'adsorbât de concentration initiale 10^{-1} M dans le but de s'assurer de ne pas être limité par la quantité de matière à adsorber.

Les isothermes d'adsorption des composés terpéniques purs par les argiles traitées à l'acide et à la base sont toutes semblables à des isothermes de type L. Ces isothermes selon la classification de Giles *et al.* (1960), indique une forte adsorption au départ, suivie d'une adsorption lente tendant à un maximum indiqué par la formation d'un plateau. Les mêmes phénomènes ont été observés au cours de l'adsorption des deux composés purs étudiés à savoir le thymol et le sabinène par les argiles ayant subies un traitement acide et basique. Nous nous limiterons donc à présenter uniquement les isothermes d'adsorption d'un seul composé ceux du sabinène.

V.3.3 1.1. Adsorbants basiques

Le traitement de la montmorillonite par la soude n'entraîne pas une amélioration significative de sa capacité d'adsorption du sabinène (figure 57). La montmorillonite traitée avec le NaOH 1M et 2 M ont pratiquement la même capacité d'adsorption que la Mont-Na⁺. Par contre la Montmorillonite traitée avec NaOH 0,5 M a une capacité d'adsorption égale à la moitié de celles des autres adsorbants. L'échantillon homosodique (argile non modifiée) présente la plus grande capacité d'adsorption du sabinène comparée à la même argile traitée à la soude de différentes concentrations. Dans le cas de la kaolinite (figure 57), la kaolinite homosodique montre la plus faible capacité d'adsorption (proche de celle de la kaolinite traitée à la soude 0,5 M) comparée à la kaolinite traitée à la soude 1 et 2 M qui présente la plus grande capacité d'adsorption.

Cependant, ces résultats d'adsorption ne corroborent pas nos résultats de caractérisation car les analyses texturales et structurales ont montrées une

amélioration de la porosité des deux types d'argile après traitement à la soude et une conservation de la structure cristalline. L'adsorption-désorption d'azote par contre a révélée une baisse de la surface spécifique (qui s'est avérée plus poussée sur les deux types d'argiles traitées à la soude 0,5 M suivie des argiles traitées à la soude 1 M et enfin à celles traitées à la soude 2 M). Ceci nous amène à penser que l'adsorption des composés terpéniques par les argiles basiques se ferait beaucoup plus par une simple fixation au niveau de la surface disponible et non par insertion des dits composés terpéniques à l'intérieur des pores.

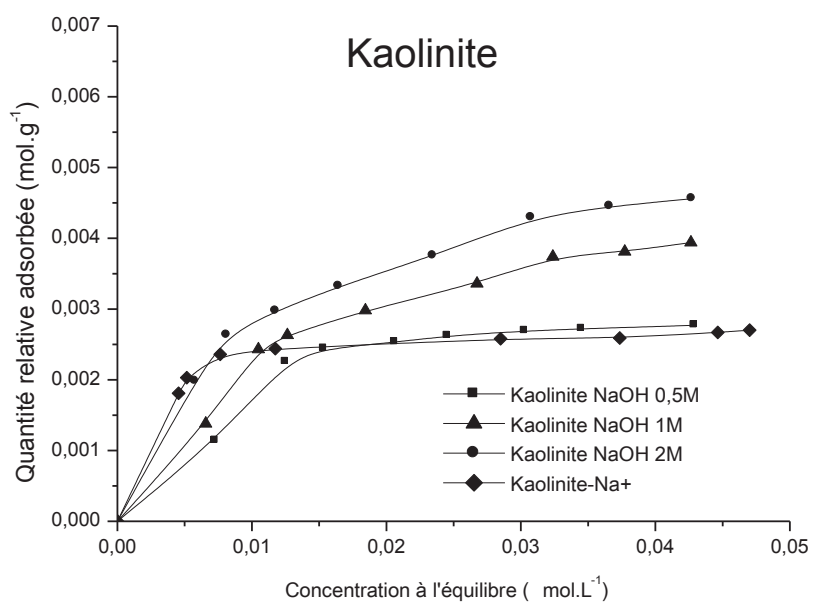
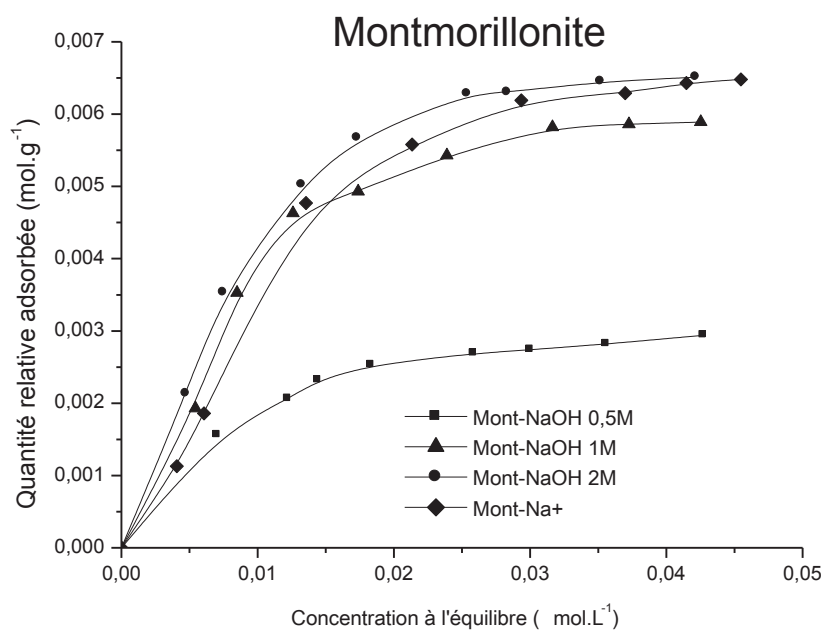


Figure 57: Isothermes d'adsorption du sabinène par la montmorillonite et par la kaolinite traitées à la soude.

V.3.3 1.2. Adsorbants acides

Les argiles traitées à l'acide sulfurique présentent comme dans le cas des argiles traitées à la soude des isothermes d'adsorption du sabinène qui sont de type L. Pour la montmorillonite comme pour la kaolinite, la capacité d'adsorption du sabinène augmente avec la concentration de l'acide utilisé pour le traitement. L'ordre d'efficacité est le suivant : Argile H₂SO₄ 2 M > argile H₂SO₄ 1 M > argile H₂SO₄ 0,5 M = argile Na (figure 58). La capacité d'adsorption croît donc dans le même sens que la surface spécifique du matériau.

La littérature fait également état d'une amélioration de la capacité d'adsorption généralement plus élevée après un traitement acide que basique (Jozefaciuk et Bowanko, 2002). Par ailleurs, les comparaisons des figures 56 indiquent que la montmorillonite adsorbe nettement plus les composés terpéniques et en particulier le sabinène que la kaolinite. Les quantités relatives adsorbées par la Mont-H₂SO₄ et K-H₂SO₄ sont de 9.10^{-3} mol.g⁻¹ et $5,3.10^{-3}$ mol.g⁻¹ respectivement.

Les capacités d'adsorption du sabinène par les argiles traitées à l'acide sont à peu près deux fois supérieures à celles du même composé par les argiles traitées à la soude. De ce fait les argiles traitées à la soude présentent des surfaces spécifiques inférieures à celles des argiles traitées à l'acide. L'étendu de la surface est donc un facteur qui contrôle l'adsorption du sabinène.

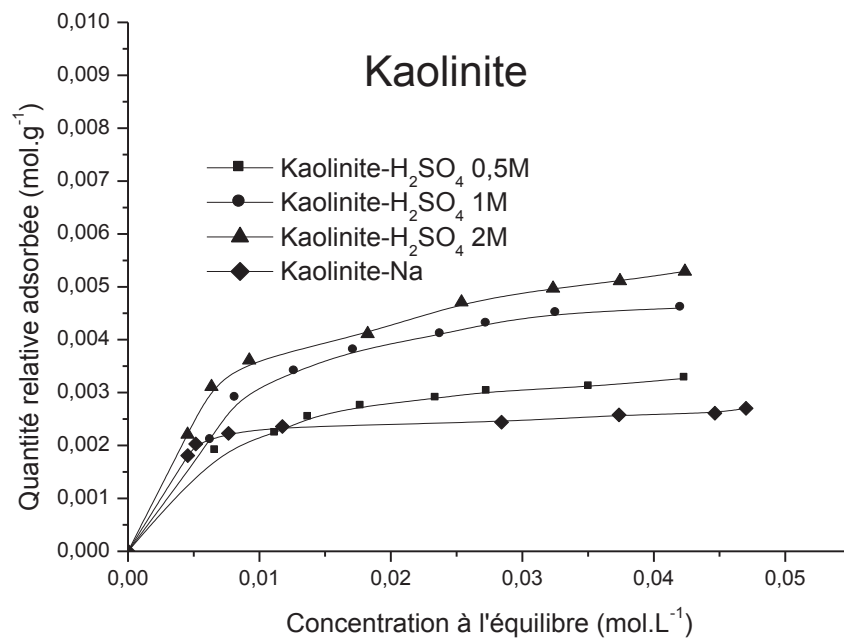
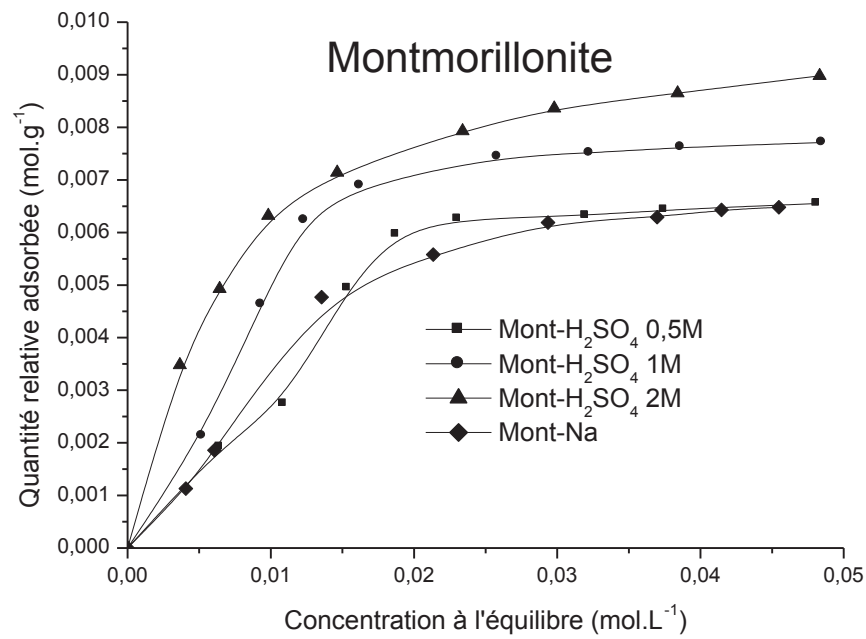


Figure 58 : Isothermes d'adsorption du sabinène par la montmorillonite et par la kaolinite traitées à l'acide sulfurique.

V.3.3.1.3. Adsorption des composés terpéniques sur les argiles modifiées par des polycations

De façon globale, les isothermes d'adsorption du thymol et du sabinène par les argiles modifiées par les polycations métalliques sont des isothermes de type L comme dans le cas des argiles traitées à l'acide et à la base.

V.3.3.1.3.1. Adsorption sur les argiles modifiées par les polycations d'hydroxydes d'aluminium

La figure 59 présente les isothermes d'adsorption du thymol et du sabinène sur des matrices Montmorillonites- $[Al_x(OH)_y]$ obtenues avec des solutions vieilles 48 h et 10 jours et avec un rapport $[Me]/argile$ de 40 mmol.g^{-1} et de 80 mmol.g^{-1} . Les résultats obtenus permettent de voir l'effet du temps de vieillissement ou de murissement de la solution pontante sur la capacité d'adsorption du matériau. L'ordre d'adsorption du thymol et du sabinène par les adsorbants est le suivant : de Mont- $Al_x(OH)_y$ 48 h > Mont- $Al_x(OH)_y$ 24 h > Mont-Na. La solution d'aluminium vieillie 48 h donne à l'argile une plus grande capacité d'adsorption comparée à la même solution vieillie 24 h. Elle serait plus riche en polymère cationique entraînant ainsi au cours de la modification une plus grande surface spécifique comme l'a confirmé l'analyse texturale (BET).

Par ailleurs, pour deux échantillons d'argiles traitées par des solutions de même durée de vieillissement (24 ou 48 h), c'est la matrice obtenue à partir d'un rapport molaire Al/argile le plus élevé qui a la plus grande capacité d'adsorption : $18,1 \text{ mmol/g}$ et $13,2 \text{ mmol/g}$ respectivement pour la mont- $Al_x(OH)_y$ 48 h 80 mmol/g et la mont- $Al_x(OH)_y$ 24 h 80 mmol/g ; pour l'adsorption du thymol.

Il est intéressant de mentionner que la quantité d'aluminium mise en jeu est supérieure à la CEC des argiles sodiques. Ce qui signifie que la quasi totalité des cations échangeables contenus dans ces matériaux ont été lessivés et remplacés par les polymères métalliques. Nous avons montré précédemment que cette opération conduit à la formulation de pont entre les feuillets avec augmentation de la surface spécifique. Ceci entraîne par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption de l'échantillon. Par ailleurs, l'analyse de l'adsorption des composés terpéniques par les argiles-Al montre que le thymol est beaucoup plus adsorbé que le sabinène par l'argile modifiée aux polycations d'hydroxyde d'aluminium. La Mont- $Al_x(OH)_y$ vieillie de 48 h avec un rapport Al/Mont de 80 mmol/g présente son maximum d'adsorption du thymol d'environ 18,2 mmol/g contre 9,61 mmol.g⁻¹ pour le sabinène. Cette forte adsorption du thymol par les Mont-Al indique une forte affinité entre l'argile modifiée à l'aluminium et le thymol. Ceci pourrait s'expliquer par la forte polarité de la molécule de thymol.

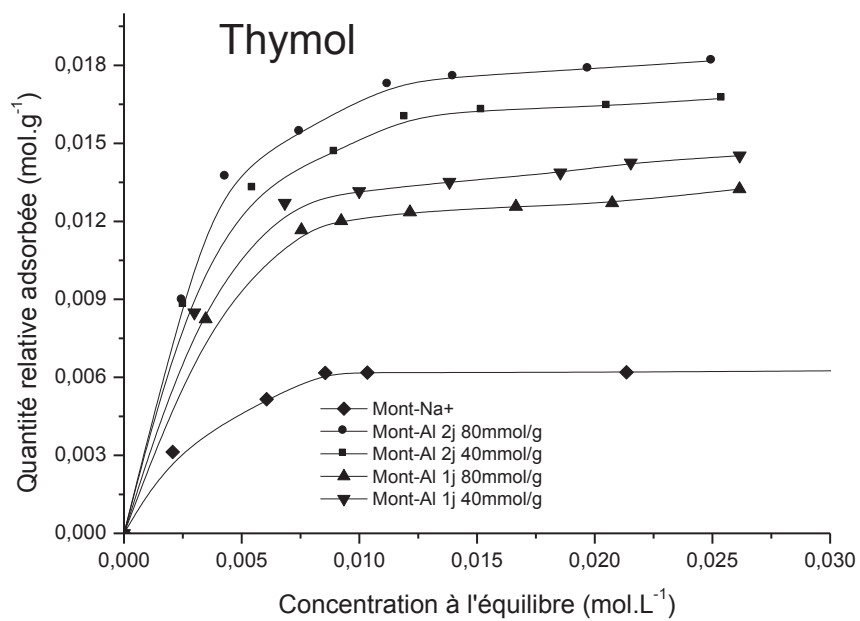
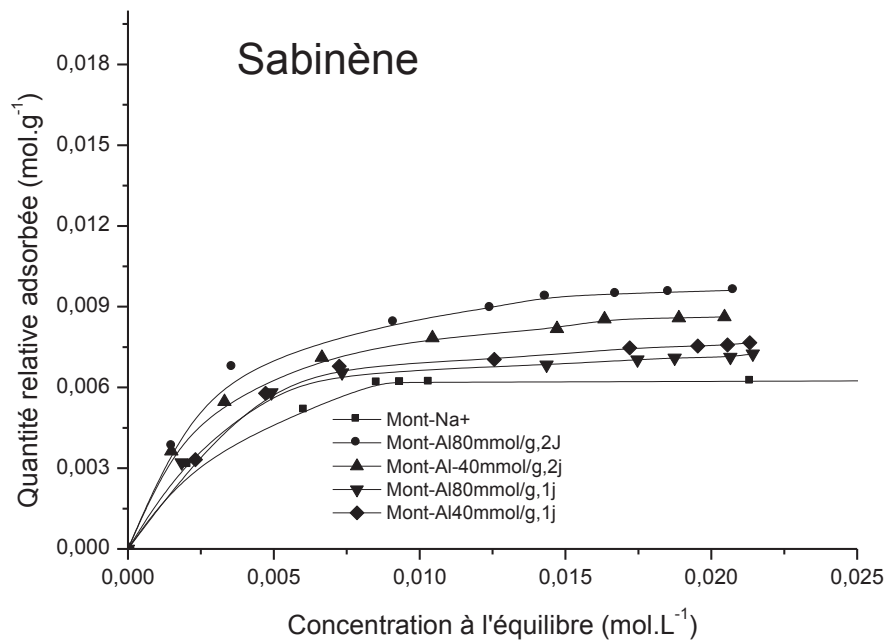


Figure 59 : Isothermes d'adsorption du sabinène et du thymol par la montmorillonite modifiée par les polycations d'aluminium.

V.3.3.1.3.2. Adsorption sur les argiles modifiées par les polycations d'hydroxydes de fer

Les isothermes d'adsorption du thymol et du sabinène sur des matrices aux hydroxydes de fer (figure 60) présentent une allure similaire à celle des isothermes des matrices Mont-Al_x(OH)_y. L'ordre de réactivité du thymol et du sabinène vis-à-vis des matrices d'hydroxydes de fer est le même autant pour la kaolinite que pour la montmorillonite. Seules les isothermes de la montmorillonite sont présentées en fonction de la concentration initiale de la solution de Fe³⁺. Les capacités d'adsorption suivent l'ordre : Mont-Fe_x(OH)_y 10⁻¹ M > Mont-Fe_x(OH)_y 10⁻² M > Mont-Na⁺. D'après la figure 58 on note que l'argile modifiée obtenue à partir d'une solution de Fe_x(OH)_y 10⁻¹ M avec un rapport d'hydrolyse de 50mmol/g présente la plus forte capacité d'adsorption pour le thymol comparativement au sabinène. En fonction de la durée de vieillissement de la solution pontante, l'affinité pour l'adsorption des composés étudiés est le suivant : Mont-Fe_x(OH)_y 10 jours > Mont-Fe_x(OH)_y 24 h > Mont-Na⁺.

En comparant les quantités adsorbées par les différentes matrices obtenues à partir du même type d'argile, modifiée à partir des solutions de même concentration initiale (10⁻¹ M) et de même rapport (50 mmol/g), c'est la matrice obtenue à partir d'une solution vieillie 10 jours qui présente le plus fort taux d'adsorption des composés terpéniques. Comme dans le cas du traitement avec les hydroxydes d'aluminium, la maturation a un effet positif sur la capacité d'adsorption des composés terpéniques. La figure 61 représente les isothermes d'adsorption du thymol par la kaolinite et la montmorillonite brute et modifiées par les hydroxydes métalliques de fer. Elle confirme la forte capacité d'adsorption de la montmorillonite comparée à la kaolinite.

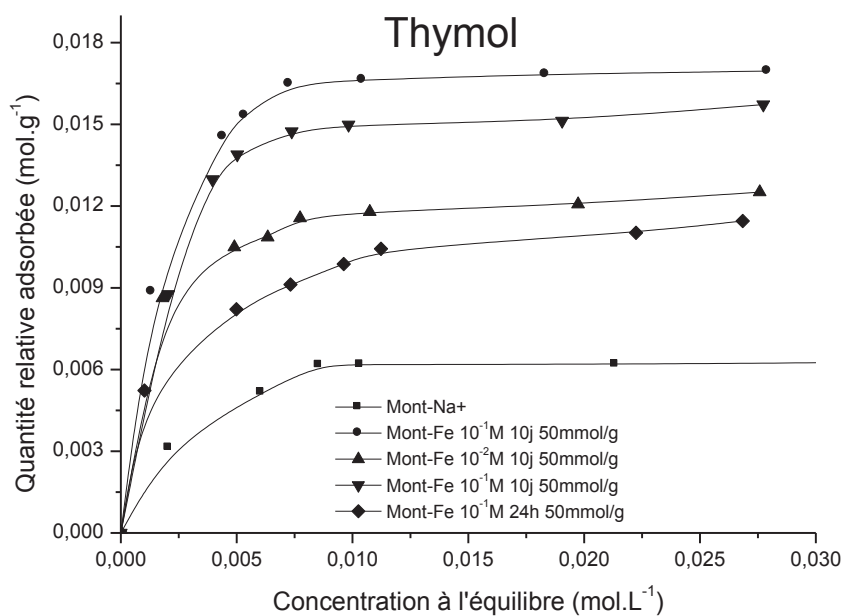
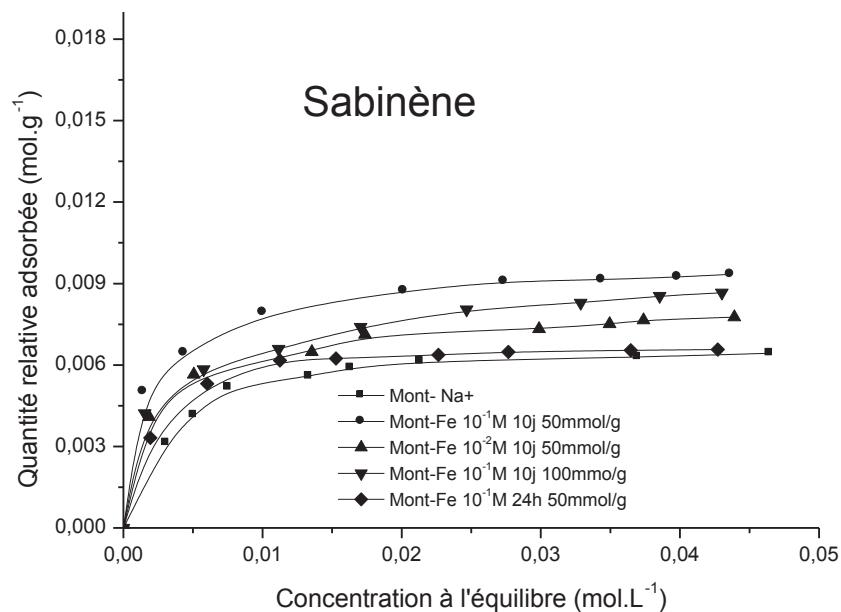


Figure 60 : Isothermes d'adsorption du sabinène et du thymol par la montmorillonite modifiée par les hydroxydes de fer

Ces résultats obtenus par analyse des isothermes d'adsorption des composés terpéniques purs trouvent une explication dans les résultats issus de la caractérisation. La plupart des matrices ayant les capacités d'adsorption les plus élevés présentent les plus grandes surfaces spécifiques. De même que dans le cas des argiles-Al, les argiles-Fe présentent une plus grande affinité pour le thymol que pour le sabinène comme le montre la figure 61. Les argiles modifiées par les polycations métalliques présentent donc plus une grande affinité pour les composés polaires que pour les composés apolaires.

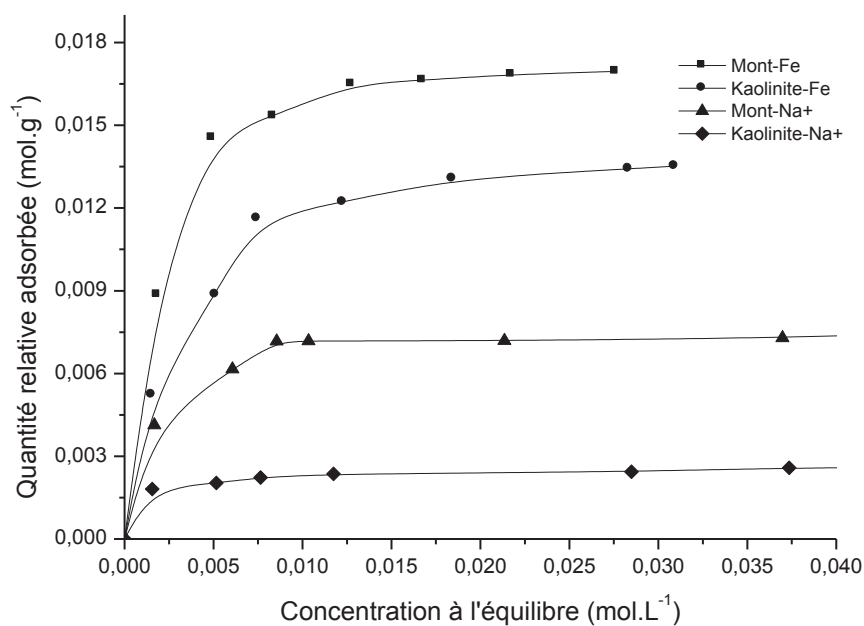


Figure 61 : Isotherme d'adsorption du thymol par la montmorillonite et par la kaolinite modifiée par les polycations de fer préparés à 50 mmol/g et vieillis 10 jours.

V.3.3.1.3.4. Adsorption sur les argiles modifiées par les cations d'alkylammoniums

Les isothermes d'adsorption des composés terpéniques par les argiles modifiées par les cations d'alkylammoniums sont de forme S (figure 62) indiquant une adsorption en multicouche des composés terpéniques par ces adsorbants. Des résultats similaires ont été obtenus par Bouras *et al.* (2003) pour l'adsorption du pentachlorophenol et Liang *et al.* (2008) pour l'adsorption du Cadmium. De plus ces argiles organophiles montrent une forte capacité d'adsorption des composés terpéniques qui passe d'environ 7,43 mmol/g pour la Mont-Na⁺ à 18,17 mmol/g pour la Mont- Al et 23,4 mmol/g pour la Mont-CTMA.

La figure 63 montre que la montmorillonite modifiée au CTMA a une capacité d'adsorption des composés terpéniques (thymol, sabinène) supérieure à celle de la kaolinite modifiée au CTMA dans les mêmes conditions.

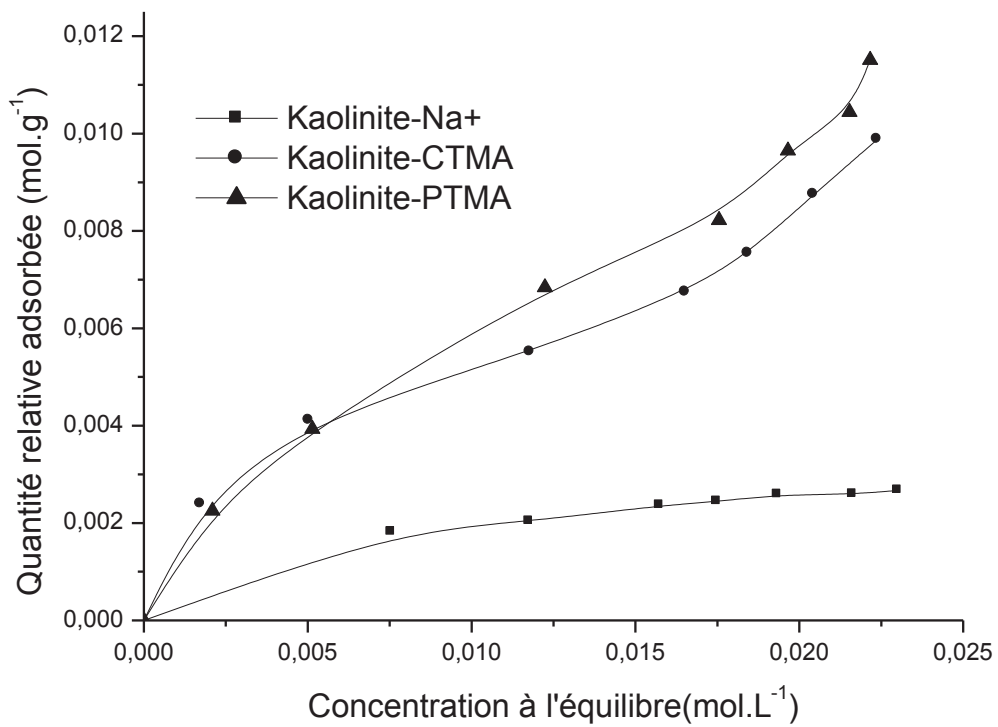


Figure 62 : Isotherme d'adsorption du sabinène par la kaolinite homosodique et modifiée par les cations d'alkylammonium (CTMA et PTMA)

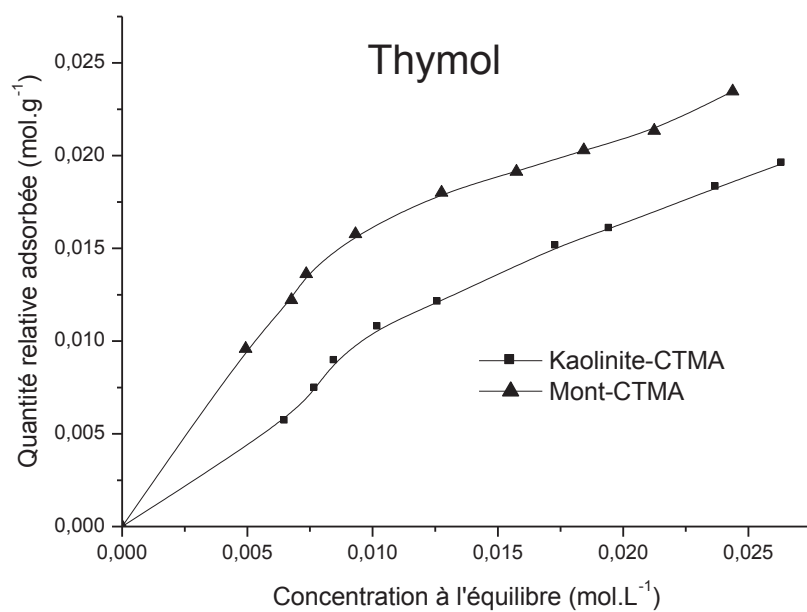
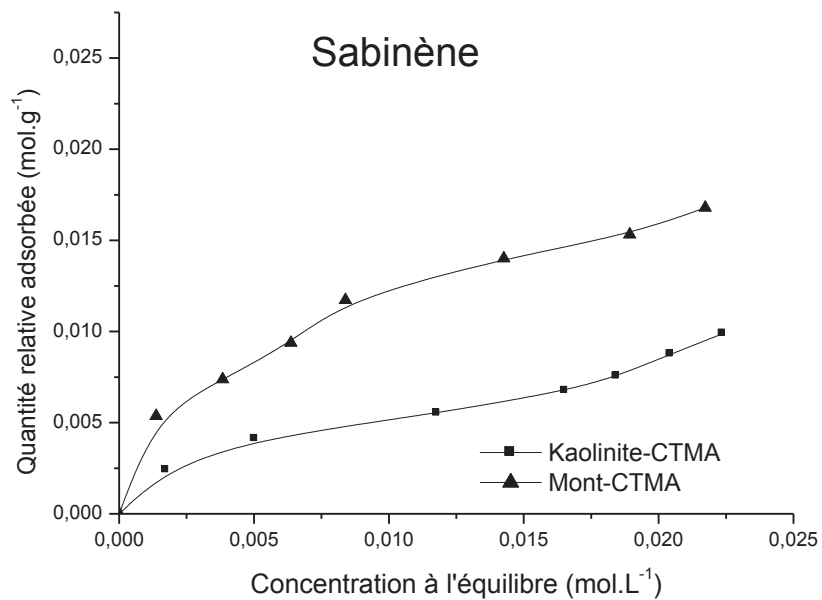


Figure 63 : Isotherme d'adsorption du sabinène et du thymol par la kaolinite et la montmorillonite modifiée par les cations organiques.

La montmorillonite pontée au CTMA présente une capacité d'adsorption du thymol supérieure à celle de la Mont-PTMA (figure 64), ceci serait dû à un plus grand écartement des feuillets de l'argile que provoquerait la molécule de CTMA par rapport à celle du PTMA, mais aussi et surtout à la forte porosité qu'induirait la même molécule. En effet, d'après Yaron *et al.*, (2005) les adsorbants modifiés au benzyle trimethyl ammonium fixerait mieux que ceux modifiés à l'hexadécyl trimethyl ammonium en raison de la présence du groupement benzyle plus volumineux. Nos résultats pourront trouver aussi une explication en s'appuyant sur les observations faites tour à tour par Lagaly (1986) qui relie l'écartement des feuillets après modification à la disposition des couches moléculaires, et par Gheradi (1998). D'après Gheradi (1998), l'organisation des ions alkylammoniums qui sont des chaînes carbonées possédant plus de douze groupements méthylène, est fortement lié à la concentration initiale de la solution. A partir de ces observations, nous pouvons supposer que la modification de la montmorillonite par le CTMA a aboutit à de nouvelles matrices constituées de multicouches de molécules insérées, ceci entraînant un écartement important des feuillets, et par conséquent une forte capacité d'adsorption.

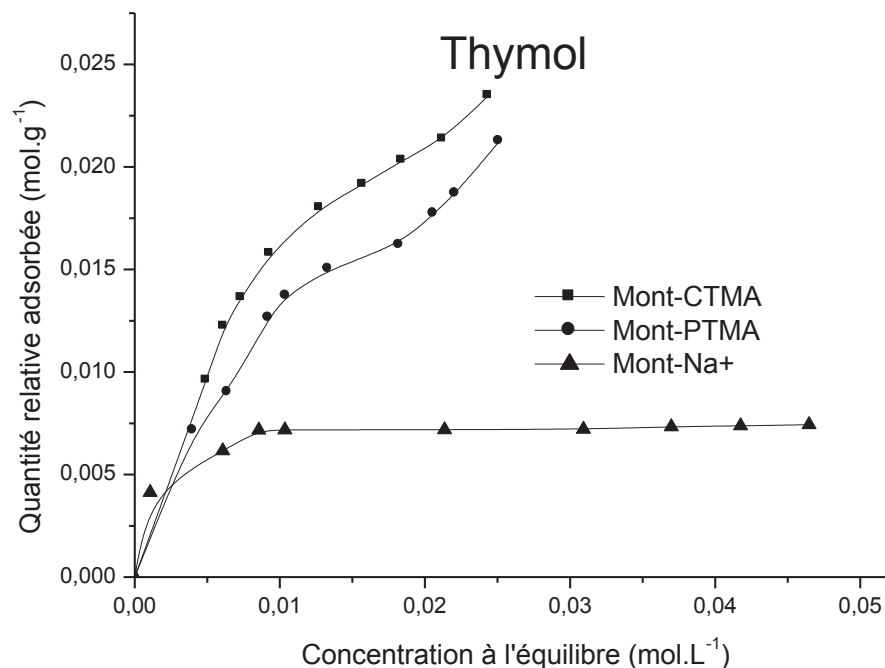


Figure 64 : Isothermes d'adsorption du thymol par les montmorillonites homosodiques et modifiées par les cations organiques

V.3.3.2. Adsorption des huiles essentielles

Les isothermes d'adsorption des composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles d'*O. gratissimum* et de *X. aethiopica* par les argiles modifiées ont été réalisées. Principalement sur les argiles modifiées présentant les meilleures caractéristiques telles que : les argiles-CTMA, les argiles-PTMA, les argiles-Al 80 mmol.g⁻¹ 48 h, les argiles-Fe 50 mmol.g⁻¹ 10 jrs, les argiles-H₂SO₄ 2 M et argile-NaOH 2 M. Seule l'adsorption de 7 composés terpéniques choisis en fonction de leur teneur dans les huiles essentielles a été suivie.

V.3.3.2.1. Isothermes d'adsorption par les argiles basiques

Les isothermes d'adsorption des huiles essentielles par les argiles montmorillonite de Maroua et kaolinite de Wak par la soude sont de forme L comme celles des argiles homosodiques (figures 65). Ces isothermes montrent effectivement que les quantités de composés terpéniques fixées augmentent avec la quantité de composés terpéniques résiduels à l'équilibre jusqu'à la formation d'un plateau.

Cependant, les résultats montrent que l'adsorption des huiles essentielles par les argiles est réduite après traitement à la soude car la capacité d'adsorption maximale du composé le plus adsorbé passe d'environ 7 mmol.g^{-1} sur la Mont-Na à $4,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ sur la Mont-NaOH. De plus, l'ordre d'adsorption des composés terpéniques varie d'un adsorbant à l'autre pour la même huile essentielle. L'ordre d'affinité est la suivante :

- Mont-Na : Thymol > γ -terpinène > P-myrcène > α -pinène > limonène
- Mont-NaOH : γ -terpinène > P-myrcène > α -pinène > limonène > thymol

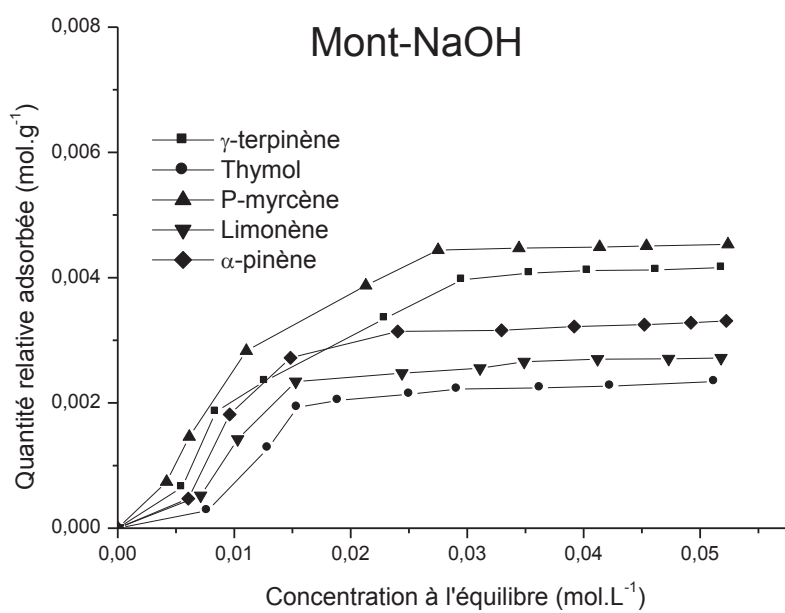
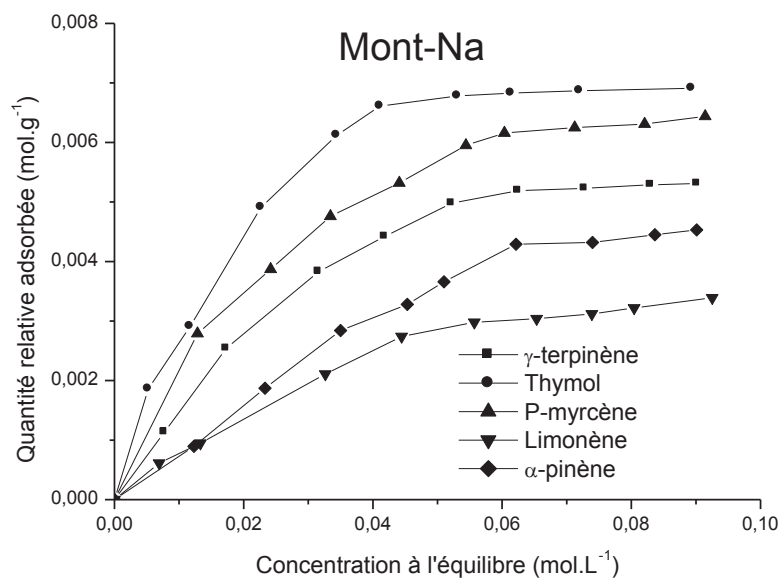


Figure 65: Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d'*Ocimum gratissimum* par les Mont-homosodiques et Mont-NaOH.

Les argiles basiques présentent donc une grande affinité pour les terpènes hydrocarbonés par rapport aux terpènes oxygénés car le thymol est le composé le moins adsorbé par les argiles basiques et ceci malgré sa forte teneur dans l'huile essentielle étudiée (tableau 18). Cette baisse de la capacité d'adsorption des argiles après traitement à la soude confirme en quelque sorte la détérioration du matériau argileux au contact de la soude comme indiqué précédemment par les résultats de caractérisation. En plus de cette détérioration des particules argileuses, la soude modifie la charge de surface du matériau adsorbant ; en le changeant majoritairement négatif. Ceci contribue à limiter les interactions possibles entre les composés terpéniques et l'adsorbant. Ces interactions sont de deux types : soit des interactions non spécifiques c'est-à-dire présentes dans le milieu quels que soient les ions en solution (les interactions de Van der Waals ou interactions de type électrostatiques auxquelles sont plus favorables les composés terpéniques hydrocarbonés), soit des interactions telles que les liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre l'oxygène de l'adsorbât et un quelconque site positif de l'argile. En traitant l'argile à la soude et en chargeant négativement sa surface, les interactions avec les composés tel que le thymol sont donc réduites ce qui explique sa faible adsorption sur Mont-NaOH malgré le fort pourcentage de thymol dans l'*O. gratissimum* (54%).

V.3.3.2.2. Isothermes d'adsorption par les argiles acides

La figure 66 présente les isothermes d'adsorption de l'huile essentielle de *X. aethiopica* par la Mont-H₂SO₄ 2 M. Contrairement aux montmorillonites basiques, les montmorillonites acides présentent une capacité d'adsorption supérieure à celle des argiles homosodiques bien que les isothermes d'adsorption obtenues soient

également de forme L. Par ailleurs, dans l'HE de *X. aethiopica* qui est constituée en majorité de composés terpéniques hydrocarbonés, le taux d'adsorption d'un composé terpénique hydrocarboné augmente avec sa teneur dans l'HE car l'ordre d'adsorption est le suivant :

Thymol > γ -terpinène > P-myrcène > α -pinène > limonène dans le cas de l'HE d'*O. gratissimum*,

Sabinène > β -pinène > limonène > α -pinène > γ -terpinène dans le cas de l'HE de *X. aethiopica*.

Ceci nous emmène à dire que face aux argiles acides qui possèdent une charge de surface beaucoup moins négative que celle des argiles basiques, les composés terpéniques oxygénés seraient sujets à plusieurs types d'interactions à la fois spécifiques et non spécifiques à savoir : liaisons hydrogènes d'une part, électrostatiques et Van der Waals d'autres part. Tandis que les composés hydrocarbonés se limiteraient simplement à des interactions de type Van der Waals ; et le facteur « concentration du type de composé » favoriserait le taux d'adsorption des différents composés.

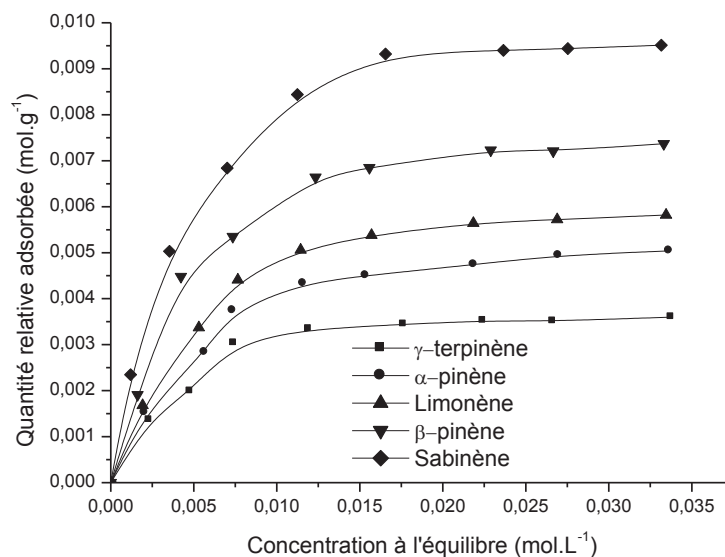


Figure 66 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle de *Xylopiya aethiopica* par la montmorillonite traitée par H₂SO₄ (Mont-H₂SO₄).

V.3.3.2.3. Isothermes d'adsorption des huiles essentielles par les argiles modifiées aux polycations de fer et d'aluminium

Les isothermes d'adsorption des huiles essentielles par les argiles modifiées aux polycations de fer et d'aluminium présentent globalement la même allure ; car elles sont toutes des isothermes de type L comme dans le cas des isothermes d'adsorption par les argiles-NaOH et argiles- H₂SO₄ (figures 67 et 68). Comme dans la plupart des cas observés tout au long du présent travail, les montmorillonites présentent un taux d'adsorption supérieur à celui des kaolinites après avoir subies les mêmes types de modifications (figure 67). De plus, l'ordre de réactivité des composés terpéniques vis-à-vis des argiles modifiées aux polycations est le même que celui obtenu avec les argiles-H₂SO₄ dans les deux huiles essentielles. Ceci peut se justifier

par le pH acide du milieu réactionnel (de la suspension d'argile- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et argile- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$). Ainsi, comme dans le cas des argiles- H_2SO_4 , les interactions les plus prépondérantes entre argiles-polycations et composés terpéniques dans le milieu seraient les liaisons électrostatiques, Van der Waals et hydrogènes. Dans le cas des argiles-polycationiques d'aluminium et de fer par contre, le taux d'interaction de type hydrogène serait plus élevé à cause de la disponibilité d'un plus fort taux d'ions hydroxydes après modification des argiles par le polymère de type poly-hydroxy ce qui contribuerait à l'augmentation de la capacité d'adsorption.

Par ailleurs, au sein des adsorbants polycationiques, les argiles- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ présentent un taux d'adsorption supérieur à celui des argiles- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ bien que l'ordre de réactivité des composés soit le même vis-à-vis des adsorbants. Ces résultats se justifient par la surface spécifique plus importante des argiles-Al.

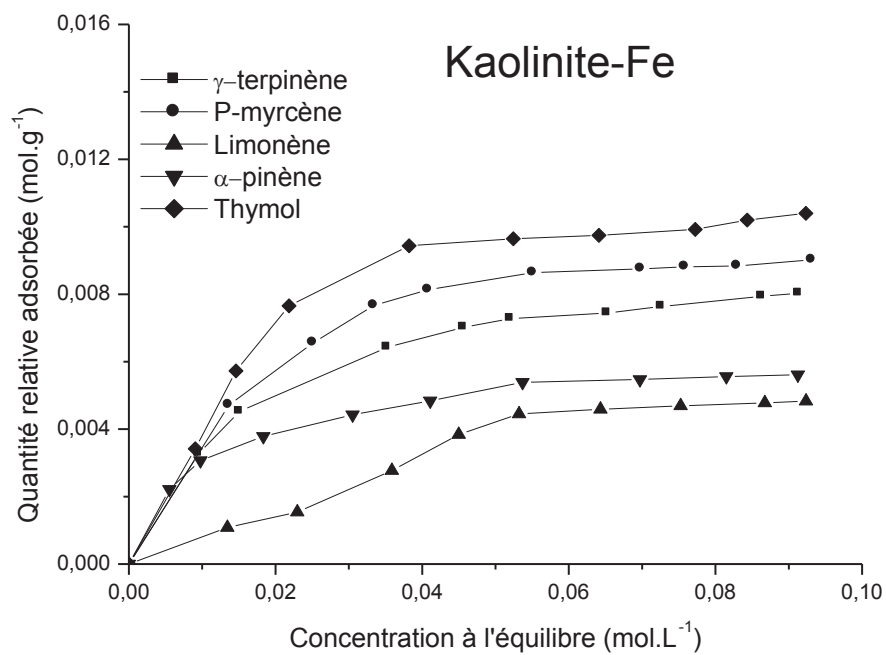
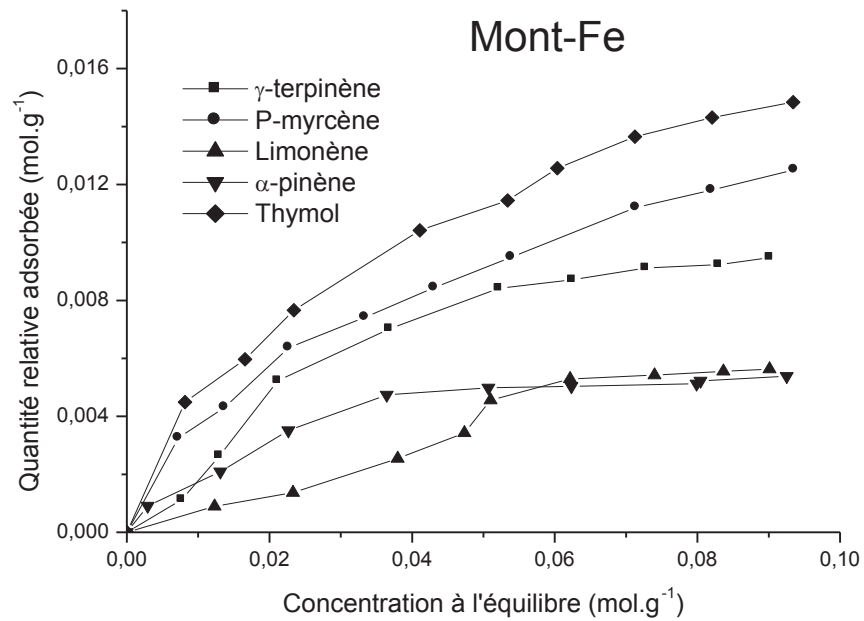


Figure 67 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* par les échantillons de Mont-Fe et Kaolinite- Fe

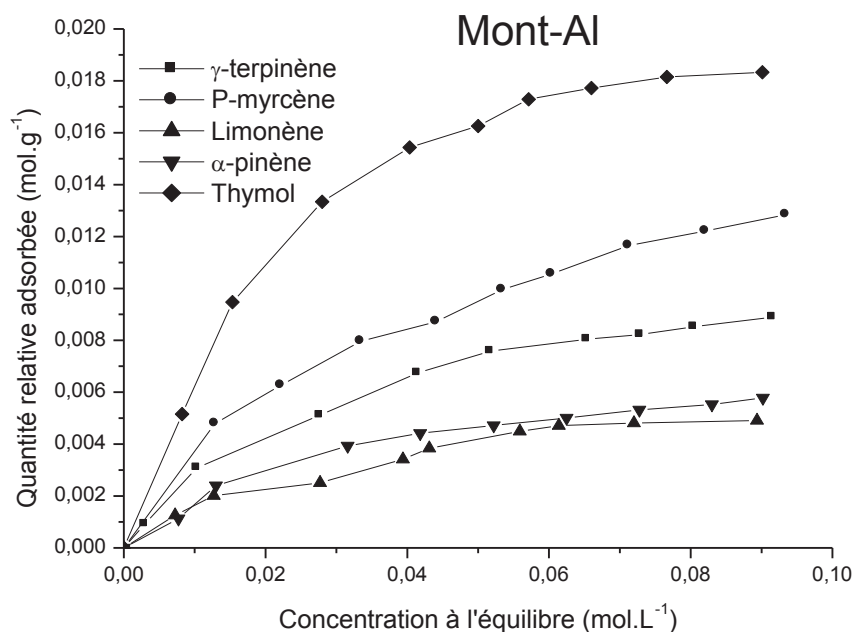


Figure 68: Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* par les échantillons de Mont-Al, Mont-Fe et Kaolinite- Fe

V.3.3.2.4. Isothermes d'adsorption des huiles essentielles par les argiles modifiées aux alkylammoniums

L'examen des courbes d'isothermes d'adsorption des huiles essentielles par les argiles organiques présentées sur la figure 69 confirme la forte capacité d'adsorption des huiles essentielles par des argiles modifiées aux alkylammoniums. Des quantités importantes de composés terpéniques sont fixées par les argiles organiques. A titre d'exemple environ 40 mmol.g⁻¹ de thymol pour une concentration résiduelle d'environ 92 mmol.L⁻¹ sont adsorbés par la Mont-CTMA. La capacité d'adsorption des terpènes par la Mont-CTMA est pratiquement le double de celle de

la Mont-PTMA. Le rapprochement des courbes des figures 67, 68 et 69 fait ressortir que la Mont-PTMA a la même capacité d'adsorption des terpènes que la Mont-Al ; mais cette capacité est supérieure à celle de la Mont-Fe.

Les composés terpéniques hydrocarbonés peuvent interagir préférentiellement avec la partie hydrophobe de l'ion alkylammoniums fixée sur l'argile par des interactions de type Van der Waals tandis que les composés terpéniques oxygénés peuvent réagir soit avec la « tête polaire » de l'ion alkylammoniums par des liaisons hydrogènes ; soit avec la partie hydrophobe de l'alkylammonium par des interactions de types Van der Waals. Cette diversité de possibilités d'interactions entre les composés terpéniques et les argiles-alkylammoniums contrairement aux argiles-polycationiques métalliques justifierait la forte adsorption globale des composés terpéniques par les argiles organiques.

Toutefois, autant pour les argiles-CTMA que les argiles-PTMA, le thymol dans le cas de l'HE d'*O. gratissimum* est le composé terpénique pour lequel les adsorbants présentent le plus d'affinité. Globalement l'ordre d'adsorption des composés terpéniques vis-à-vis des argiles organiques est quasiment le même que dans le cas des argiles modifiées aux polycations et traitées à l'acide. Cette force d'affinité trouve bien une justification dans les propriétés de surface du matériau modifié comme dans le cas des autres argiles.

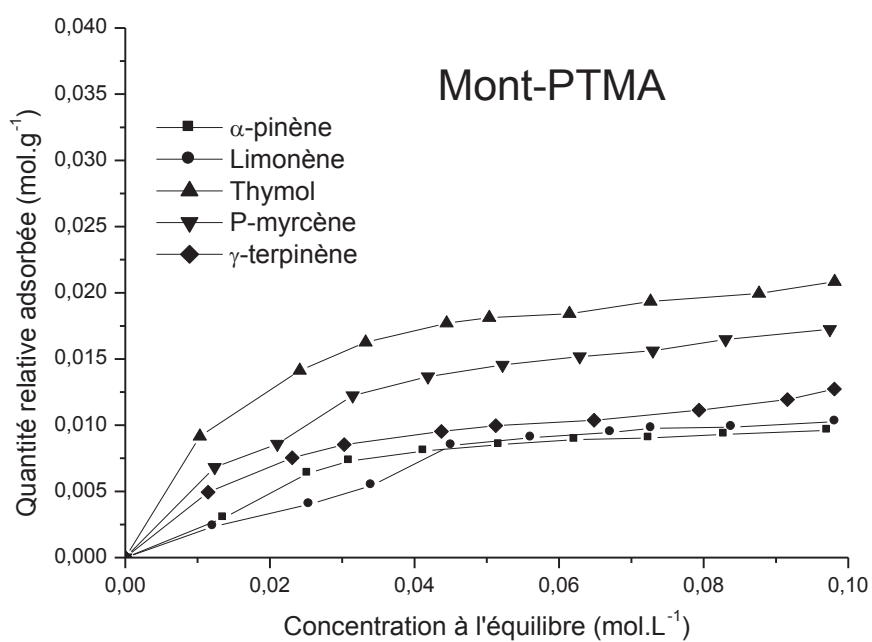
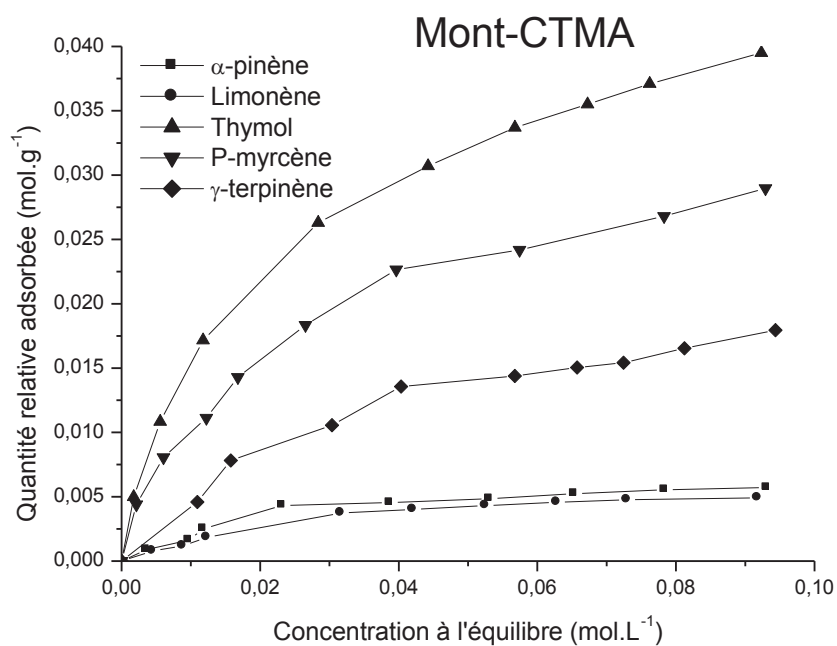


Figure 69 : Isothermes d'adsorption de l'huile essentielle *d'Ocimum gratissimum* par les échantillons de Mont-CTMA et Mont-PTMA.

V.3.4. Modélisation des isothermes des composés terpéniques des huiles essentielles

Les isothermes d'adsorption des terpènes ont été confrontées au modèle de Langmuir et au modèle de Freundlich. Le tableau 18 reporte les coefficients de corrélation R^2 et les valeurs des différentes constantes. Il ressort que l'adsorption des composés terpéniques par les argiles homosodiques et modifiées suit simultanément le modèle de Freundlich et celui de Langmuir pour la plupart. Les valeurs issues de cette modélisation (tableau 18) particulièrement celles de la constante de Langmuir (a) reflétant la quantité maximale adsorbée confirment effectivement la variation de la capacité d'adsorption observée entre les différents adsorbants.

Au vue des résultats obtenus, il apparaît que les quatre groupes d'argiles modifiées à savoir argiles-NaOH, argile- H_2SO_4 , argiles-polycations métalliques et argiles-alkylammoniums n'adsorbent pas les composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles avec la même capacité. Ainsi, les argiles modifiées aux ions alkylammoniums s'avèrent les plus efficaces. La même tendance est obtenue avec les paramètres K de l'équation de Freundlich qui indique une plus forte capacité d'adsorption pour la Mont-CTMA. Les argiles traitées à l'acide sulfurique présentent des maxima d'adsorption nettement supérieurs à ceux des mêmes argiles homosodiques.

Tableau 18 : Constantes d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des huiles essentielles de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum* par les montmorillonites homosodiques et modifiées.

Argile	composés	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
		a	b	R ²	n	K	R ²
Mont-Na ⁺	α-pinène	0,06±0,01	1,50±0,08	0,90	3,16±0,12	0,43±0,04	0,96
	Limonène	0,13±0,01	0,76±0,01	0,96	2,82±0,08	0,35±0,01	0,94
	myrcène	0,23±0,02	1,15±0,08	0,99	1,79±0,06	0,90±0,05	0,99
	γ-terpinène	0,20±0,01	1,06±0,09	0,97	3,38±0,14	0,50±0,04	0,93
	Thymol	0,28±0,03	1,31±0,10	0,98	3,68±0,16	0,60±0,03	0,96
Mont-NaOH	α-pinène	0,21±0,02	0,80±0,03	0,95	3,94±0,14	0,38±0,04	0,94
	Limonène	0,24±0,01	0,64±0,02	0,94	3,34±0,13	0,37±0,03	0,95
	myrcène	0,32±0,02	0,95±0,07	0,90	2,69±0,12	0,40±0,02	0,93
	γ-terpinène	0,21±0,01	1,42±0,09	0,96	2,82±0,17	0,40±0,02	0,92
	Thymol	0,06±0,00	0,32±0,01	0,96	2,76±0,11	0,32±0,01	0,90
Mont-H ₂ SO ₄	α-pinène	0,03±0,08	0,8±0,01	0,99	4,11±0,16	0,54±0,02	0,96
	sabinène	0,17±0,09	1,47±0,01	0,99	3,74±0,16	0,66±0,02	0,95
	β-pinène	0,16±0,11	1,14±0,01	0,99	3,46±0,12	0,62±0,03	0,91
	Limonène	0,05±0,20	0,92±0,01	0,99	3,98±0,14	0,57±0,03	0,92
	γ-terpinène	0,18±0,31	0,95±0,01	0,99	4,78±0,15	0,50±0,02	0,91
Mont-Al	α-pinène	0,19±0,01	1,11±0,09	0,91	3,25±0,12	0,49±0,06	0,92
	Limonène	0,19±0,01	0,97±0,05	0,95	3,53±0,13	0,47±0,05	0,98
	myrcène	0,21±0,03	2,49±0,12	0,98	2,16±0,08	0,82±0,02	0,99
	γ-terpinène	0,17±0,02	1,66±0,08	0,99	3,05±0,17	0,48±0,03	0,92
	Thymol	0,39±0,02	3,65±0,16	0,98	4,08±0,15	0,95±0,06	0,97
Mont-Fe	α-pinène	0,09±0,01	1,87±0,09	0,92	2,48±0,13	0,40±0,01	0,96
	Limonène	0,04±0,00	0,90±0,06	0,97	2,91±0,09	0,45±0,02	0,91
	myrcène	0,19±0,02	2,36±0,11	0,98	2,34±0,10	0,68±0,03	0,99
	γ-terpinène	0,09±0,01	2,70±0,12	0,90	3,58±0,11	0,49±0,02	0,93
	Thymol	0,28±0,02	3,07±0,13	0,98	3,95±0,12	0,83±0,05	0,98
Mont-CTMA	α-pinène	0,24±0,03	1,18±0,01	0,95	4,88±0,14	0,75±0,04	0,90
	Limonène	0,08±0,01	2,98±0,02	0,91	3,30±0,12	0,64±0,05	0,95
	myrcène	0,29±0,04	3,07±0,01	0,99	5,72±0,17	0,86±0,06	0,97
	γ-terpinène	0,26±0,06	3,02±0,03	0,99	5,22±0,18	0,98±0,07	0,97
	Thymol	0,53±0,05	3,61±0,04	0,99	5,80±0,24	1,21±0,01	0,93
Mont-PTMA	α-pinène	0,29±0,03	0,99±0,05	0,98	2,60±0,14	0,41±0,01	0,98
	Limonène	0,21±0,02	0,96±0,06	0,98	2,49±0,10	0,37±0,01	0,94
	myrcène	0,34±0,04	4,69±0,71	0,99	3,92±0,12	0,80±0,05	0,99
	γ-terpinène	0,17±0,01	3,42±0,62	0,97	3,63±0,13	0,85±0,04	0,97
	Thymol	0,55±0,02	7,00±1,11	0,99	5,40±0,21	0,93±0,06	0,99

Quelles que soient les modifications subies, la kaolinite de Wak présente une capacité d'adsorption inférieure à celle de la montmorillonite de Maroua de même type. Ceci est certainement dû au fait que lors des modifications de la kaolinite, les interactions entre polycations, ions alkylammoniums et cations échangeables se passent exclusivement sur les faces externes de la kaolinite. Pour la montmorillonite, les substitutions ou interactions se font à la fois sur les faces externes et internes (interfeuillet) grâce à sa particularité d'être une « argile gonflante ». Ceci conduit forcément à une plus grande surface d'échange avec les composés terpéniques et par conséquent une grande capacité d'adsorption.

De façon globale, les résultats issus de ces travaux révèlent que la capacité d'adsorption des composés terpéniques par les argiles (que ce soit la montmorillonite de Maroua ou la kaolinite de Wak) suit l'ordre suivant :

Argile-NaOH < Argile-Na < Argile-H₂SO₄ < Argile-polycations métalliques < Argiles-alkylammoniums.

Ces observations issues des isothermes d'adsorption sont confirmées par les résultats d'analyses thermogravimétriques effectuées sur des poudres d'argiles modifiées après adsorption d'huiles essentielles comme le montre la figure 70. En effet, la perte de masse enregistrée entre la température ambiante et 250°C est exclusivement liée à la dégradation des HE préalablement fixées sur le matériau. Les spectres infra rouges confirment également la fixation des composés des huiles essentielles par les argiles (figure 71). En comparant les spectres des argiles avant et après adsorption des huiles on remarque l'apparition de nouveaux pics indiquant la présence de nouveaux groupements fonctionnels à la surface des d'argiles. Ces pics

correspondent à des pics présents sur le spectre de l'huile essentielle d'*O. gratissimum*.

Il ressort également des résultats obtenus que le composé terpénique oxygéné est le mieux adsorbé par les argiles modifiées aux polycations de fer, d'aluminium et aux alkylammoniums, car ces matrices ont montré leur plus grande affinité envers le thymol par rapport aux monoterpènes hydrocarbonés. Ceci est également confirmé tant par la valeur de la constante de Langmuir (b) que de celle de Freundlich qui sont toutes élevées pour le thymol fixé par tous les adsorbants étudiés à l'exception des argiles basiques.

Les valeurs de la constante $1/n$ de l'équation de Freundlich pour tous les adsorbants étudiés sont inférieures à l'unité ($1/n < 1$) et suggèrent une grande affinité entre les huiles essentielles et les adsorbants. Le coefficient de détermination R^2 des données par rapport à l'équation de Freundlich indique une diversité des sites d'adsorption. En effet, le modèle de Freundlich a été établi pour tenir compte de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

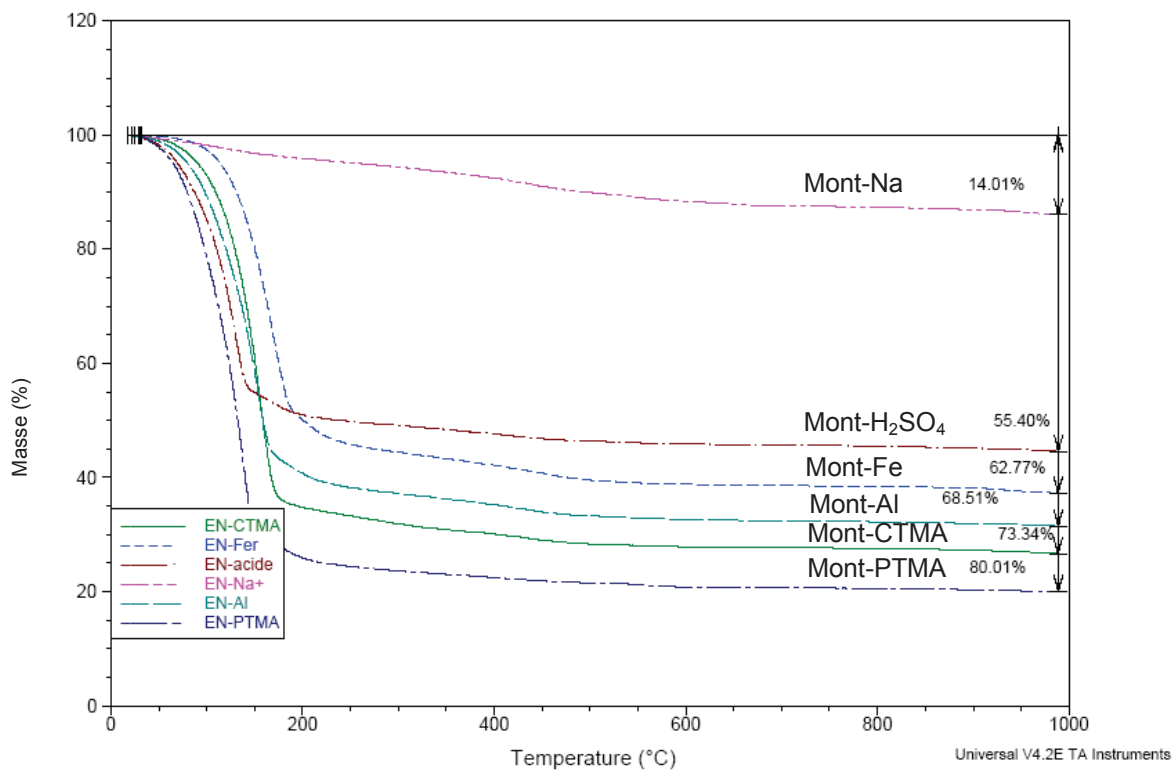


Figure 70: Variation de masse après adsorption d'huiles essentielles sur les argiles de type montmorillonite modifiées par les différents traitements.

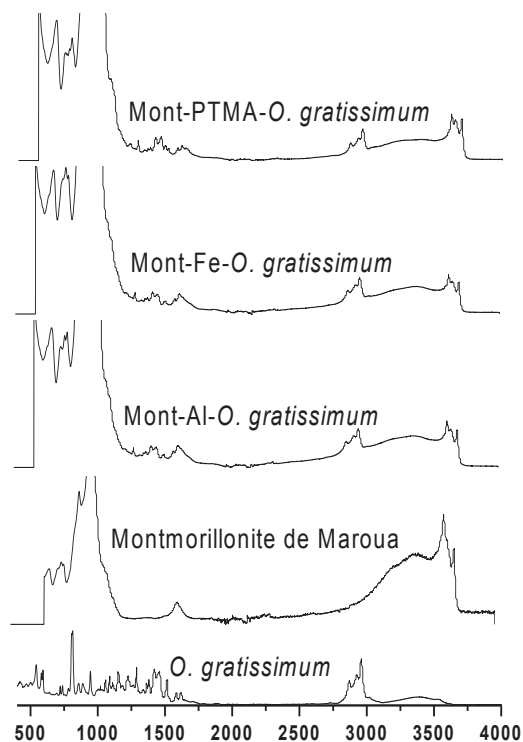


Figure 71 : Spectres infra rouge comparatifs des argiles avant et après adsorption de l'huile essentielle d'*Ocimum gratissimum*

V.3.5. Désorption des composés terpéniques adsorbés sur les argiles

V.3.5.1. Désorption des composés terpéniques dans l'espace de tête en réacteur

Ces expériences ont été réalisées pour quantifier la capacité des argiles à libérer les composés terpéniques préalablement fixés à différentes températures. Les résultats obtenus révèlent que même bien que fixés sur un support, tous les composés terpéniques étudiés sont capables de se volatiliser même à 20°C. La quantité de composé relarguée varie avec la nature du composé terpénique, avec l'adsorbant et avec la température. Pour une même température, il existe une grande

différence de concentration entre les différents composés et pour un même composé, on a une libération très variable en fonction de l'argile utilisée (figure 72). A toutes températures étudiées confondues, les composés terpéniques sont plus retenus par les argiles modifiées aux polycations (organiques ou inorganiques) que pour l'argile brute ou traitée à l'acide (figure 73). En effet, ces argiles présentent un espace de tête moins riche en composés terpéniques que celui des argiles-Na et argiles- acides.

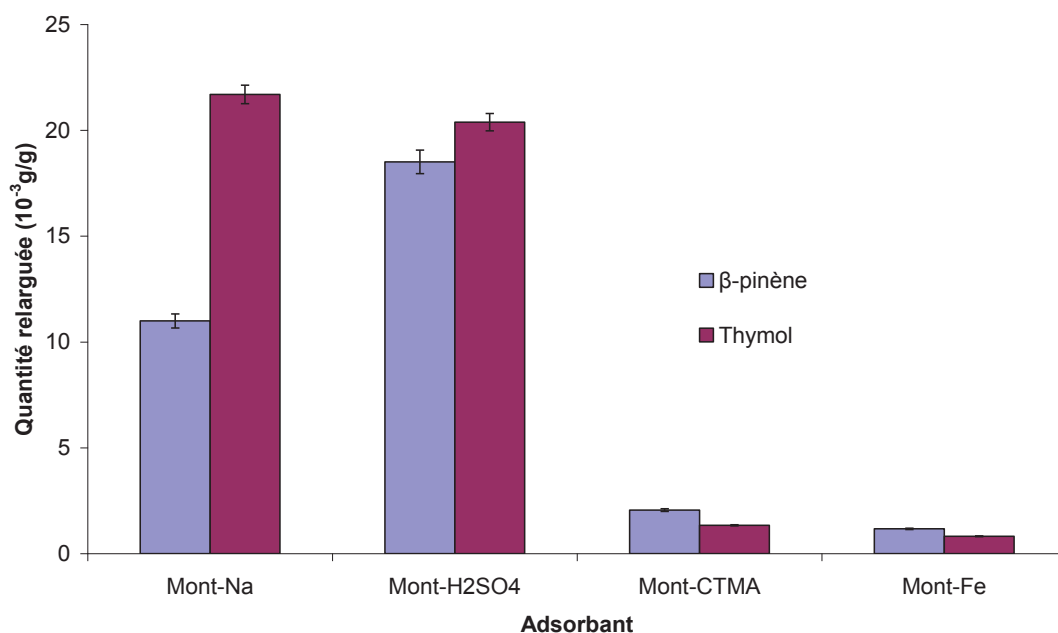


Figure 72 : Effet du composé terpénique et de l'adsorbant sur la quantité relarguée à 40°C.

Cependant, la quantité de composés terpéniques libérée varie avec le type de modification effectué sur l'argile. La figure 72 illustre la teneur de l'espace de tête en composés terpéniques de différentes argiles homosodiques et modifiées conservées à 40°C. On observe qu'à cette température, le thymol est plus libéré que le β -pinène

par les argiles homosodiques et celles traitées à l'acide, tandis que les mêmes argiles modifiées aux alkylammoniums et polycations libèrent plus le composé terpénique hydrocarboné (β -pinène). Ceci peut s'expliquer par une affinité plus importante du thymol vis à vis de ces derniers adsorbants. En effet, le thymol qui est plus adsorbé par les argiles modifiées aux alkylammoniums et polycations est le moins libéré. Ceci suggère que l'interaction entre le thymol et les argiles modifiées implique en plus des liaisons de type Van Der Waals, des liaisons hydrogènes et même peut être des liaisons de type chimiques. Les concentrations trouvées dans l'espace de tête varient d'un facteur de deux à presque mille dans certains cas. Pour le β -pinène on a à 60°C un facteur de 300 avec une quantité relarguée de $3,90 \cdot 10^{-6} \text{ g.g}^{-1}$ pour le Mont-Na. Pour le thymol, les résultats sont plus constants quel que soit l'argile surtout pour les argiles sodiques et acides (entre $4,25 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$ et $4,67 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$ à 20 °C).

Comme le montre la figure 73, les argiles modifiées par les alkylammoniums ou les polycations métalliques telles que le CTMA et les hydroxydes de fer $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, présentent des espaces de tête faiblement concentrés en composés terpéniques. Particulièrement pour la Mont-Fe dont le taux de relargage est le plus bas à toutes les températures. Ceci traduit une plus forte rétention de ces composés terpéniques par les argiles modifiées par les cations organiques et plus encore par les argiles modifiées par les polycations métalliques. Ceci par conséquent, pourrait entraîner une augmentation de la stabilité de l'activité insecticide recherchée. Bien plus, toujours d'après les résultats obtenus, la teneur de l'espace de tête des argiles modifiées par les cations organiques et métalliques en composés terpéniques à 60°C est inférieure à l'espace de tête des argiles sodiques et acides à 20°C, ce qui prouve une fois de plus la force de rétention de ces argiles modifiées. Ces résultats amènent

à estimer que de telles formulations auraient une activité insecticide plus efficace par ingestion que par inhalation vis-à-vis des insectes.

Les résultats confirment effectivement que la température a un effet important sur le taux de relargage des composés terpéniques par les argiles, car pour tous ces composés à quelques exceptions près, les résultats montrent une augmentation de la concentration des dits composés dans l'espace de tête en fonction de la température (figure 73).

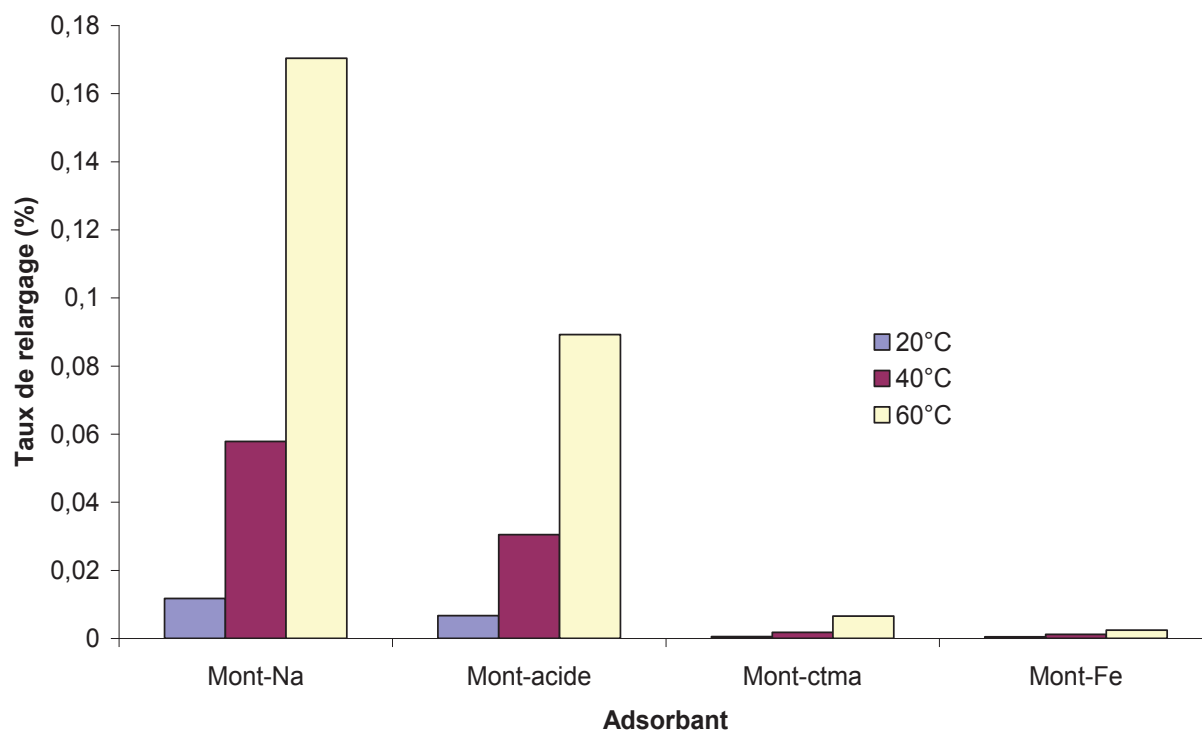


Figure 73 : Taux de relargage du thymol par différentes montmorillonites

Il ressort de cette étude que l'argile relargue effectivement les composés préalablement adsorbés. Les composés retrouvés dans l'espace de tête de la formulation sont qualitativement identiques à ceux adsorbés au départ. Ceci laisse penser qu'il n'y aurait pas de réaction chimique entre ces composés et l'argile à température ambiante pouvant conduire à la formation de nouveaux composés volatiles. Par conséquent, il n'y a pas eu dénaturation des composés étudiés lors de l'adsorption. Au terme de cette évaluation du relargage du thymol et du β -pinène par l'argile en condition statique, on observe une diminution de la quantité de composés relargués avec le temps autant dans les boîtes ouvertes que fermées (figure 74). La diminution de la quantité de composés terpéniques relargués observée dans les boîtes fermées laisse penser que les boîtes en plexiglass dans les quelles sont conservées les poudres aromatisées fixeraient également les composés terpéniques relargués par les poudres d'argile. Dans les boîtes ouvertes, après 15 jours on ne retrouve pratiquement plus de β -pinène dans l'espace de tête. Cependant, le thymol est encore relargué jusqu'au 20^{ème} jour. Ainsi, les poudres conservées dans les boîtes ouvertes perdent plus vite leurs composés que celles conservées dans les boîtes fermées. Ce résultat est confirmé par l'analyse des variances qui montre que les conditions de conservation des poudres ont un effet significatif sur la teneur des composés dans l'espace de tête ($P < 0,05$). Cette perte rapide en composés dans les boîtes ouvertes confirme la volatilité des huiles essentielles. Ainsi, cela laisse penser que les formulations insecticides à base d'huiles essentielles agiraient plus par fumigation.

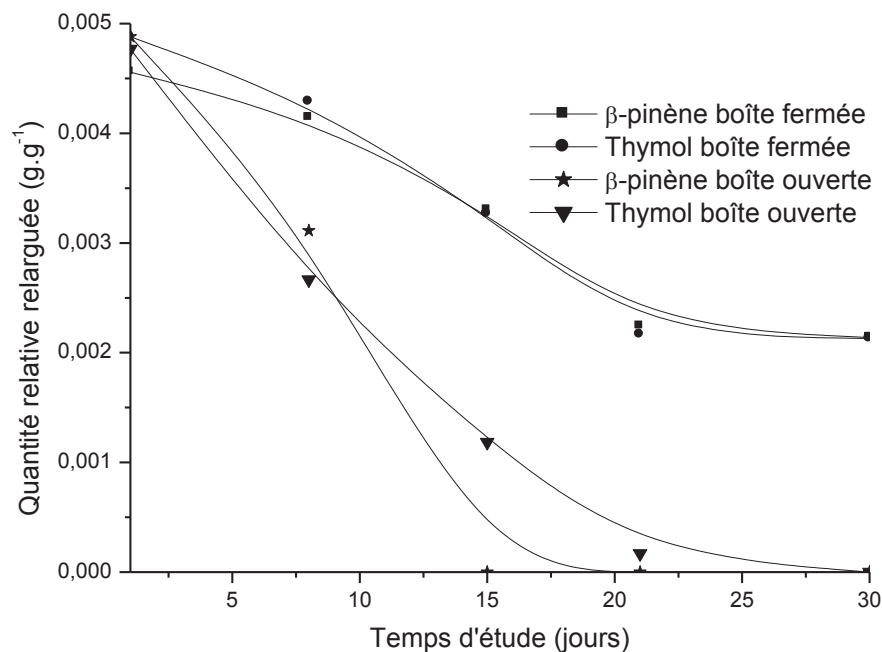


Figure 74 : Teneur en espace de tête en thymol et β -pinène des poudres suivant les conditions de conservation.

V.3.5.2. Influence de l'humidité relative sur la désorption des composés terpéniques

Cette expérience a été réalisée en condition dynamique ; ceci dans le but de savoir s'il y a une relation entre la libération de composés terpéniques et l'humidité relative de l'atmosphère. Pour cela nous avons balayé avec un débit humidifié, une cellule contenant de l'argile Mont-Na sur laquelle nous avons adsorbé du limonène. Pour différentes raisons parmi lesquelles la complexité du montage, le débit utilisé pour balayer la cellule fixé à $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en entrée n'a pas toujours été constant en sortie. Ceci nous a permis de constater que le débit d'azote a une influence sur le

relargage des composés terpéniques et pas l'humidité. Comme on peut l'observer sur la figure 75, il n'existe pas de différence significative entre les valeurs reflétant la quantité de composé de limonène libérée à des humidités relatives de 18% et 100% pour un même débit. Ces résultats confirment la capacité de désorption des argiles. Plusieurs modèles mathématiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique de relargage du limonène par l'argile. Le modèle de la loi de puissance encore appelé modèle de Peppas $\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt^n$ (Pothakamur *et al.*, 1995 ; Hailong *et al.*, 2010), le modèle exponentiel de Box Lucas $\frac{Q_t}{Q_\infty} = a(1 - e^{-kt})$ et le modèle de premier ordre encore appelé modèle d'Avrami's $\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - e^{-ktn}$ (Schwartz *et al.*, 1968, Binh *et al.*, 2011) ont été appliqués aux résultats obtenus au terme de cette étude. Où Q_t représente la quantité de limonène relarguée par l'adsorbant aux temps t et Q_∞ la quantité de limonène relarguée par l'adsorbant à l'infini ; k : constance de relargage ; n : donne des informations sur le mécanisme de relargage du limonène.

D'après le modèle de Peppas, $n = 0,43$ indique une diffusion du composé relargué suivant la loi de Fick ; $0,43 < n < 0,85$ indique une diffusion anormal du composé relargué et $n > 0,85$ indique un simple transport du composé. Il ressort des résultats obtenus que le relargage du limonène par l'argile est bien applicable aux trois modèles étudiés (tableau 19). Cependant, les modèles de Box Lucas et de premier ordre (modèle d'Avrami's) semblent les plus appropriés pour décrire le relargage du limonène car ils présentent des coefficients de détermination $R^2 > 0,95$ comme l'indique le tableau 19. Bien que le modèle de Peppas présente un $R^2 = 0,93$ et $0,87$, les valeurs de n calculées sont de $0,26$ et $0,23$ pour des humidités relatives de 18% et 100% respectivement ; ce qui suggère que le relargage du limonène par

l'argile s'est fait majoritairement par diffusion suivant la loi de Fick ($n < 0,43$). Les valeurs de n issues du modèle d'Avrami's indiquent par contre un simple transport du limonène au cours du relargage ; car $n > 0,85$ comme l'indique le tableau 19. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Hailong *et al.*, (2010) qui ont également observés des mécanismes de relargage du resveratrol par les microsphères de chitosan d'après le modèle d'Avrami's et de Peppas. Le temps de demi-vie (temps nécessaire pour que l'argile relargue environ 50% de la totalité de composé précédemment fixé) de relargage du limonène a été déterminé à partir du modèle d'Avrami's. Contrairement à ce qui a été observé plus haut, les temps de demi-vie obtenus varient de façon significative avec l'humidité relative. La poudre d'argile relargue 50% de limonène au bout de 8 min 42 s pour une humidité relative de 18% et 6 min 23 s pour une humidité relative de 100%.

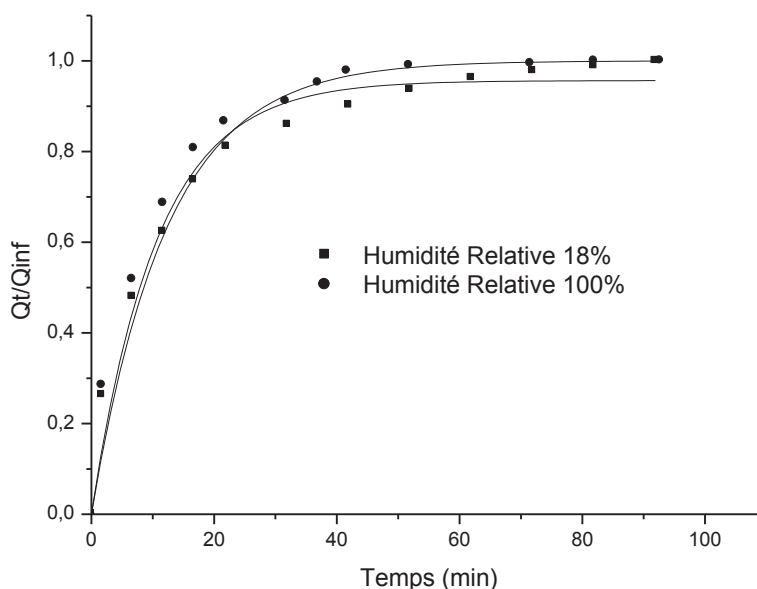


Figure 75 : Courbes de libération du limonène par la Mont-Na en fonction de l'humidité relative.

Tableau 19: Constantes des modèles de relargage du limonène par la Mont-Na

Formulation de Mont-Na	Modèle de loi de puissance (Peppas)				Modèle exponentiel de Box Lucas				Modèle exponentiel de 1 ^{er} ordre (Avrami's)			
	k	n	R ²	χ^2	a	k	R ²	χ^2	k	n	R ²	χ^2
Humidité relative 18%	0,32	0,26	0,93	0,01	0,96	0,09	0,97	0,01	0,08	0,86	0,97	0,01
Humidité relative 100%	0,37	0,23	0,90	0,01	0,98	0,11	0,98	0,01	0,10	0,88	0,98	0,01

Conclusion partielle

Au terme de cette évaluation de la capacité d'adsorption des différentes argiles brutes, traitées par l'acide sulfurique, ou la soude, et modifiées par les solutions de polycations métalliques ou les cations d'alkylammoniums, il ressort qu'à l'exception des argiles traitées par la soude qui présentent une capacité d'adsorption inférieure à celle des argiles brutes, toutes les modifications et traitements étudiés au cours du présent travail améliorent la capacité d'adsorption des argiles. Ainsi la capacité d'adsorption des argiles étudiées face aux composés terpéniques suit l'ordre suivant :

Argiles-NaOH < Argiles-Brutes < Argiles- H₂SO₄ < Argiles métalliques < Argiles- organiques.

Après études de la désorption des composés terpéniques réalisées sur les échantillons : Mont-Na, Mont-H₂SO₄, Mont-Fe et Mont-CTMA, les argiles modifiées par les polycations de fer et le CTMA ont montré une plus forte rétention des

composés terpéniques ; un faible relargage des composés terpéniques et par conséquent la meilleure stabilité des composés terpéniques après fixation sur les adsorbants. La température s'est révélée avoir une influence notable sur le taux de relargage des composés terpéniques par les argiles. Ainsi la montmorillonite modifiée par le céthyl triméthylammonium (Mont-CTMA) a présenté les meilleures capacités d'adsorption et un faible taux de relargage quelque soit la température comparée aux autres adsorbants étudiés. De ce fait, elle pourrait présenter une efficacité insecticide plus par ingestion-contact que par fumigation.

CHAPITRE VI :
ETUDE DE L'ACTIVITE INSECTICIDE DES FORMULATIONS SUR LE
CHARANÇON DE MAÏS : *Sitophilus zeamais*

VI.1. Introduction

Face aux effets néfastes de l'utilisation des insecticides synthétiques sur l'environnement, d'importants travaux ont été effectués dans le souci de réduire voir d'éradiquer complètement leur utilisation. C'est ainsi que des substances d'origine végétale telles que les huiles essentielles ont été testées. Ces huiles essentielles sont facilement biodégradables par voie enzymatique (Regnault-Roger, 2002). Ngassoum *et al.* (2003) ont montré que les huiles essentielles des plantes d'*O. gratissimum* et *X. aethiopica* ont une activité insecticide sur *Sitophilus zeamais*. Toutefois, ces produits présentent un problème de volatilité ce qui rend leur manipulation difficile. Pour ces raisons, l'argile matériau doté de pouvoir adsorbant a été proposée comme support d'huile essentielle (Sékou Moussa *et al.*, 2000 ; Nguemtchouin *et al.*, 2009, Nguemtchouin *et al.*, 2010). Ainsi donc, l'utilisation d'une poudre d'argile aromatisée à l'huile essentielle peut présenter un double avantage dû aux effets combinés de l'argile et de l'huile essentielle.

L'objectif de cette partie du travail est donc d'étudier l'activité insecticide des formulations à base d'argiles et d'huiles essentielles sur le charançon de maïs *S. zeamais*.

VI.2. Matériel et méthodes

VI.2.1. Insecte utilisé et culture

Les insectes utilisés sont des jeunes *Sitophilus zeamais* âgés de 3 à 4 semaines, issus d'un isolat référencé 01Z/LN/01 acheté au petit marché de Ngaoundéré depuis 1999. Ces souches, depuis leur récolte sont élevées en permanence au laboratoire dans une étuve de marque Uniscopie à une température de $28 \pm 2,2^\circ\text{C}$ et une humidité relative de $65 \pm 5,7\%$. Les adultes ont été mis à jeûn pendant 24 h avant la réalisation des tests. Les milieux d'élevage de ces insectes sont les grains de maïs sains.

VI.2.2. Evaluation de la toxicité des huiles essentielles

La méthode utilisée est celle décrite par Kouninki *et al.*, (2007). Ce test a pour but de déterminer la dose d'huile essentielle la plus toxique. Ceci par contact des solutions d'HE sur *S. zeamais*. Ainsi l'HE la plus toxique sera celle dont la plus petite dose induit 100% de mortalité de l'insecte.

Pour chacune des deux huiles essentielles, des solutions d'un volume de 3 mL de concentrations croissantes ont été préparées par dilution dans l'acétone de 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 μL . L'activité insecticide de ces huiles a été évaluée sur *S. zeamais* dans des boîtes de pétris de 9 cm de diamètre recouvertes totalement de papier Wattman N°1 de même diamètre que les boîtes. 350 μL de solution d'huile essentielle ont été déposés au fond des boîtes de pétris de façon à l'étaler sur toute la surface du papier Wattman à l'aide d'une micropipette. Au bout d'environ 5 min après dépôt de la solution, temps nécessaire pour permettre l'évaporation de l'excès de solvant utilisé, 10 jeunes insectes ont été introduits dans

les boîtes qui ont ensuite été refermées et scellées à l'aide de para film. Au bout de 24 h de contact, les mortalités ont été dénombrées. Pour chaque concentration, les tests ont été répétés 4 fois, et des boîtes de pétris dans les quelles ont été déposée uniquement une solution d'acétone exempt d'huile essentielles ont servi de référence. Les CL_{50} , CL_{95} , définies comme les doses létales de 50 et 95% de la population expérimentale ont été déterminées, par la méthode des log-Probit (Finney, 1971). Ces différentes concentrations sont obtenues à la suite de la résolution de l'équation $Y = ax + b$

Y étant le taux de mortalité exprimé en valeur probit dont la fonction correspondante est $Y = f[\log(\text{dose})]$.

VI.2.3. Evaluation de la rémanence des huiles essentielles

La rémanence des huiles essentielles de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum* a été évaluée. Cette évaluation de la persistance de l'HE a été effectuée par la méthode appliquée par Tapondjou *et al.*, (2003). Pour ce faire, pour chacune des deux HE, 6 mL des solutions d'HE étudiées de concentration correspondant à la CL_{95} ont été préparées. Ces solutions ont ensuite été mélangées à 200 g de maïs contenus dans des bocaux de 360 mL. Les bocaux sont laissés ouverts pendant 15 min afin de permettre l'évaporation d'excès d'acétone. Au bout de ces 15 min, 20 g de maïs précédemment imprégnés d'huile essentielle sont prélevés, introduits dans une boîte de pétri où sont ensuite introduits 20 insectes préalablement mis à jeûn pendant 48 h pour des tests insecticides après avoir refermé hermétiquement le bocal. Les mortalités sont relevées après 24 h. Tous les 2 jours après imprégnation du maïs (à partir du jour 0), 20 g de maïs imprégnés d'huile essentielle sont prélevés

et infestés comme précédemment, ceci pendant 2 semaines. Les tests ont été répétés 4 fois. Un témoin ou référence zéro a été effectué avec un bocal contenant du maïs imprégné uniquement d'acétone.

VI.2.4. Formulations insecticides et activités insecticides

Afin d'évaluer l'effet des modifications texturales et structurales des argiles sur l'activité insecticide des poudres après adsorption des huiles essentielles, des formulations insecticides ont été préparées à partir de deux adsorbants. Ces adsorbants sont : la montmorillonite non modifiée (Mont-Na) utilisée comme base et la montmorillonite modifiée au CTMA (Mont-CTMA) ayant présentée les meilleures capacités d'adsorption des composés terpéniques d'une part, un faible relargage des composés terpéniques fixés d'autre part. L'huile essentielle d'*O. gratissimum* ayant présentée la meilleure toxicité vis-à-vis de *S. zeamais* a été choisie comme matière active pour les formulations testée sur le charançon de maïs par ingestion-contact principalement.

L'objectif est de préparer une formulation poudreuse à base d'huiles essentielles et d'argiles naturelles ou modifiées à 10% de matière active. La matière active dans le cas présent est constituée de composés terpéniques contenus dans l'huile essentielle. Pour ce faire, la formulation doit être obtenue suivant le rapport :

$$\frac{m_{HE}}{m_{argile}} = 0,1$$

avec :

m_{HE} : masse d'huile essentielle,

m_{argile} : masse d'argile

Sachant que la masse volumique de l'huile essentielle de *X. aethiopica* est de 1,1 g/cm³ et celle d'*O. gratissimum* de 0,91 g/cm³.

Pour une masse de formulation poudreuse de 10 g, on introduit dans un cristalliseur 10 mL d'acétone auquel on ajoute la quantité appropriée d'huile essentielle d'*O. gratissimum* (1,1 mL) et ensuite 10 g d'argile. Après avoir mélangé pendant environ 5 min, le mélange est placé au bain marie à 30 °C jusqu'à évaporation complète du solvant. Au terme de cette évaporation l'on obtient une poudre aromatisée d'huile essentielle qui est conservée dans des flacons hermétiquement fermés.

VI.2.5. Recherche de la masse efficace

L'étude de la toxicité aiguë a été effectuée sur 5 jours par contact-ingestion selon la méthode Nguemtchouin *et al.*, (2010). Les tests se sont déroulés à température ambiante dans les boîtes en plexiglas de 30 mL. Dans ce test, l'insecte meurt par intoxication alimentaire, par inhalation et contact.

Le but ici est de déterminer la masse de formulation poudreuse pouvant entraîner un taux de mortalité égale à 100%. Dans des boîtes en plexiglas contenant chacune 20 g de maïs, l'on y a ajouté des masses croissantes de formulation poudreuse (0,50 ; 0,75 ; 1,00 ; 1,25 ; 1,50 ; 1,75 ; 2,00 g), et 20 insectes préalablement mis à jeun pendant 48 h. Ensuite ces boîtes ont été recouvertes de tissus de toile maintenus à l'aide d'un fil et après 5 jours, les mortalités ont été relevées. Le même travail a été effectué avec le Malagrain (malathion) qui est un insecticide synthétique homologué au Cameroun. Deux boîtes dont l'une imprégnée

de poudre de montmorillonite non modifiée passée à l'acétone et l'autre sans argile ont servi de contrôle.

VI.2.6. Etude de la stabilité

Il s'agit d'évaluer la durée de l'activité insecticide de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* dans les formulations suivant les conditions de conservation. Pour chaque type d'argile mis en contact avec l'huile essentielle, 40 boîtes en plexiglas reçoivent chacune 1 g de formulation qui sont ensuite séparés en deux lots : dans le premier les boîtes sont fermées et dans le second elles sont semi ouvertes (recouvertes d'une gaze de soie) et conservées à température ambiante.

Le premier jour, 20 g de maïs sont ajoutés dans 8 boîtes contenant des poudres insecticides (4 boîtes fermées et 4 boîtes ouvertes). Le maïs est ensuite infesté de 20 insectes préalablement affamés pendant 48 h. La mortalité est dénombrée après 5 jours. Ces tests sont répétés après 7, 14, 21 et 30 jours.

Au cours de cette étude, la poudre de Malagrain est utilisée comme référence et l'argile exempte d'huile essentielle est utilisée comme référence zéro.

VI.2.7. Etude de la rémanence des formulations poudreuses

Il s'agit ici d'évaluer la durée de l'activité insecticide de l'essence d'*O. gratissimum* dans la formulation poudreuse en relevant les mortalité de *S. zeamais* due à l'ingestion des grains de maïs préalablement saupoudrés et conservés ouverts pendant 1 semaine, 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 16 semaines.

Pour ce faire, 20 g de maïs et une masse de formulation poudreuse (masse définie à partir des résultats issus de la masse efficace) ont été introduits dans

chacune des 30 boîtes en plexiglas de 30 mL. Elles ont ensuite été recouvertes d'un morceau de tissu de toile maintenue à l'aide d'un fil d'attache. Ceci au jour dit 0. Progressivement, des lots de 5 boîtes sont infestés par 20 insectes préalablement affamés pendant 48 h, respectivement aux jours : 1 ; 8 ; 15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 75 et 90 et les mortalités sont observées 5 jours plus tard.

Pendant toutes les évaluations d'effet insecticide, le témoin (contrôle) a été constitué de boîte contenant du maïs saupoudré d'argile exempt d'huile essentielle. Le même travail est effectué avec la poudre synthétique le Malagrain qui a servi de référence.

Les taux de mortalité moyen réel dû à l'huile essentielle elle-même ont été corrigés grâce à la formule d'Abbott (1925), ceci dans le cas où la mortalité dans le témoin a été supérieure à 5%.

$$T_{corr} (\%) = \frac{(T_m - T_b)}{(100 - T_b)}$$

avec :

T_b : taux de mortalité moyen des blancs

T_m : taux moyen de mortalité des boîtes

VI.2.8. L'insecticide synthétique de référence utilisé : Malagrain DP5

Cette formulation poudreuse est composée de 5% de matière active qui est le malathion et de 95% de matière dite inerte. La matière inerte est constituée d'un mélange d'argile : quartz (44%), cristoballite (10%), mica (17%) et kaolin (6,5%)

(Anonyme, 1998). Le malathion ou S-1,2-bis (ethoxycarbonyl) ethyl O,O-dimethyl phosphorodithioate est un organophosphoré qui agit par contact, ingestion et inhalation sur les coléoptères, pucerons, et acariens.

VI.2.9. Analyses statistiques

Afin de déterminer s'il y a une différence statistiquement significative parmi les résultats obtenus pour les tests insecticides, l'analyse de la variance (ANOVA) et le test de khi deux ont été effectués ($P < 0,05$) avec le logiciel Statgraphic plus 5.0. L'analyse de Probit (Finney, 1971) a été conduite pour estimer le jour létal pour 50% et 90% de mortalité, JL_{50} et JL_{90} respectivement par le logiciel de Microsoft Excel (Microsoft Corp.) et XLstat.

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Toxicité des huiles essentielles

Il ressort des résultats issus des tests insecticides d'évaluation de la toxicité que les deux huiles essentielles d'*O. gratissimum* et *X. aethiopica* ont un effet insecticide sur *S. zeamais* (figure 76). L'analyse de variance montre qu'il n'existe aucune différence significative entre les huiles essentielles pour ce qui est du taux de mortalité. Cependant, la concentration de l'huile essentielle a un effet significatif sur le taux de mortalité ($P < 0,05$). Ces résultats confirment ceux obtenus par Ngamo *et al.* (2001) qui ont montré que les HE de *X. aethiopica* et *O. gratissimum* tuent respectivement 97% et 74% de *S. zeamais*. Cependant, le taux de mortalité de *S. zeamais* varie avec la concentration de l'HE. *O. gratissimum* induit environ 45% de mortalité de *S. zeamais* avec une dose d'environ $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (figure 76). Pour la

même dose l'HE de *X. aethiopica* n'entraîne pas encore de mortalité. Cette première observation montre que les deux HE n'ont pas la même toxicité sur *S. zeamais* et traduit de prime abord la forte toxicité de l'HE d'*O. gratissimum*. Par contre, l'HE de *X. aethiopica* ne provoque des mortalités qu'à partir d'une concentration de 60,66 $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-3}$. Par ailleurs, les taux de mortalité issus de *X. aethiopica* sont inférieurs à ceux induits par l'HE d'*O. gratissimum* à la même concentration (à partir de 43% contre 58% de mortalité pour une concentration de 60,6 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement pour les deux HE). Bien plus, 151,6 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ d'HE d'*O. gratissimum* entraîne 100 % de mortalité de *S. zeamais* contrairement à *X. aethiopica* qui n'entraîne le même taux de mortalité qu'à partir de 187 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En effet, il a été montré que la toxicité d'une HE varie en fonction du type de plante (Park *et al.*, 2003), elle peut varier également avec l'espèce de l'insecte, car d'après les travaux de Kouninki *et al.* (2007), les huiles essentielles de *X. aethiopica* et *O. gratissimum* n'ont montré aucun effet sur les adultes de *Tribolium casterneum*. Cette variation de toxicité est liée à la différence de la composition chimique des huiles essentielles (Regnault-Roger, 2002). Le calcul des différentes DL_{50} des huiles et celles de leurs combinaisons ont permis d'explicitier davantage ces observations.

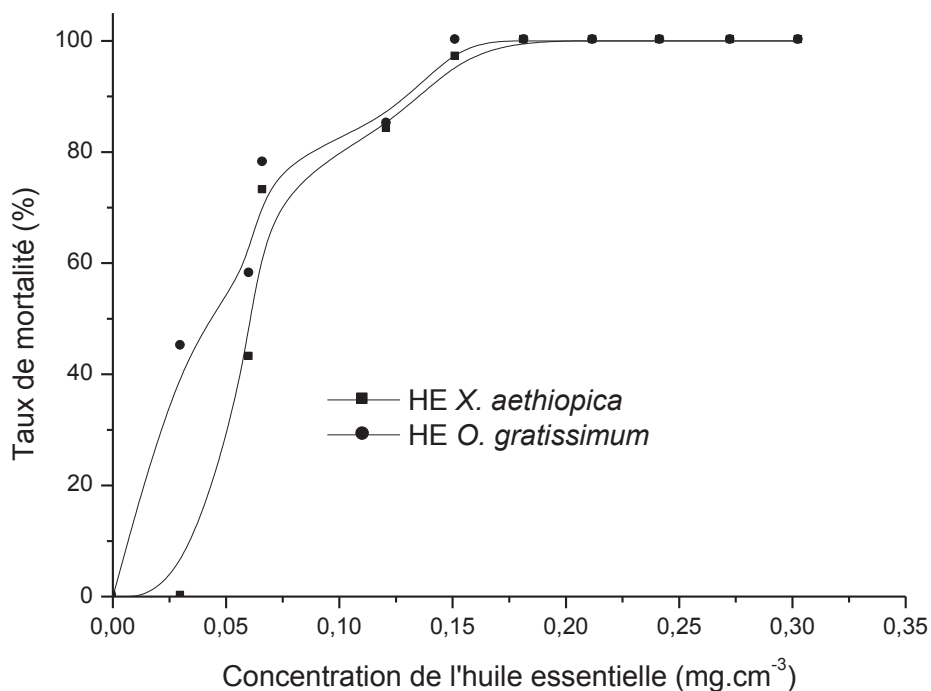


Figure 76 : Toxicité des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum* sur *Sitophilus zeamais*

L'HE d'*O. gratissimum* a montré une DL₅₀ de l'ordre de 53,44 µg.cm⁻³ tandis que l'HE de *X. aethiopica* présente une DL₅₀ de l'ordre de 63,56 µg.cm⁻³ confirmant ainsi la forte toxicité d'*O. gratissimum* sur *S. zeamais*. Une dose d'*O. gratissimum* inférieure à la dose de *X. aethiopioca* entraîne un même taux de mortalité de *S. zeamais* (50%). L'efficacité de l'HE d'*O. gratissimum* serait attribuable principalement au thymol qui constitue environ 53% de cette HE, bien que l'activité insecticide d'une huile essentielle soit un effet combiné de plusieurs composés terpéniques (effet de synergie des composés dans l'activité insecticide) d'après Noudjou, (2007). Cependant Kouninki *et al.*, (2007) ont montré que le β-pinène est le composé le plus

insecticide de *X. aethiopica*. Les équations de droite obtenues ont également permis de déterminer la DL₉₅ des HE utilisées pour la suite du travail, principalement dans l'étude de la stabilité et de la rémanence.

VI.3.2. Rémanence des huiles essentielles

Les résultats du test de rémanence effectués sont représentés sur la figure 77. Il ressort de cette figure que l'HE d'*O. gratissimum* perd assez rapidement son activité insecticide avec le temps malgré le fait qu'elle soit imprégnée sur du maïs au préalable. Au bout de 6 jours après imprégnation du maïs, le taux de mortalité passe de 96 à 65%. A partir du huitième jour, l'HE perd complètement son activité insecticide, ce qui traduit la perte quasi-totale des composés terpéniques responsables du pouvoir insecticide. D'après Odeyemi *et al.* (2008), la perte de l'activité insecticide de l'HE de *Mentha longifolia* après 6 jours sur *S. zeamais*, est due à la perte des composés terpéniques majoritaires contenus dans cette HE. L'activité des HE diminue au cours du temps à cause de la volatilité des composés terpéniques les constituants (Ngamo *et al.*, 2007b). La persistance de l'activité insecticide d'une HE est liée d'une part à sa composition chimique et d'autre part à la sensibilité de l'insecte face aux composés actifs des HE (Obeng-Ofori *et al.*, 1997). Ces résultats obtenus qui révèlent la faible rémanence de l'activité insecticide de l'HE d'*O. gratissimum* sur *S. zeamais* sont en accord avec les résultats obtenus par Kouninki *et al.* (2007) ; Ngamo *et al.* (2007b) respectivement sur la toxicité des pinènes de l'HE de *X. aethiopica* sur *S. zeamais*, et la persistance de l'activité insecticide de quelques HE brutes sur des ravageurs des produits post-récoltes.

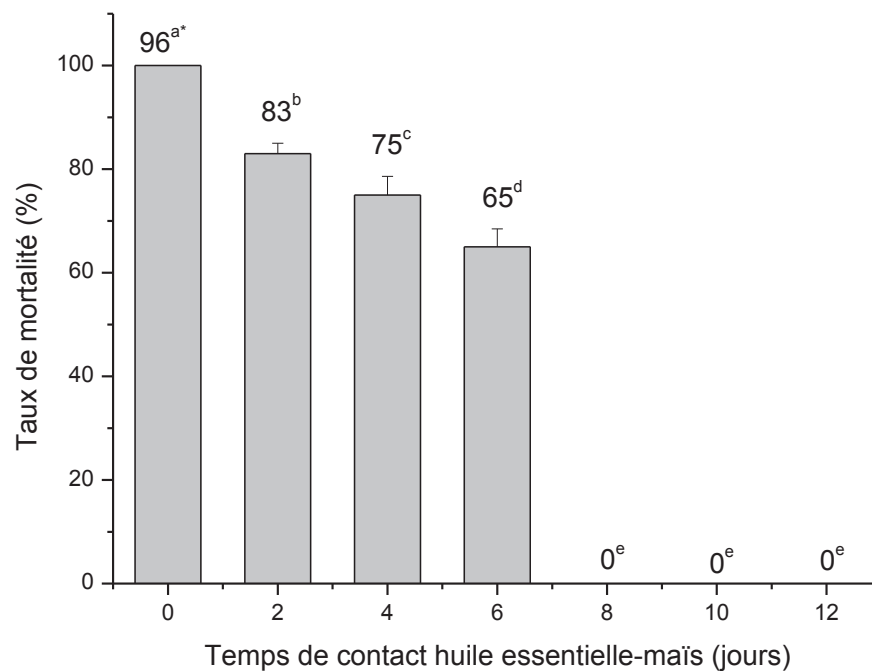


Figure 77 : Rémanence de l'activité insecticide de l'huile essentielle d'*Ocimum gratissimum* sur *Sitophilus zeamais* (*Les moyennes sur les colonnes suivies de la même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de probabilité de $P < 0,05$).

VI.3.3. Recherche de la masse efficace

Les taux de mortalité de *S. zeamais* ont été évalués en fonction de la masse de la formulation poudreuse (figure 78). Ces taux de mortalité varient de façon significative non seulement en fonction de la nature de la formulation ($P < 0,05$) mais également avec la masse de la formulation poudreuse introduite dans le milieu ($P < 0,05$).

Les taux de mortalités résultant de ces expériences varient entre 35 et 100 % pour la formulation à base d'argile-CTMA contre 27 et 100 % pour la formulation à

partir de la montmorillonite non modifiée. De plus, avec 1,5 g de formulation issue de la Mont-CTMA on obtient 100 % de mortalité de *S. zeamais*, tandis que pour un même taux de mortalité de *S. zeamais*, on a besoin de 2 g de formulation à base de montmorillonite brute. Ce qui traduit déjà la forte efficacité de la formulation à base de mont-CTMA face à la formulation à base de Mont-Na.

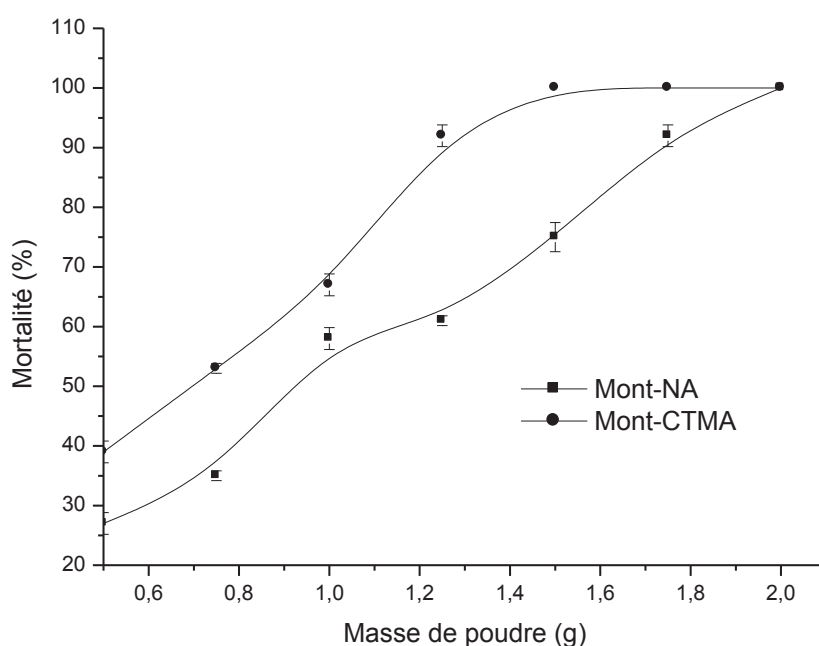


Figure 78 : Effet de la masse de formulation sur la mortalité de *S. zeamais*

La détermination de la masse de chacune des formulations pouvant entraîner la mort de 50 % de la population initiale de *S. zeamais* (ML_{50}) a été effectuée après ajustement des données de mortalité au modèle Probit et après transformation logarithmique des masses. Les équations de droites de régression obtenues sont les suivantes :

$$Y_1 = 3,410X + 5,212 \text{ pour l'échantillon de Mont-Na ;}$$

$Y_2=2,648X+5,468$ pour l'échantillon de Mont-CTMA

Avec Y=valeur probit, X=La masse

L'on obtient $ML_{50}=0,86$ g et $ML_{50}= 0,66$ g respectivement pour Mont-Na et Mont-CTMA, ce qui traduit la forte toxicité de la formulation à base de la montmorillonite au CTMA due à la quantité de composés terpéniques fixée plus élevée pour ces argiles modifiées que pour les argiles non modifiées.

VI.3.4. Stabilité des poudres

L'activité insecticide de l'huile essentielle a été évaluée dans la formulation poudreuse après 1, 7, 15, 21 et 30 jours sur *S. zeamais* en utilisant à chaque fois 1,75 g et 1,25 g de formulation à base de Mont-Na et Mont-CTMA respectivement (figure 79). L'analyse statistique montre que les trois variables que sont la formulation, l'état de la boîte et le nombre de jours influencent de façon significative le taux de mortalité des insectes ($P<0,05$). Le taux de mortalité dû à la formulation poudreuse à base d'huile essentielle d'*O. gratissimum* est supérieur à celui dû au Malagrain au jour 1. La figure 76 montre également que la mortalité de *S. zeamais* due à la formulation poudreuse à base d'huile essentielle d'*O. gratissimum* baisse avec la durée de conservation des différentes poudres insecticides autant dans les boîtes fermées que dans les boîtes semi ouvertes. Ces résultats montrent que bien que les poudres soient conservées dans des boîtes fermées, on a une réduction d'environ 20%, 18% et 19% respectivement pour les échantillons Mont-Na, Mont-CTMA et Malagrain après un temps de conservation de 30 jours ; ceci implique une perte de composés terpéniques préalablement fixés. Cette baisse de l'activité insecticide est plus importante sur les poudres conservées dans les boîtes semi

ouvertes, car dans ces conditions, la Mont-Na perd totalement son activité insecticide, tandis que le taux de mortalité de Mont-CTMA passe de 95 à 35% au bout d'un mois de conservation (figure 79). Nous expliquons ceci par le fait que Mont-Na perd 20% et la totalité de son activité insecticide lorsqu'elle est conservée respectivement dans les boîtes fermées et semi ouvertes. Par contre, Mont-CTMA aromatisée ne perd que 18 et 60% de son pouvoir insecticide dans les mêmes conditions de conservation après 30 jours également. Cette mortalité de *S. zeamais* observée dans les boîtes contenant la formulation poudreuse à base d'huile essentielle d'*O. gratissimum* serait due aux concentrations de monoterpènes, qui sont présents dans cette huile essentielle et qui sont reconnus pour leur effet insecticide (Jirovertz *et al.*, 2000 ; Regnault-Roger 2002).

La mesure du temps nécessaire pour tuer 50% et 90% de la population initiale a été déterminée. Il ressort de l'ajustement des données de mortalité de *S. zeamais* (tableau 19) dues aux différentes poudres conservées dans les boîtes ouvertes au modèle Probit que la formulation à base d'huile essentielle d'*O. gratissimum* et de Mont-Na conservée dans les boîtes semi ouvertes perd 50% de son activité au bout de 7 jours et 3 h, tandis que cette huile essentielle fixée sur la même argile modifiée au CTMA perd la même quantité de son activité au bout de 16 jours et 8 h environ, alors que la poudre de malagrain perd 50% de son activité insecticide au bout de 18 jours. Ceci serait dû à une meilleure stabilité du Malathion qui est la matière active contenue dans le malagrain. Cependant, les mêmes formulations conservées dans les mêmes conditions entraînent 90% de mortalité (donc ont perdues 10% de leur pouvoir insecticide) au bout 3 jours et 15 h ; 4 jours et 8 h respectivement pour les formulations à base de Mont-Na et Mont-CTMA.

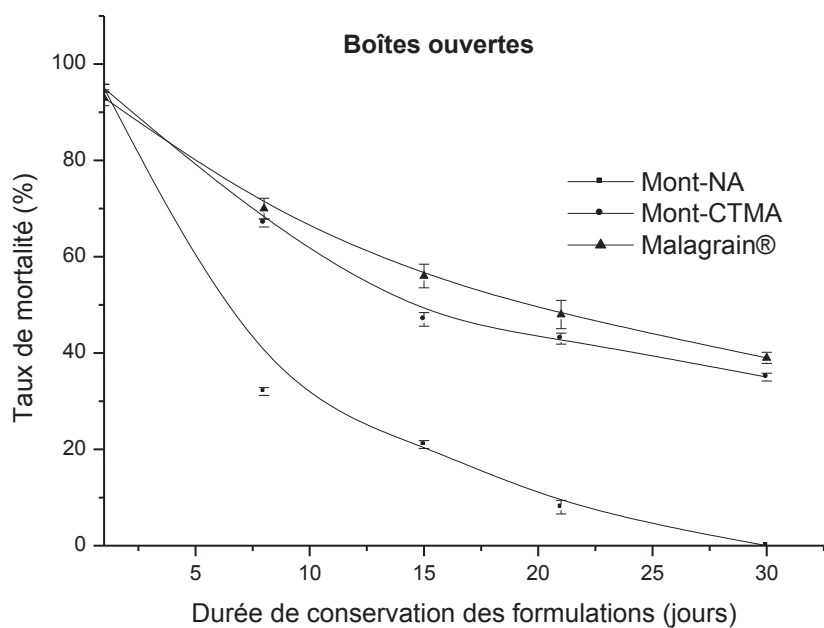
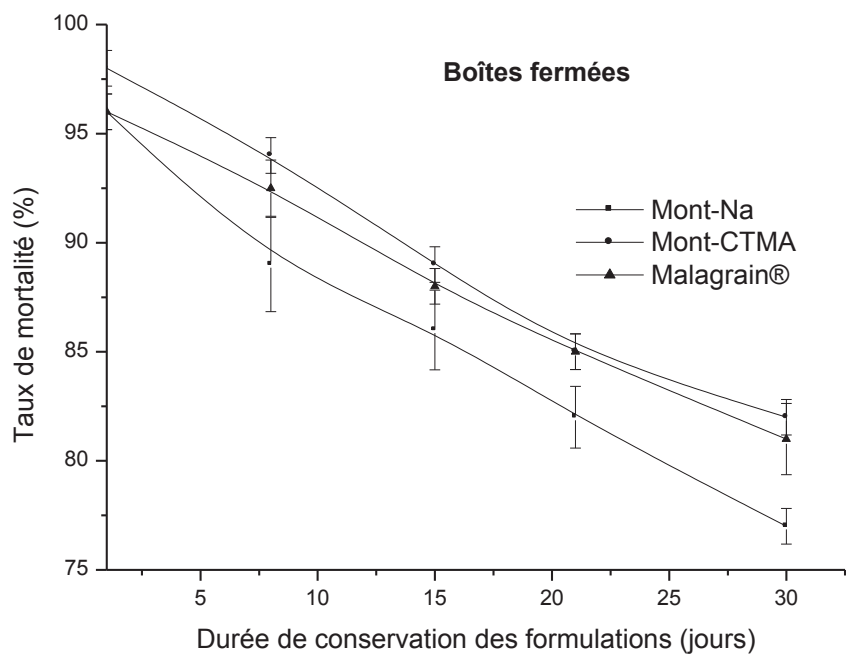


Figure 79 : Evaluation de la stabilité de l'activité insecticide des échantillons Mont-Na et Mont-CTMA dans les boîtes fermées et ouvertes.

Tableau 20 : JL₅₀ et JL₉₀ des formulations à base des poudres de Mont-Na, Mont-CTMA et Malagrain®

Formulation	JL ₅₀	JL ₉₀	Pente	Constante	χ^2	dl
Mont-Na	4,751	1,63	-2,76±0,23	6,86±0,26	12,55	18
Boite Ouvverte	Mont-CTMA	13,80	-1,47±0,06	6,74±0,07	7,33	18
	Malagrain	18,00	-1,24±0,06	6,56±0,05	7,00	18
Mont-Na	519,25	6,00	-0,66±0,04	6,79±0,04	6,08	18
Boite Fermée	Mont-CTMA	508,87	-0,79±0,05	7,14±0,05	6,23	18
	Malagrain	1445,42	8,59	-0,57±0,05	6,81±0,05	5,99

JL : jour létal

VI.3.4. Rémanence des poudres insecticides

La rémanence d'un insecticide est la durée du degré d'activité insecticide des produits de ce produit après application (Sékou Moussa *et al.*, 2001 ; Isman, 2000). La figure 80 présente la variation du taux de mortalité en fonction du temps. L'analyse statistique montre que la formulation et le temps influencent de façon significative le taux de mortalité des insectes ($P < 0,05$). On note une diminution du taux de mortalité de *S. zeamais* au cours du temps, traduisant une baisse de l'activité insecticide des formulations poudreuses préalablement saupoudrées sur du maïs. Cette activité insecticide dans les formulations décroît dans l'ordre : Malagrain>Mont-CTMA>Mont-Na. Cette décroissance est plus rapide dans la formulation obtenue à base de Mont-Na-HE, car au bout de 37 jours, elle n'entraîne presque plus de mortalité de *S.*

zeamais ; ce qui indique une perte de la quasi-totalité des composés terpéniques responsables du pouvoir insecticide. Tandis que les formulations de Malagrain et Mont-CTMA-HE causent la mortalité de *S. zeamais* même au delà de 60 jours après saupoudrage sur le maïs, où on obtient encore environ 75% et 34% de mortalité de *S. zeamais* au bout de 75 jours respectivement pour les deux formulations.

La baisse de l'activité insecticide observée au cours de cette étude de rémanence est similaire à celle issue de la stabilité des poudres. Cependant, les résultats obtenus montrent qu'après saupoudrage au préalable du maïs par les formulations (effet rémanent), on obtient une conservation plus longue de l'activité insecticide par les formulations autant pour la poudre commerciale (Malagrain) que pour les formulations à base d'huile essentielle. En effet, au bout de 30 jours, comme le montre la figure 80, le malagrain et la Mont-CTMA préalablement saupoudrés sur du maïs causent encore respectivement 96% et 73% de mortalité de *S. zeamais* ; tandis que les mêmes poudres conservées simplement dans les bocaux et mises en contact avec du maïs au moment de l'infestation ne causent que 39 et 35% respectivement à la même durée de conservation (figure 80). On obtient donc une conservation d'environ 40% de l'activité insecticide en saupoudrant les formulations sur du maïs avant conservation.

Les résultats de la rémanence se rapprochent de ceux de l'étude de la stabilité des propriétés insecticides des formulations, plus précisément de ceux issus des formulations conservées dans les boîtes fermées. Ils montrent tous une perte moins rapide de leur activité insecticide. Ceci amène à penser que lorsque la formulation poudreuse est mise en contact avec du maïs, une fraction d'huile essentielle (composés terpéniques) relarguée par l'argile imprègnerait le maïs et s'y fixerait ; ou

encore serait adsorbée sur le maïs. Ainsi, la volatilisation des composés terpéniques préalablement fixés sur les argiles ne serait pas complète comme tel est le cas lorsque la poudre est conservée seule après une quelconque ouverture.

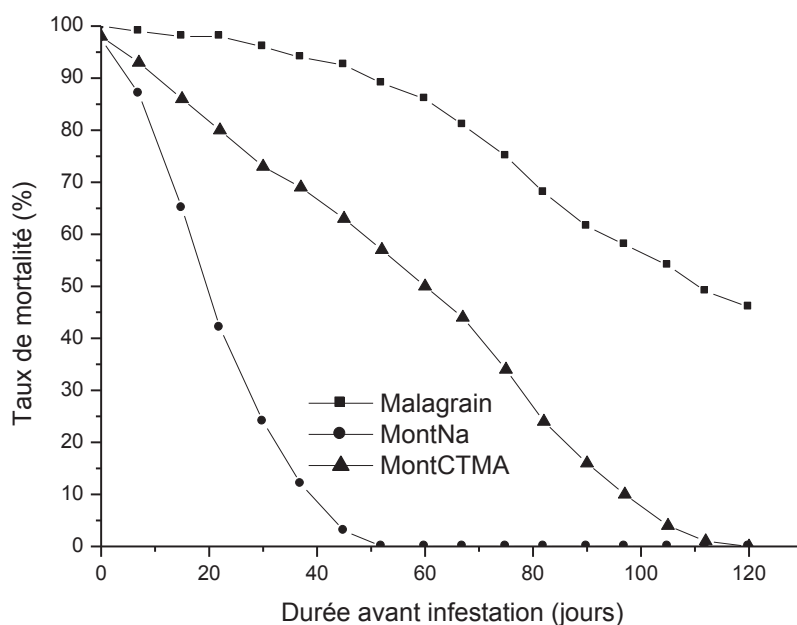


Figure 80 : Rémanence des formulations insecticides par rapport à une formulation industrielle.

La propriété de forte volatilité reconnue à l'égard des composés terpéniques constituants principaux des huiles essentielles, (Regnault-Roger, 2002) est bien confirmée par les résultats issus des formulations à base de Mont-Na-HE et la perte rapide de leurs effets insecticides. Les formulations à base de Mont-CTMA-HE par contre ont montrées une persistance de l'effet insecticide. Ceci serait due, d'une part à la quantité plus importante d'HE fixée au départ par le matériau adsorbant (Mont-CTMA), et d'autre part à la faible vitesse de relargage de l'échantillon Mont-CTMA

conséquence des liaisons hydrogènes établies entre adsorbant et les groupements – OH du thymol composé majoritaire de l'HE d'*O. gratissimum* et ou entre l'hétéroatome de la molécule de CTMA intercalée entre les feuillets d'argile et les monoterpènes hydrocarbonés tels que le p-cymène, le limonène, l' α -pinène reconnus pour leur effet insecticide autant individuel, que par effet de synergie (Prates *et al.*, 1998 ; Tapondjou *et al.*, 2002, Kouninki *et al.*, 2007).

Conclusion partielle

La recherche de l'efficacité des poudres insecticides à base d'huiles essentielles et d'argiles a montré que globalement, l'effet insecticide diminue considérablement avec le temps. Ainsi, la toxicité des HE, *O.gratissimum* s'est avérée plus efficace que *X. aethiopica*, car elle a présenté une DL_{50} de $53,44 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ contre une DL_{50} $63,56 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'HE de *X. aethiopica*. De l'analyse de la rémanence de l'HE d'*O. gratissimum*, il ressort que huit jours après imprégnation sur du maïs, cette HE perd la quasi-totalité de son activité insecticide. Cependant, cet effet de persistance de l'HE d'*O. gratissimum* passe à 45 jours et à 107 jours respectivement après fixation sur la montmorillonite sodique (Mont-Na) et la montmorillonite traitée au céthyl triméthyl ammonium (Mont-CTMA). Compte tenu des études de rémanence et si nous fixons à 60% le seuil de mortalité de *S. zeamais*, il sera nécessaire de répéter le traitement de saupoudrage des grains de maïs, tous les 15 jours avec la formulation à base d'huile essentielle d'*O. gratissimum* et de la montmorillonite homosodique, alors qu'un traitement tous les 45 jours sera suffisant avec la même formulation préparée à partir de l'argile traitée par le céthyl triméthyl ammonium.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif de modifier la structure et la texture des argiles afin d'améliorer la stabilité de poudres insecticides obtenus par adsorption des huiles essentielles sur ces supports. Deux argiles de types différents et les huiles essentielles de *X. aethiopica* et d'*O. gratissimum* ont été mises en œuvre.

Le thymol est le composé terpénique majoritaire de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* (53,9%) suivi du γ -terpinène (17,8%). L'huile essentielle de *X. aethiopica* par contre présente une forte teneur en mélange de sabinène et β -pinène.

L'argile de la région de Wak qui est essentiellement de type 1 : 1 (kaolinite) a une faible surface spécifique et une faible capacité d'échange cationique. Les traitements de cette argile à l'acide sulfurique, la soude, aux polycations d' Al^{3+} ou Fe^{3+} , ou aux cations organiques n'entraînent pratiquement pas de modifications de sa structure et de sa texture. On observe cependant une modification de ses propriétés superficielles. Ces traitements par contre induisent une modification profonde de la structure et de la texture de l'argile de la région de Maroua, qui est une argile de type 2 :1 (montmorillonite). On observe une augmentation de 20% de la surface de l'argile de Maroua après traitement acide, une diminution de 50% de cette surface après traitement à la soude alors que les polycations métalliques quant à eux provoquent une augmentation de la surface spécifique de près de 100% ; les cations d'alkylammoniums induisent exactement le contraire, c'est-à-dire ramènent la surface spécifique à presque zéro. L'augmentation de la surface spécifique au cours du traitement acide est attribuée au lessivage des cations échangeables d'une part et d'autre part à la destruction partielle de la structure de base des montmorillonites

avec formation de la silice. Dans le cas du traitement aux polycations métalliques, l'augmentation de la surface spécifique est attribuée à la formation de pont entre les feuillets de l'argile d'où une modification de la structure et de la texture.

L'adsorption de composés terpéniques par les argiles brutes ou modifiées est conforme à une cinétique de pseudo-second ordre. L'adsorption se ferait alors en deux étapes : la première correspondant à la diffusion des molécules à la surface des argiles, suivie de la seconde étape qui serait l'interaction argile-adsorbats. La capacité de fixation des composés terpéniques augmente dans l'ordre suivant : argile-NaOH, argile- brute, argile- H₂SO₄, argile-polycations métalliques, argile-alkylammoniums. La forte capacité d'adsorption des composés terpéniques par les argiles modifiées aux cations organiques, ceci malgré leur très faible surface spécifique, est attribuée à l'interaction spécifique entre les groupements d'alkylammoniums à la surface des argiles et des composés terpéniques. Dans le cas des argiles-acides et des argiles-polycations métalliques, cette forte capacité d'adsorption est attribuée à l'interaction avec les groupements OH de la surface et à la rétention des composés terpéniques dans les pores (effet tamis moléculaire).

En terme d'activité insecticide, l'huile essentielle d'*O. gratissimum* s'est avérée plus toxique que l'HE de *X. aethiopica* qui a montré une DL₅₀ de l'ordre de 53 µg.cm⁻³ contre une 61 µg.cm⁻³ pour l'HE de *X. aethiopica*. L'HE la plus toxique a été utilisée pour les formulations insecticides ; De façon générale, l'argile de type montmorillonite présente le plus fort pouvoir insecticide. En outre, les formulations réalisées à partir des différentes montmorillonites ont permis préparer un insecticide plus efficace qu'à partir des argiles brutes (Mont-Na). La formulation à base de Mont-Na perd pratiquement la totalité de son activité insecticide au bout d'un mois de conservation

des poudres dans des boîtes semi ouvertes ; contrairement à la formulation obtenue par modifications par les ions céthyl triméthyl ammonium (Mont-CTMA) qui n'en perd qu'environ 60% dans les mêmes conditions. De plus, la formulation Mont-Na perd 50% de son activité insecticide au bout de 6 jours et 21 h, tandis que Mont-CTMA perd la même quantité seulement après 16 jours 3 h lorsqu'elle est conservée dans des boîtes ouvertes. En saupoudrant le maïs par la formulation insecticide avant conservation, la persistance de l'activité insecticide est nettement prolongée. L'effet insecticide persiste alors pendant 107 jours pour les formulations à base de Mont-CTMA.

Suite aux résultats obtenus au tout au long de ce travail, il ressort que les modifications texturales et structurales apportées aux argiles ont permis d'aboutir à une amélioration de la capacité d'adsorption de ces matériaux faces aux composés terpéniques et donc à une meilleure activité insecticides des formulations. La rémanence de l'effet insecticide des huiles essentielles, est ainsi passée de 8 jours pour l'huile essentielle brute d'*O. gratissimum* à 45 jours lorsqu'elle est fixée sur une montmorillonite non modifiée et à 107 jours sur la même montmorillonite modifiée au cethyl triméthyle ammonium.

Toutefois, l'objectif principal de ce travail étant de trouver une alternative aux insecticides synthétiques constitué uniquement de composés naturels et donc biodégradables, il serait intéressant de :

- Tester d'autres types de modification d'argiles.
- Evaluer l'effet des surfactants naturels ou encore des bio surfactants sur les modifications texturales et structurales des argiles.
- Faire une étude de l'enrobage des formulations insecticides.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbott W.S. (1925).** A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology*, **18** : 265-267.
- Agouké & Bell A. (1994).** Les règles de l'art : Protection intégrée des denrées stockées combinant le fractionnement des récoltes et l'application d'insecticides. GTZ, Eschborn, Allemagne, 6 p.
- Aguiyi J.C., Obi C.I., Gang S.S. & Igweh A.C. (2000).** Hypoglycemic activity of *Ocimum gratissimum* in rats. *Fitoterapia*, **71** (4) : 444-446.
- Ahmad A.L., Chan C.Y., Abd Shukor & Mashitah M.D. (2009).** Adsorption Kinetic and thermodynamics of β -carotene on silicate-based adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, **148** : 378-384.
- Ajiwe E.I.V., Okeke A.C., Ogbuagu O.J., Ojukwu U. & Onwukeme I.V. (1998).** Characterisation and applications of oils extracted from *Canarium schweinfurtii*, *Vitex doniana* and *Xylopiya aethiopica* fruits/seeds. *Bioresource Technology*, **64** : 249-252.
- Amvam Zollo P.H., Biyiti L., Tchoumboungang F., Menut C., Lamaty G. & Bouchet P. (1998).** Aromatic plants of tropical central Africa. Part XXXII. Chemical composition and antifungal activity of thirteen essential oils from Aromatic plants of Cameroon. *Flavour and Fragrance Journal*, **13**: 107-114.
- Andriantsiferana M.H., Mananjarasoa E., Rakotovao M., & Ramanoelina A.R.P. (1998).** Composition and antimicrobial activity of leaf oil *Pittosporum senecia* var. *Coursii* Cufodontis. *Journal of Essential Oil Research*, **10**: 459-462.

- Arnaud L., Gage M.J.G. & Haubruge E. (2001).** The dynamic of second and third male fertilization precedence in *Tribolium casterneum*. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, **99** : 55-64.
- Asekun O.T. & Adeniyi B.A. (2004).** Antimicrobial and cytotoxic activities of the fruit essential oil of *Xylopiya aethiopica* from Nigeria. *Fitoterapia*, **75** (3-4) : 368-370.
- Awuah R.T. & Ellis W.O. (2002).** Effects of some groundnut packaging methods and protection with *Ocimum* and *Syzygium* powders on kernel infection by fungi. *Mycopathologia*, **154** (1) : 26-36.
- Ayedoun A.M., Adeoti B.S., Sossou P.V. & Leclerq P.A. (1996).** Influence of fruit conservation methods on the essential oil composition of *Xylopiya aethiopica* (Dunal) A. Richard from Benin. *Flavour and Fragrance Journal*, **11** (4) : 245-250.
- Aziba P.I., Bass D. & Elegbe Y. (1999).** Pharmacological investigation of *Ocimum gratissimum* in rodents. *Phytotherapy Research*, **13** (5) : 427-429.
- Baba Moussa F., Koumaglo K., Ayedoun A.K., Moudachirou M. & Bouchet P. (1997).** Activité antifongique d'huiles essentielles extraites de différentes plantes du Bénin et du Togo. *Cryptogamie-Mycologie*, **18** (2) : 165-168.
- Baccar A., Batis N. & Ghorbel A. (2005).** Effets des paramètres et du protocole de préparation sur les propriétés structurales et texturales des argiles intercalées au fer (III). *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, **7** : 173-186.
- Banthorpe D.V. (1994).** Terpenoids. In Mann J., Davidson R.S., Hobbs J., Banthorpe D., Harborne J. *Natural Products: Their chemistry and biological significance. Longman Scientific and Technical, England*, pp 289-359.

- Barrett E.P., Joyner L.G. & Halenda P.P.J. (1951).** The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*. 73 : 373.
- Bartram S., Jux A., Gleixner G., Boland W. (2006).** Dynamic pathway allocation in early terpenoid biosynthesis of stress-induced lima bean leaves. *Phytochemistry*. 67 : 1661-1672
- Bekele A.J., Obeng-Ofori D. & Hassanali A. (1996).** Evaluation of *Ocimum suave* (Willd) as a source of repellents, toxicants and protectants in storage against three stored product insects. *International Journal of Pest Management*, 42 (2) : 139-142.
- Bell A., (1994).** Emploi des substances végétales comme produits de protection des stocks contre le grand capucin du grain (*Prostephanus truncatus*) et autres ravageurs. GTZ, Eschborn, Allemagne.
- Bell A., Mück O. & Schneider H. (1998).** La protection intégrée des denrées stockées est une affaire rentable, GTZ, Eschborn, Germany, 42 p.
- Bergaya F. & Lagaly G. (2001).** Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19 : 1-3
- Bergaya F., Theng B.K.G. & Lagaly G., (2006).** Developments in Clay Science, Volume 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier. pp. 583-621.
- Bernard T., Perineau F., Bravo R., Delmas M. & Gaset A. (1988).** Extraction des huiles essentielles: chimie et technologie. *Informations Chimie*, 298 : 179-184.
- Binh T. H., Daryl C. J., Bhesh R. B. (2011).** Release kinetics of ethylene gas from ethylene- α - cyclodextrin inclusion complexes. *Journal of Food Chemistry*, 129: 259-266.

- Birkett M.A., Campbell C.A.M., Chamberlain K., Guerrieri E., Hick A.J., Martin J. L., Matthes M., Napier J.A., Pettersson J., Pickett J.A., Poppy G.M., Pow E.M., Pye B.J., Smart L.E., Wadhams G.H., Wadhams L.J. & Woodcock C.M. (2000).** New roles for cis-jasmone as an insect semiochemical and in plant defense. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **97** (16) : 9329-9334.
- Boakye Y., Fiagbe N.I.Y. & Ayim J.S.K. (1977).** Antimicrobial properties of some West African medicinal plants IV- Antimicrobial activity of Xylopic Acid and other constituents of the fruits of *Xylopic aethiopicum* (*Annonaceae*). *Llyodia*, **40** (6): 543-545.
- Boelens M.H., Valverde F., Sequeiros L. & Jimenez R. (1990).** Ten years of hydrodistillation of oils. *Perfumer and Flavorist*, **15** : 11-14.
- Bonnemain J.L. & Chollet J.F. (2003).** Biologie et pathologie végétales / Vegetal biology and pathology. L'arsenal phytosanitaire face aux ennemis des plantes. Considérations générales. *C. R. Biologies*, **326** : 1-7.
- Bottero J.Y., Khatib, K., Thomas, F., Jucker, K., Bersillon, J.L. & Mallevalle, J. (1994).** Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays in the presence of background organics. *Water Research*, **28** : 483-490.
- Bouchet A. & Sammartino S., (2002).** Caractérisation minéralogique de 6 échantillons de minéraux du commerce. Rapport d'analyse ERM 02-173 AB 273.
- Bouras O. (2003).** Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 162 p.

- Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M. & Khalaf H. (2007).** Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Journal of Applied Clay Science*, **37** : 240-250.
- Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C. & Baudu, M. (2002).** Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental Technology*, **23** : 405-411.
- Bouwmeester H.J., Verstappen F.W.A., Aharoni A. Lücker J. & Jongsma M.A. (2003).** Exploring multi-trophic plant-herbivore interactions for new crop protection methods. *Proceedings of the International Congress Crop Science & Technology 2003, 10-12 November 2003, Glasgow, Scotland*, **2** : 1123-1134.
- Boyom F.F., Nguouana V., Amvam Zollo P.H., Menut C., Bessiere J.M., Gut J. & Rosenthal P.J. (2003).** Composition and anti-plasmodial activities of essential oils from some Cameroonian medicinal plants. *Phytochemistry*, **64** : 1269-1275.
- Brindley G.W. (1996).** Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals*, **14**: 27.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming D.M. & Teller, E. (1940).** On the theory of the van der Waals adsorption on gases. *Journal of the American Chemical Society*, **62** : 1723-1732.
- Brunauer S., Emmett P.H. & Teller E. (1938).** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60** : 308-319.
- Caillère S., Hénin S. & Rautureau M., (1982).** Minéralogie des Argiles. Tomes 1 et 2, Paris, Masson, 184.

- Casas L., Mantell C., Rodríguez M. M., Torres A., Macías F.A. & Martínez D.L.O.E. (2007).** Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Helianthus annuus* L. *Journal of Supercritical Fluids*, **41** : 43-49.
- Charles D.J., Simon J.E. & Palevitch D. (1993).** Changes in essential oil content and composition with leaf development in *Ocimum gratissimum* L. International symposium on medicinal and aromatic plants, Tiberias on the Sea of Galilee, Israel, Ed, Putievsky E. 22-25 March 1993. *Acta Horticulturae*, **344** : 421-427.
- Chavaria F. & Paul D.R., (2006).** Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: effect of organoclay structure. *Polymer*, **47** (22) : 7760-7773.
- Choi S., Lee K.M. & Han C.D. (2004).** Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites, *Macromolecules*, **37** (20) : 7649.
- Cimanga K., Apers S., Bruyne D.T., Miert V.S., Hermans N., Totté J., Pieters L., Vlietinck A.J., Kambu K. & Tona L. (2002).** Chemical composition and antifungal activity of essential oil of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. *Journal of Essential Oil Research*, **14** : 382-387.
- Cortez D.A.G., Cortez L.E.R., Pessini G.L., Doro D.L. & Nakamura C.V. (1998).** Analysis of essential oil of alfavaca *Ocimum gratissimum* L. (Labiatae). *Orquivos de Ciencias da Saude da UNIPAR*, **2** (2) : 125-127.

- Dal B.G., Padin S., Lopez lastra C. & Fabrizio M. (2001).** Laboratory evaluation of Chemical-biological control of the rice weevil (*Sitophilus oryzae* L.) in stored grains. *Journal of Stored Products Research*, **37** : 77-84.
- Danho M. (2003).** La stratégie du charançon du maïs, *Sitophilus zeamais* Motschulski (Coléoptère *curculionidae*). Thèse de Doctorat, Faculté universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique, 179 p.
- Dauguet S., Lacoste F., Ticot B., Loison J.P., Evrard J., Bouchtane B. & Soulet B. (2006).** La filière oléagineuse se mobilise autour de la problématique des résidus d'insecticides. Qualité et sécurité sanitaire des aliments. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **13** (6) : 373-377.
- Deguerry F., Pastore L., Wu S., Clark A., Chappell J. & Schalk M. (2006).** The diverse sesquiterpene profile of patchouli, *Pogostemon cablin*, is correlated with a limited number of sesquiterpene synthases. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **454** : 123-136.
- Delobel A. & Tran M. (1993).** Coléoptères des denrées entreposées dans les régions chaudes. Edition ORSTOM/CTA, faune tropicale XXXII, ORSTOM/CTA Ed, Paris. 424 p.
- Deniau I, (2002).** Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 207 p.
- Desphande R.S. & Tipnis H.P. (1977).** Insecticidal activity of *Ocimum basilicum* L. *Pesticides*, **11**(1) : 1-12.
- Douka C. (2002).** Activité insecticide des huiles essentielles d'*Ocimum gratissimum* L. (Lamiaceae) et de *Xylopia aethiopica* Dunal (Annonaceae) sur le

développement larvaire de *Tribolium castaneum* Herbst dans la farine du *Sorghum bicolor*. Mémoire de Maîtrise, Université de Ngaoundéré, Cameroun. 70 p.

Dubey K.N., Tiwari N.T., Mandin D., Andriamboavonjy H. & Chaumont J.P.

(2000). Antifungal properties of *Ocimum gratissimum* essential oil (ethyl cinnamate chemotype). *Fitoterapia*, **71** : 567-569.

Dubus I. (1997). La rétention du phosphore dans *les sols*: principes d'étude. modélisation. Mécanismes et compartiments du sol impliqués. *Ed ORSTOM*. 76 p.

Edemeka D.B.U. & Ogwu A.S. (2000). Blood coagulation activities of leaf extracts of

Ocimum gratissimum plant in man. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants*, **7** (4) : 9-14.

Eisenreich W., Rohdich F., Bacher A. (2001). Deoxyxylulose phosphate pathway to terpenoids. *Trends in Plant Science*, **6** (2) :78-84.

El Hattab M., Culioli G., Piovetti L., Chitour S.E. & Valls R. (2007). Comparison of various extraction methods for identification and determination of volatile metabolites from the brown alga *Dictyopteris membranacea*. *Journal of Chromatography*, **1143** : 1-7.

Elliot M. & Janes N.F. (1979). Synthetic pyrethroids-a new class of insecticides. *Chemical Society Review*, **7** : 473-505.

Elliot M., Farnham A.W., Janes N.F., Needham P.H., Pulman D.A. & Stevenson J.H. (1973). NRDC 143 a more stable pyrethroid. *Proc. 7th Brit. Insect. & fung. Conf. Brighton*, 701-721.

- Eslinger E. & Peaver D. (1988).** Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. *Society Economic paleontologists and mineralogists*, Tulsa, USA.
- Faisandier K. (1997).** Analyse multi échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X, Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 179 p.
- FAO (2001).** Deuxième forum mondial FAO/OMS des responsables de la sécurité sanitaire des aliments. *Bangkok (Thaïlande)*, 12-14 octobre 2004.
- Farr S.L, Cooper G.S., Cai J., Savitz D.A & Sandler D.P. (2004).** Pesticide use and menstrual cycle characteristics among premenopausal women in the agricultural health study. *American Journal of Epidemiology*, **160**: 1194-1204.
- Finney D.J. (1971).** Probit analysis. (3rd Edition). Cambridge University press. 333 p.
- Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R. & Campbell K. (2005).** Morphology and properties of thermoplastic polyurethane composites incorporating hydrophobic layered silicates. *Journal of Applied Polymer Sciences*, **97** (1) : 300-309.
- Fornes T.D., Yoon P.J. & Paul D.R. (2003).** Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, **44** (24) : 7545-7556.
- Fowler D.J., Hamilton J.T.G., Humphrey A.J., O'Hagan D. (1999).** Plant terpene biosynthesis. The biosynthesis of linalool acetate in *Mentha citrata*. *Tetrahedron Letters*, **40** : 3803-3806.

- Franchomme P. & Penoel D. (1990).** Matière médicale aromatique fondamentale. Et L'aromathérapie exactement : Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles. Livre quatrième. Ed. R.Jollois. Limoges, 317-406.
- Francis F., Haubruge E. & Gaspar C., (1998).** Les pucerons sont-ils résistants aux insecticides en Belgique. *Parasitica*, **54** (4) : 151-161.
- Ganou L. (1993).** Contribution a l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielle. Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 273 p.
- Garry R.P., Chalchat J.C., Menut C., Lamaty G., Malhuret R. & Chopineau J. (1997).** Correlation between chemical composition and antimicrobial activity. IV. Activity of some African essential oils. *Journal of Essential Oil Research*, **9** : 67-75.
- Gershenson J. & Dudareva N. (2007).** The function of terpene natural products in the natural world. *Nature Chemical Biology*, **3** (7) : 408-414.
- Gherardi B. (1998).** Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 200 p.
- Ghosh D. & Krishma G.B. (2002).** Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay Science*, **20** : 295-300.
- Giles C.H., MacEwan S.N., Nakhwa S.N. & Smith D. (1960).** Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area solids. *Journal of Chemical Society*, 3973-3993.

- Glaeser R., (1953).** Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI, France.
- Glitho L.A., Ketoh K.G., Nuto P.Y., Amevoin S.K. & Huignard J. (2008).** Approches non toxiques et non polluantes pour le contrôle des populations d'insectes nuisibles en Afrique du Centre et de l'Ouest. 207-217. In *Regnault-Roger C. Philogène B.JR. et Vincent C. (éds). Biopesticide d'origine Végétale jme édition.* Lavoisier, Tec & Doc, Paris, 550 p.
- Golob P., Moss C., Dales M., Fidgen A., Evans J. & Gudrups I. (1999).** The use of spices and medicinals as bioactive protectants for grains. *FAO Agricultural Services Bulletin*, 137.
- Gomes P.B., Mata V. G. & Rodrigues A.E. (2007).** Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, 41 : 50-60.
- Goudoum A. (2010).** Impact des huiles essentielles sur le potentiel technologique et nutritionnel des grains et farine de maïs au cours du stockage. Thèse de Doctorat, ENSAI, Université de Ngaoundéré, Cameroun, 180 p.
- Grayer R.J., Kite G.C., Abou-Zaid M. & Archer L.J. (2000).** The application at atmospheric pressure chemical ionisation liquid chromatography-mass spectrometry in the chemotaxonomic study of flavonoids: characterisation of flavonoids from *Ocimum gratissimum* var. *Gratissimum*. *Phytochemical Analysis*, 11(4) : 257-267.
- Greathead D.J. (1992).** Natural enemies of tropical locust and grasshoppers: their impact and potential as biological control agents. In: *Lomer, C J, Prior, C. (éds.), biological Control of Locusts and Grasshoppers.* CAB International, UK, 105-121.

- Gridi-Bennadji F. (2007).** Matériaux de mullite à microstructure organisée composé d'assemblage muscovite-kaolinite. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France. 181 p.
- Grodnitzky J.A. & Coats J.R. (2002).** QSAR evaluation of monoterpenoids insecticidal activity. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **50** : 4576–4580.
- Gupta S.C. (1996).** Variation in herbage yield, oil yield and major component of various *Ocimum* species/varieties (chemotypes) harvested at different stages of maturity. *Journal of Essential Oil Research*, **8** : 275-279.
- Gwinner J., Hamisch R. & Muck O. (1996).** Manuel sur la manutention et la conservation des grains après récolte, GTZ, Eschborn, 368 p.
- Hackett E., Manias E. & Giannelis E.P. (1998).** Molecular dynamics simulations of originally modified layered. *Journal of Chemical Physics*, **108** (17) : 7410- 7415.
- Hailong P., Hua X., Jinhua L., Mingyong X., Yuzhen L., Chunqing B. & Lingxin C. (2010).** Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol. *Journal of Food Chemistry*, **121**: 23-28.
- Hameed B.H. (2007).** Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, **307** : 45-52.
- Harrigan G.G., Bolzani V.D.S., Gunatilaka L.A.A. & Kingston I.G.D. (1994).** Kaurane and trachylobane diterpenes from *Xylopi aethiopica*. *Phytochemistry*, **36** (1): 109-113.
- Hasan M.C., Healey M.T. & Waterman G.P. (1982).** Kolavane and kaurane diterpenes from the stem bark of *Xylopi aethiopica*. *Phytochemistry*, **21** (6) : 1365-1368.

- Haubruge E., Amichot M., Cuany A., Berge J. P. & Arnaud L. (2002).** Purification and characterization of a carboxylesterase involved in malathion-specific resistance from *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae). *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, **32** : 1118-1190.
- Hecht S., Amslinger S., Jauch J., Kis K., Trentinaglia V., Adam P., Eisenreich W., Bachera A., Rohdich F. (2002).** Studies on the non-mevalonate isoprenoid biosynthetic pathway. Simple methods for preparation of isotope-labeled (*E*)-1-hydroxy-2-methylbut-2-enyl 4-diphosphate. *Tetrahedron Letters*. **43** : 8929-8933.
- Helbig J. (1995).** Ecologie de *Prostephanus truncatus* au Togo examinée notamment au point de vue des interactions avec le prédateur *Teretriosa nigriscens*. GTZ. Eschborn. 115 p.
- Helmy A.K., Ferreira E.A. & De Brusseti S.G. (1999).** Surface area evaluation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, **17** : 167-171.
- Hernandez O.L.R. (2005).** Substitution des solvants et matières actives de synthèse par un combiné « solvant/actif » d'origine végétale. Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France. 225 p.
- Hidalgo C., Thiry M., Elsass F., Quantin P. (1995).** Caractérisation minéralogique des argiles des sols volcaniques indurés (Tepetates) de la vallée de Mexico. *Scientifics registration*, **22** (2) : 48-91.
- Holopainen J.K. (2004).** Multiple functions of inducible plant Volatiles. *Trends in Plant Science*, **9** (11) : 529-533.
- Hoogland M. & Holen P. (2001).** Les greniers, CTA, série *Agrodoc*. N° 25 : 86 p.

- Hou X., Fields P. & Taylor W. (2004).** The effect to repellents on penetration into packaging by stored-product insects. *Journal of Stored Products Research*, **40** : 47-54.
- Houghton P.J., Mensah A.Y., Iessa N. & Yong Hong L. (2003).** Terpenoids in Buddleja: relevance to chemosystematics, chemical ecology and biological activity. *Phytochemistry*, **64** : 385-393.
- Hoyer A.P., Gerdes A.M., Jorgensen T., Rank F. & Hartvig H.B. (2002).** Organochlorines, p53 mutations in relation to breast cancer risk and survival. A Danish cohort-nested case-controls study. *Breast Cancer Research and Treatment*, **71** (1) : 59-65.
- Huang Y., Ho S.H., Lee H.C. & Yap Y.L. (2002).** Insecticidal properties of eugenol, isoeugenol and methyleugenol and their effects on nutrition of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of Stored Products Research*, **38** (5) : 403-412.
- Isman M.B. (2000).** Plant essential oils for pest and disease management. *Crop Protection*, **19** : 603-608.
- Isman, M.B. (2006).** Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annual Review Entomology*, **51** : 45-66.
- Jiang J.Q., Cooper C. & Ouki S. (2002).** Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, **47** : 711-716.

- Jirovertz L., Buchbauer G. & Ngassoum M.B. (1997).** Investigation of the essential oils from the dried fruits of *Xylopiya aethiopica* (West African “peppertree”) and *Xylopiya parviflora* from Cameroon. *Ernahrung*, **21** (7-8) : 324-325
- Jirovertz L., Buchbauer G., Puschmann C. & Ngassoum M.B. (2000).** Investigations of aromatic plants from Cameroon: analysis of the essentials oils of flowers of *Hyptis spicigera* (Linn) Poit. By GC, GC/MS and olfactometry. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **3** (2) : 71-77.
- Johansson G., Lundergrun G., Sillen G. L. & Soderquist R. (1960).** The cristal structure of basic aluminum sulfate and the correponding selenate. *Acta Chemica Scandinavica*, **14** : 769-771.
- Jozefaciuk G. & Bowanko, G., (2002).** Effect of acid and alkali treatment on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, **50** : 771-783.
- Karawya M.S., Abdel S.M. & Hifnawy M.S. (1979).** Essential oil of *Xylopiya aethiopica* fruit. *Planta Medica*, **37** : 57-59.
- Kazazi H., Rezaei K., Ghotb-Sharif S.J., Emam-Djomeh Z. & Yamini Y. (2007).** Supercritical fluid extraction of flavors and fragrances from *Hyssopus officinalis* L. cultivated in Iran. *Journal of Food Chemistry*, **105** (2) : 805-811.
- Kesselmeier J. & Staudt M. (1999).** Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **33** : 23-88.
- Kessler A. & Baldwin I.T. (2001).** Defensive function of herbivore-induced plant volatile emissions in nature. *Science*, **291** (5511) : 2141-2144.

- Khalaf H., Bouras O. & Perrichon V. (1997).** Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Mater*, **8** : 141-150.
- Khalfallah Boudalia L., Ghorbela A., Amrib H. & Figueras F. (2001).** Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-en-1-ol. *Academic Sciences Paris, Serie IIc, Chimie: Chemistry*, **4** : 67-72
- Khan A.R. & Selman B.J. (1987).** On the mortality of *Tribolium castaneum* adults treated sublethally as larvae with pirimiphos methyl, *Nosema whitei* and pirimiphos methyl-N. *whitei* doses. *Entomophaga*, **33** : 377-380.
- Kim S.I., Roh Y.J., Kim H.D., Lee S.H. & Ahn J.Y. (2003).** Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essential oil against *Sitophilus oryzae* and *Callosobruchus chinensis*. *Journal of Stored Products Research*, **39** : 293-303.
- Kitch L.W., Ntougam G., Shade R.E., Wolfson J.L. & Murdock L.L. (1992).** A solar heater for desinfesting stored cowpeas on subsistence farms. *Journal of Stored Product Research*, **28** : 261-267.
- Koedam A. (1982).** The influence of some distillation conditions on essential oil composition in aromatics plants: basic and applied aspects. Martinus Nijhoff Publishers. *Netherlands*, 229-236.
- Koedam A. (1987).** Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography in essential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Herdelberg. New York. 245-252.
- Koffi L.K. (2006).** Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France. 144 p.

- Kossou D.K., Mareckand & Bosque-Pérez J.H. (1992).** Comparaison of improved and local maize varieties in the republic of Benin with emphasis on susceptibility to *Sitophilus zeamais* Motschulsky. *Journal of Stored Products Research*, **29** (4) : 333-343.
- Kouninki H., Hance T.F.A. Noudjou F.A., Lognay G., Malaisse F., Ngassoum M.B., Mapongmetsem P.M., Ngamo T.L.S. & Haubruge E. (2007).** Toxicity of some terpenoids of essential oils of *Xylopiya aethiopica* from Cameroon against *Sitophilus zeamais* Motschulsky. *Journal of Applied Entomology*, **131** (4) : 269-274.
- Kouninki H., Haubruge E., Noudjou F.E., Lognay G., Malaisse F., Ngassoum M. B., Goudoum A., Mapongmetsem P.M., Ngamo T.L.S. & Hance T. (2005).** Potential use of essential oils from Cameroon applied as fumigant or contact insecticides against *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae). *57^{ème} symposium in crop protection Gent University*.
- Kozaki T., Sato H., Sato S. & Ohashi H. (1999).** Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, **54** : 223.
- Krishna M.K., Marion G.R. & Scott F.H. (1999).** Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines, *Colloids & surfaces*, 154: 249.
- Kumar R. (1991).** La lutte contre les insectes ravageurs. *Insect pest control*. Edition Edward Arnold Ltd. 309 p.
- Lagaly G. (1986).** Smectitic clays as ionic macromolecules. In: Wilson, A.D., Prosser, H.J.Z. Eds., *Development Ionic Polymer*, vol. 2, Elsevier, London, pp. 77-140.
- Lagaly G. (2001).** Pesticide- clay interactions and formulation. *Applied Clay Science*, **18** : 205-209.

- Lajide L., Escoubas P. & Mitzutani J. (1995).** Termite antifeedant activity in *Xylopi*
aethiopica. *Phytochemistry*, **40** (4) : 1105-1112.
- Lamiri A., Lhaloui S., Benjilali B. & Berrada M. (2001).** Insecticidal effects of
essential oils against Hessian fly *Mayetiola destructor* (Say). *Field Crops*
Research, **71** : 9-15.
- Lan T., Kaviratna P.D. & Pinnavaia T.J. (1995).** Mechanism of clay tactoid
Exfoliation in Epoxy- clay Nanocomposites. *Chemical Mater*, **7** (11) : 2144-2150
- Lee S.E. (2002).** Biochemical mechanisms conferring cross-resistance to fumigant
toxicities of essential oils in a chlorpyrifos-ethyl resistant strain of *Oryzaephilus*
surinamensis L. (Coleoptera: *Syllanidae*). *Journal of Stored Products Research*,
38 : 157-166.
- Levine R. (1991).** Recognised and possible effects of pesticides in human. Hand
book of pesticide toxicology. Eds Hayes W.J. & Laws. E.R. Academic press. pp
275-360.
- Liang G.Y., Xiao Q.S., Wen B. & Owens G. (2008).** Adsorption of cadmium onto Al₁₃-
pillared acid- activated montmorillonite. *Journal of hazardous Materials*, **156** :
499-508.
- Lincer J.L., Zalkind D., Brown L.H. & Hopcraft J. (1981).** Organochlorine residues
in Kenya's rift valley lakes. *Journal of Applied Ecology*, **18** (1) : 71-157.
- Loza T. (1999).** Monoterpenes in essential oils. Biosynthesis and properties.
Advances in Experimental Medicine and Biology, **464** : 49-62.
- Luque de Castro M.D., Jiménez C.M.M. & Fernández P. (1999).** Towards more
rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *Trends*
in Analytical Chemistry, **18** (11) : 708-716.

- Mac Atee J.L. (1959).** Inorganic-organic cation exchange on monmorillonite. *American Mineralogist*, **44** : 1230-1236
- Madeira S.V.F., Rabelo M., Soaresa P.M.G., Souza E.P., Meirelesa A.V.P, Montenegro C., Lima R.F., Assreuya A.M.S. & Criddlea D.N. (2005).** Temporal variation of chemical composition and relaxant action of the essential oil of *Ocimum gratissimum* L. (Labiatae) on guinea-pig ileum. *Phytomedicine*, **12** : 506–509.
- Mahboub R. (2005).** Elaboration de Matériaux Argileux Pontés et Contrôle de la Texture Poreuse par Adsorption de Composés Organiques. Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan II- MOHAMMEDIA.
- Mahmoud S.S. & Croteau R.B. (2002).** Strategies for transgenic manipulation of monoterpene biosynthesis in plants. *Trends in Plant Science* **7** (8): 366-373.
- Mattews G.A. (1981).** Development in pesticide application for the small-scale farmer in the tropics. *Outlook on agriculture*, **10** (7) : 345-9.
- Mazen K.E.T. (2002).** Molecular regulation of plant monoterpenes biosynthesis in relation to fragrance. Thesis, Proefschrift Wageningen, University, Netherland, 206 p.
- McKenzie R.C. (1975).** The classification of soil silicates and oxide, in Soil components vol. 2: Inorganic components, Gieseking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1.
- Medici D.D., Pieretti S., Salvatore G., Nicoletti M. & Rasoanaivo P. (1992).** Chemical analysis of essential oils of malagasy medicinal plants by gaz chromatography and NMR spectroscopy. *Flavour and Fragrance Journal*, **7**: 275-281.

- Menaker A., Kravets M., Koel M. & Orav A. (2004).** Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs. *C. R. Chimie*, **7** : 629-633.
- Mohammed Y., Jaripa B., Mondello L. & D'Alcontes I.S. (1998).** Studies on the essential oil bearing plants of Bangladesh. Part VI. Composition of the oil of *Ocimum gratissimum* L. *Flavour and Fragrance Journal*, **13** (3) : 163-166.
- Morin P. & Richard. H. (1985).** Thermal degradation of linalyl acetate during steam distillation in Proc. 4th Weurman Flav. Res. Symp. Ed Elsevier Sci. Amsterdam. pp 563-576.
- Morin P., Gunther C., Peyron L. & Richard H. (1985).** Physical and chemical phenoma involved in steam distillation. *Bulletin of Society Chemistry France*, **5** : 921-936.
- Morten H., Tina M., and Rikke L. M. (2012).** Essential oils food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Frontiers in Microbiology*, **3** (12) : 1-24
- Msaada K., Hosni K., Taarit M. B., Chahed T., Kchouk M. E. & Marzouk B. (2007).** Changes on essential oil composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruits during three stages of maturity. *Food Chemistry*, **102** : 1131-1134.
- Mullié W.C. & Keith J.O. (1993).** The effects of aerielly applied fenitrothion and Worpyriphos on birds in the savannah of northern Senegal. *Journal of Applied Ecology*, **30** : 536-550.
- Nakamura C.V., Nakamura T.U., Bando E., Melo A.F.N. & Cortze D.A.A. (1999).** Antibacterial activity of *Ocimum gratissimum* L. Essential oil. *Mem. Inst. Oswaldo. Cruz, Rio de Janeiro*, **94** (5) : 675-678.

- Neveu N., Grandgirard J., Nenon J. P. & Cortesero M. (2002).** Systemic release of herbivore-induced plant volatiles by turnips infested by concealed root-feeding larvae *Delia radicum* L. *Journal of Chemical Ecology*, **28** (9) : 1717-1732.
- Ngamo T.L.S. (2004).** A la recherche d'une alternative aux Polluants Organiques Persistants utilisés pour la protection des végétaux. *Bulletin d'informations phytosanitaires*. N° 43 Avril-Juin 2004. 23 p.
- Ngamo T.L.S., Ngassoum M.B., Jirovertz L., Ousman A., Nukenine E. & Moukala O.E. (2001).** Protection of stored Maize against *Sitophilus zeamais* (Motsch.) by use of essential oils of spices from Cameroon. *Medical faculty Landbouww University of Gent*, **66** (2a) : 473-478.
- Ngamo T.L.S., Ngassoum M.B., Mapongmetsem P.M., Malaisse F., Haubruge E., Lognay G. & Hance T. (2007b).** Current post harvest practices to avoid insects attacks on stored grains in northern Cameroon. *Agricultural Journal*, **2** (2) : 242-247.
- Ngamo T.L.S., Ngassoum M.B., Mapongmetsem P.M., Noudjou W.F., Malaisse F., Haubruge E., Lognay G., Kouninki H. & Hance T. (2007a).** Use of essential oil of aromatic plants as protectant of grains during storage. *Agricultural Journal*, **2** (2) : 204-209.
- Ngassoum M.B, Tatsadjeu L., Jirovertz L.G., Buchbauer & M. Shahabi. (2004).** Comparative Aroma Compound Analysis of Different Essential oils of *Lippia rugosa* from Cameroon using GC-FID, GC-MS and olfactometry. *Journal of essential oil Research*, **17** : 482-495.
- Ngassoum M.B., Ngamo T.L.S., Maponmetsem P.M., Jirovertz L. & Buchbauer G. (2003).** Investigation of medicinal aromatic plants from Cameroon: GC/FID,

GC/MS and olfactoric analyses of essential oils *Ocimum suave* Willd. (Lamiaceae). *Acta Pharmaceutica Turcica*, **45** : 69-75.

Nguefack J., Leth V., Amvam Zollo P. H. & Mathur B.S. (2004). Evaluation of five essential oils from aromatic plants of Cameroon for controlling food *spoilage* and mycotoxin producing fungi. *International Journal of Food Microbiology*, **94** (3): 329-334.

Nguemtchouin M.M.G. (2006). Etudes de l'adsorption de l'huile essentielle de *Xylopia aethiopica* par l'argile de Wak et de l'activité insecticide d'une formulation poudreuse sur *Sitophilus zeamais*. Mémoire de DEA, ENSAI, Université de Ngaoundéré, Cameroun, 99 p.

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B. Ngamo T.L.S., Mapongmetsem P.M., Siliechi J., Malaisse F., Lognay G.C., Haubruge E. & Hance T. (2009). Adsorption of essential oil components of *Xylopia aethiopica* (Annonaceae) by kaolin from Wak, Adamawa province (Cameroon). *Applied Clay Science*, **44** : 1-6.

Nguemtchouin M.M.G., Ngassoum M.B., Ngamo L., Cretin M., Gaudu X. (2010). Insecticidal activities of powdered formulation base on essential oil of *Xylopia aethiopica* and kaolinite clay against *Sitophilus zeamais*. *Journal of crop Protection*, **29**: 985-99.

Nguetnkam J.P., Kamga R., Villiéras F., Ekodeck G.E., Razafitianamaharavo A. & Yvon J. (2005). Assessment of surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface science*, **289** : 104-115.

- Nguetnkam J.P., Kamga R., Villiéras F., Ekodeck G.E., Razafitianamaharavo A. & Yvon J. (2011).** Alteration of cameronian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbants. *Applied Clay Sciences*, **52** : 122-132.
- Norrish K. (1954).** The swelling of montmorillonite, *Discussions of the Faraday Society*, **18**: 120.
- Noudjou F., Kouninki H., Hance T., Haubruge E., Ngamo T.L.S., Maponmestsem P.M., Ngassoum M., Malaisse F. & Lognay G. (2004).** Composition of *Xylopiya aethiopica* Dunal from Cameroon and identification of a minor diterpene: ent-13-epi manoyl oxide. 35th International Symposium on Essential Oils ISEO 2004, September 29-October, Giadini Naxos, Messina Italy.
- Noudjou F., Kouninki H., Hance T., Haubruge E., Ngamo T.L.S., Maponmestsem P.M., Ngassoum M.B., Malaisse F., Marlier M. & Lognay G. (2007).** Composition of *Xylopiya aethiopica* (Dunal) A. Rich essential oils from Cameroon and identification of a minor diterpene: ent-13-epi manoyl oxide. *Biotechnology Agronomic Society Environment*, **11** (3) : 193-199.
- Nukenine E.N., Monglo B., Awason I., Ngamo T.L.S., Tchuenguem F.F.N. & Ngassoum M.B. (2002).** Farmer's perception on some aspects of maize production and infestation levels of stored maize by *Sitophilus zeamais* in the Ngaoundéré region of Cameroon. *Cameroonian Journal of Biology and Biochemical Sciences*, **12** : 18-30.
- Obeng-Ofori D. & Reichmuth C.H. (1997).** Bioactivity of eugenol, a major component of essential oil of *Ocimum suave* (Wild.) against four species of stored-product Coleoptera. *International Journal of Pest Management*; **43** (1) : 89-94.

- Obeng-Ofori D., Reichmuth C.H., Bekele J. & Hassanali A. (1996).** Efficacy of products derived from indigenous plants for the control of the larger grain borer (*Prostephanus truncatus*). *Proceedings of an International Conference: Brighton Crop Protection Conference: Pests and diseases, Brighton, UK, 18-21 November 1996*. **1**: 379-384.
- Odeyemi O.O., Masika P. & Afolayan A.J. (2008).** Insecticidal activities of essential oil from the leaves of *Mentha longifolia* L. subsp. *capensis* against *Sitophilus zeamais* (Motschulsky) (Coleoptera: Curculionidae). *Biozone Research Involved*, **16** (2): 220-225.
- Odutayo O.I., Banjo A.D. & Adegoke A.T. (2001).** Protection of stored cowpea from *Callosobruchus maculatus* F. Using plant products. *Crop Research*, **21** (2) : 214-218.
- Offiah V.N. & Chikwendu U.A. (1999).** Antidiarrhoeal effects of *Ocimum gratissimum* leaf extract in experimental animals. *Journal of ethnopharmacology*, **68** (3): 327-330.
- Okonkwo E.U. & Okoye W.I. (1996).** The efficacy of four seed powders and the essential oils as protectants of cowpea and maize grains against infestation by *Callosobruchus maculatus* (Fabricius) (Coleoptera: Bruchidae) and *Sitophilus zeamais* (Motschulsky) (Coleoptera: Curculionidae) in Nigeria. *International Journal of Pest Management*, **42** (3) : 143-146.
- Onawunmi G.O., Yisak W.A. & Ogunlana. (1984).** Antibacterial constituents in the essential oil of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf. *Journal of Ethnopharmacology*, **12** (3) : 279-286.

- Pandey A.K., Chowdhury A.R., Sushil K., Samresh D., Kukreja A. K., Ashok S., Singh A.K., Srikant S. & Rakesh T. (2001).** Composition of the essential oil of *Ocimum gratissimum* grown in Madhya Pradesh. Proceedings of the National Seminar on the Frontiers of Research and Development in Medicinal Plants. Lucknow, India, 16-18 September 2000. *Journal of Medicinal and Aromatic Plants Sciences*, 22-23 (4A-1A), 26-28.
- Panisset J.C., Dewail Y.E. & Doucet L.H. (2003).** Contamination alimentaire. In environment et santé publique : fondements et pratiques. Editions Tec et Doc. Edisen, 1023 p.
- Paré P.W. & Tumlinson J.H. (1999).** Plant Volatiles as a Defense against Insect Herbivores. *Plant Physiology*, **121** (2) : 325-331.
- Park I.K., Lee S.G., Choi D.H. & Ahn Y.J. (2003).** Insecticidal properties of constituents identified in the essential oil from leaves of *Chamaecyparis obtusa* against *Callosobruchus chinensis* (L.) and *Sitophilus oryzae* (L.). *Journal of Stored Products Research*, **39** (4) : 375-384.
- Pauling L. (1930).** The structure of mica and related materials, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 16, 123.
- Pedro G. (1995).** Les minéraux argileux, dans Pedologie, 2- Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph et Southier B.Masson, Paris, 47.
- Penuelas J., Llusia J. & Estiarte M. (1995).** Terpenoids: a plant language. *Trends in Ecology & Evolution*, **10** (7): 289.
- Pessoa M.L., Morais M.S., Bevllaqua L.M.C. & Luciano S.H.J. (2002).** Anthelmintic activity of essential oil of *Ocimum gratissimum* Linn. and eugenol against *Haemonchus contortus*. *Veterinary Parasitology*. **109** : 59-63.

- Philogène B.J.R., Regnault R.C. & Vincent C. (2002).** Produits phytosanitaires insecticides d'origine végétale : promesses d'hier et d'aujourd'hui. In Regnault-Roger C., Philogène B. J. R., Vincent C. *Biopesticides d'origine végétale*. Lavoisier, Tec & Doc, Paris, pp 1-17.
- Pichersky E. & Gershenzon J. (2002).** The formation and function of plant volatiles: perfumes for pollinator attraction and defense. *Plant Biology*, **5**: 237-243.
- Poitou F. (1996).** Composition of the essential oil of *Xylopiya aethiopica* dried fruits from Benin. *Journal of Essential Oil Research*, **8** (3) : 329-330.
- Pospisil M., Capcova P., Weiss Z., Malac Z. & Simonok J. (2001).** Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulation and XRD analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **245** : 126-132.
- Pothakamury, U. R., & Barbosa-Cánovas, G. V. (1995).** Fundamental aspect of controlled release in foods. *Trends in Food Science and Technology*, **6** : 397-406.
- Prates H.T., Santos J.P., Waquil J.M, Fabris J.D., Oliverta A.B. & Foster J.E. (1998).** Insecticidal Activity of Monoterpen against *Rhyzopertha dominica* (F) and *Tribolium castaneum* (Herbst). *Journal of stored products Research*, **34** (4) : 243-249.
- Proctor D.L. (1994).** Grain storage techniques. Evolution and trends in developing countries. *FAO Agricultural Services Bulletin*, 109.
- Provost C., Coderre D., Lucas E., Chouinard G. & Bostanian N.J. (2003).** Impact d'une dose sub létale de lambda-cyhalothrine sur les prédateurs intraguiles d'acariens phytophages en vergers de pommiers. *Phytoprotection*, **84** : 105-113.

- Pruthi J.S. (1980).** Spices and condiments: chemistry, microbiology and technology. Adv. Food Res. Suppl. 4, Academic Press, New-York (USA). 449 p.
- Ratnadass & Sauphanor B. (1989).** Les pertes dues aux insectes sur les stocks paysans de céréales en Côte d'ivoire in Céréales en régions chaudes. AUPELF-UREF, Eds John Libhey Eurotext, Paris 0, pp 47-56.
- Reddy C.R., Bhat Y.S., Nagendrappa G. & Jai Prakash B.S. (2008).** Bronsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalyst Today*, **141** : 157–160.
- Regnault-Roger C. (2002).** De nouveaux phyto-insecticides pour le troisième millénaire. In Regnault-Roger C., Philogène B. J. R., Vincent C. *Biopesticides d'origine végétale*. Lavoisier, Tec & Doc, Paris, pp. 19-39.
- Rohdich F., Kis K., Bacher A., Eisenreich W. (2001).** The non-mevalonate pathway of isoprenoids: genes, enzymes and intermediates. *Current Opinion in Chemical Biology*, **5** : 535-540.
- Rout P.K., Naik S.N., Rao Y.R., Jadeja G. & Maheshwari R.C. (2007).** Extraction and composition of volatiles from *Zanthoxylum rhesta*: Comparison of subcritical CO₂ and traditional processes. *Journal of Supercritical Fluids*, **42** (3) : 334-341.
- Rowland R.A. & Weiss I.J. (1963).** Bentonite methylamine complexes. *Clay Mineral*, 460 p.
- Sanabria N.R., Centeno M.A., Molina R. & Moreno S. (2009).** Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, **35** (6) : 243-249.

- Schwartz J., Simonelli A.J. & Higuchi W.I., (1968).** Drug release from wax matrices:
I. Analysis of data with first order kinetics and with diffusion controlled model.
Journal of Pharmaceutics Sciences, **57** : (2) 274.
- Scotti G. (1978).** Les insectes et les acariens des céréales stockées. ITCF/AFNOR.
Paris. 238 p.
- Sékou Moussa K., Sidibe L., Figueredo G. & Chalchat J.C. (2001).** Chemical composition of the essential oil of *Xylopia aethiopica* (Dunal) A. Ch. From Mali.
Journal of Essential Oil Research, **15** (4) : 267-269.
- Sékou Moussa K., Vincent C., Schmit J-P., Ramaswamy S. & Belanger A. (2000).**
Effect of various essential oils on *Callosobruchus maculatus*. *Journal of Products Research*, **36** : 355-364.
- Shaaya E., Kostjukovski M., Eilberg J. & Sukprakarn C. (1997).** Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored-product insects.
Journal of Stored Product Research, **33** (1) : 7-15.
- Silva D.V.G.M., Craveiro A.A., Matos A.J.F., Machado L.I.M. & Alencar W.J. (1999).** Chemical variation during daytime of constituents of the essential oil of *Ocimum gratissimum* leaves. *Fitoterapia*, **70** : 32-34.
- Soumaya B.N., Mahmoud T., Mahamed H.F. (2009).** Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique: Rôle catalytique de l'acide adsorbée par l'argile.
Journal de la Société Chimique de Tunisie, **11** : 191-203
- Talidi A. (2006).** Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de Doctorat. Université Mohammed V-Agdal, Maroc, 141 p.

- Tapondjou L.A., Adler C., Bouda H. & Fontem D.A. (2002).** Efficacy of powder and essential oil from *Chenopodium ambrosioides* leaves as post-harvest grain protectants against six-stored product beetles. *Journal of Stored Products Research*, **38** : 395-402.
- Tapondjou L.A., Adler C., Bouda H. & Fontem D.A. (2003).** Bioefficacité des poudres et des huiles essentielles des feuilles de *Chenopodium ambrosioides* et *Eucalyptus saligna* à l'égard de la bruche du niébé, *Callosobruchus maculatus* Fab. (Coleoptera, Bruchidae). *Cahier d'étude et de recherche francophones/Agricultures*, **12** (6) : 401-407.
- Tatsadjieu L.N., Ngang J.J.E., Ngassoum M.B. & Etoa F.X. (2003).** Antibacterial and antifungal activity of *Xylopiya aethiopica*, *Monodora myristica*, *Zanthoxylum xanthoxyloides* and *Zanthoxylum leprieurii* from Cameroon. *Fitoterapia*, **74** (5) : 469-472.
- Tchoumboungang F. (1997).** Contribution à la détermination des teneurs, des caractéristiques chimiques et des activités antifongiques des huiles essentielles de quelques plantes aromatiques, condimentaires et médicinales du Cameroun. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Cameroun, 270 p.
- Teisseire (1987).** Industrial quality control of essential oil by capillary G. C. in Capillary Gas Chromatography in essential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. pp 215-258.
- Thomas O.O. (1989).** Re-examination of the antimicrobial activities of *Xylopiya aethiopica*, *Carica papaya*, *Ocimum gratissimum* and *Jatropha curcas*. *Fitoterapia*, **60** : 147-161.

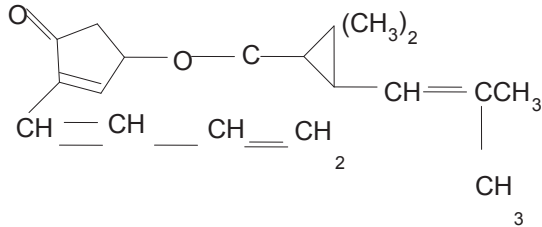
- Tomi F., Casanova J. & Nianga M. (1996).** Identification of the seed oil of *Xylopia aethiopica* from Guinea using ^{13}C -NMR spectroscopy. *Journal of Essential Oil Research*, **8** : 429-431.
- Trematerra P., Gentile P. & Djikoloum T. (2002).** Traditional cereal storage and insect pests in some villages of southern Chad. *Advances in stored product protection. Proceedings of the 8th International working Conference on Stored Product Protection*, York, UK, 22-26 July 2002.
- Unuabonah E.I., Kayode O. Adebowale, & Dawodu F.A. (2008).** Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **157** : 397-409.
- Vaia R.A., Teukolsky R.K. & Giannelis E.P. (1994).** Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical Mater*, **6** : 1017-1022.
- Vaulot C. (2008).** Etude des mécanismes d'exfoliation d'argile montmorillonite de synthèse par des poly(diméthylsiloxanes) PDMS. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France, 209 p.
- Velde B. (1995).** Origin and mineralogy of clays, *Clays and the environment*, Springer. 334 p.
- Viaud H. (1993).** *Thérapeutiques naturelles* - GNOMA Ed.
- Walgenbach C.A. & Burkholder W.E. (1987).** Factors affecting the response of the maize weevil, *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: *curculionidae*) to its aggregation pheromone. *Environnemental Entomology*, **15**: 733-738.

- Wallach (1907).** Contributions to our knowledge terpenes and ethereal oils. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **80** : 585-591.
- Wang J.J., Zhao Z.M. & Li L.S. (1999).** Induced tolerance of the psocid, *Liposcelis bostrychophila* Badonnel (Psocoptera: Liposcelididae), to controlled atmosphere. *International Journal of Pest Management*, **45** : 75-79.
- Wania F., Mackay D., Li. Y.F. Bidleman T.F. & Strand A. (1999).** Global chemical fate of alpha-hexachlorocyclohexane 1. Evaluation of a global distribution model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18** : 1390-1399.
- Weaver C.E. (1989).** Clay muds and shales, *Developments in sedimentology* 44, New York, Elsevier, **44** : 723-785.
- Weidner H. & Rack G. (1984).** Tables de détermination des principaux ravageurs des denrées entreposées dans les pays chauds. Schriftenreihe No.129. Publié par Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH. Hammarskjöld-Weg 1+1. Postfach 5180, Dag-D 6236. Eschborn 1. 147 p.
- White R.E. (1999).** Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource. *Journal of Applied Ecology*, **36** (1) : 186.
- Williams H.D. & Fleming I. (1966).** Spectroscopic methods in organic chemistry, *McGraw-Hill*, 222 p.
- Wu F.C. Tseng R.L., Huang S.C. & Juang R.S. (2009).** Characteristics of pseudo-second order kinetics modèle for liquid-phase adsorption: A mini review. *Chemical Engineering Journal*, **151** : 1-9.
- Yaron M.D., Chen Y., Nir S., & Prost R. (2005).** High Resolution Electron Microscopy Structural Studies of Organo-Clay Nanocomposites. *Environmental Science & Technology*, **39** (5) : 1231-1238

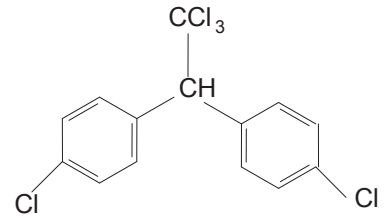
- Yayi E., Moudachirou M. & Chalchat J.C. (1999).** Essential oil of *Ocimum gratissimum* from Benin. *Journal of Essential Oil Research*, **11**: 529-531.
- Yayi E., Moudachirou M. & Chalchat J.C. (2001).** Chemotyping of three *Ocimum* species from Benin: *O. basilicum*, *O. canum*, *O. gratissimum*. *Journal of Essential Oil Research*, **13** : 13-17.
- Zhu L. & Zhu R. (2008).** Surface structure of CTMA+ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, **320** : 19-24.
- Zilg C., Muelhaupt R. & Finter J. (1999).** Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride- cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **200** (3) : 661-670.

ANNEXES

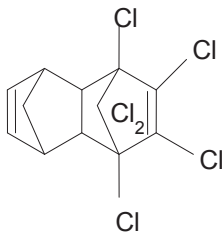
Annexe 1: Structure chimique de quelques insecticides synthétiques



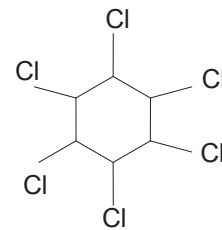
Pyréthrine



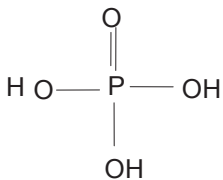
DDT (dichloro-diphényl-trichloréthane)



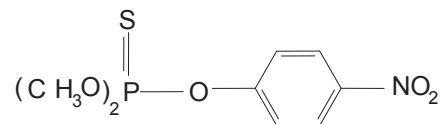
Aldrine



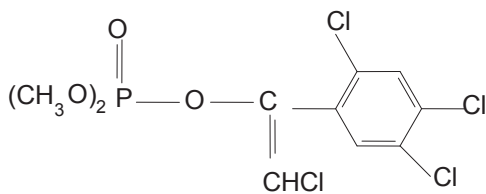
Hexachlorure d'Hexane (lindane)



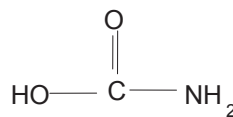
Acide phosphorique



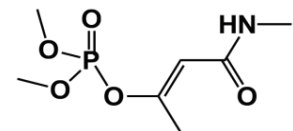
Methyl parathion



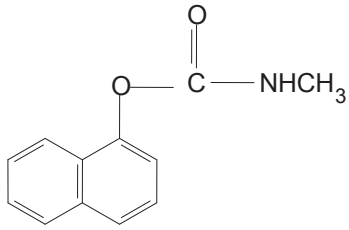
Gardona



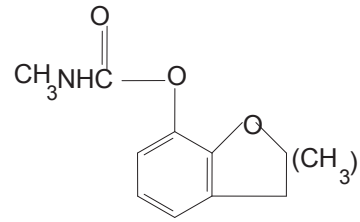
Acide carbamique



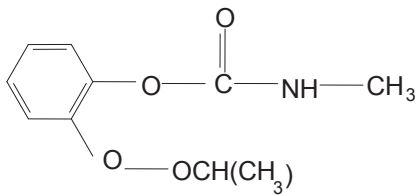
Monocrotophos



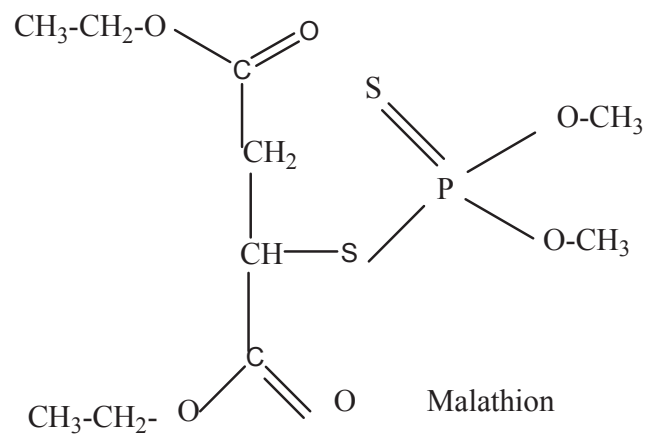
Carbaryl



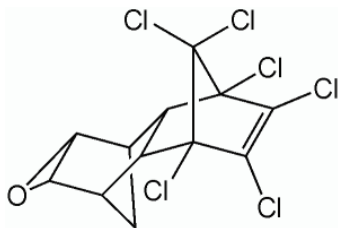
Carbofuran



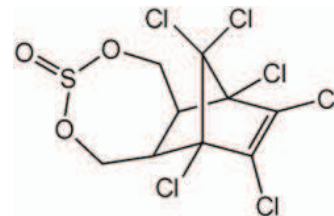
Propoxur



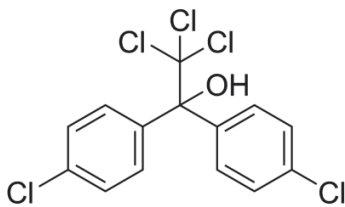
Malathion



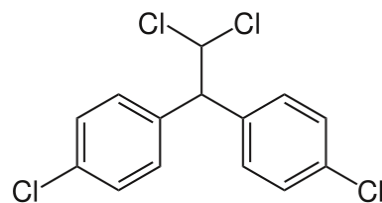
Dieldrine



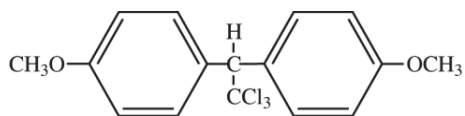
Endosulfane



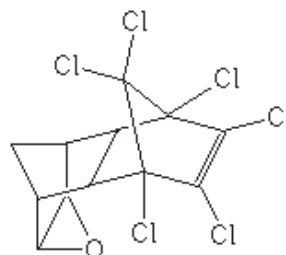
Dicofol



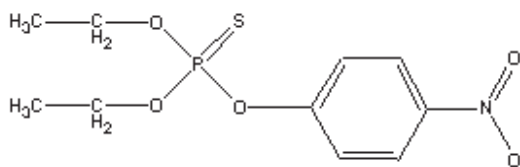
Rhotane



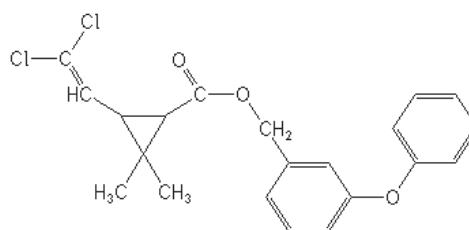
Methoxychlore



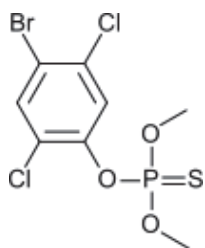
Endrine



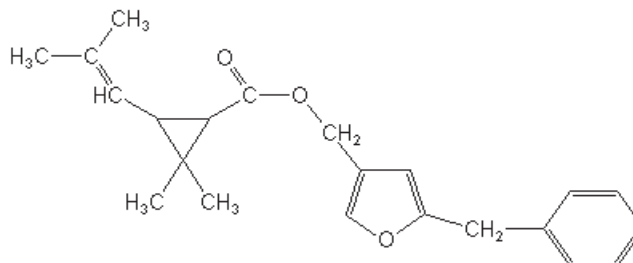
Parathion



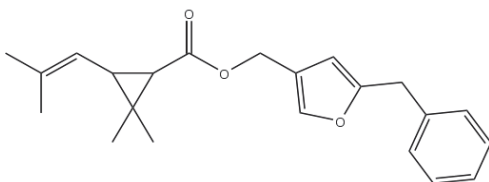
Permethrine



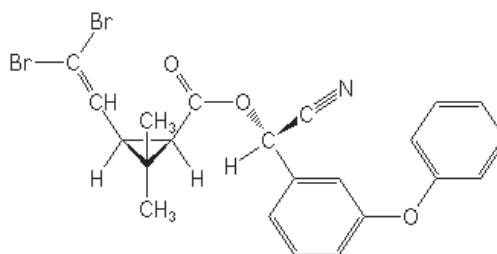
Bromophos



Resmethrine



Bioresmethrine



Decamethrine

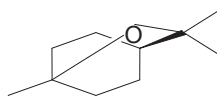
Annexe 2 : Structures chimiques de quelques composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum*.



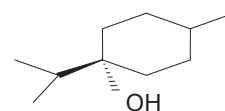
β -pinène



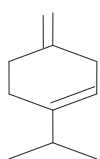
α -pinène



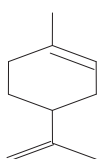
1,8-cinéole



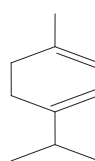
Terpinèn-4-ol



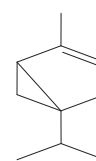
β -phellandrène



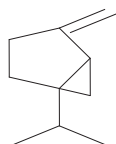
Limonène



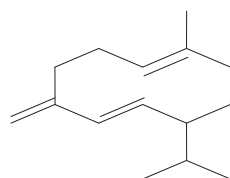
α -terpinène



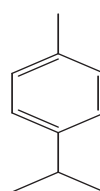
α -thujène



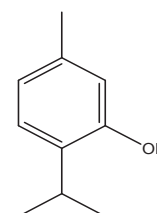
Sabinène



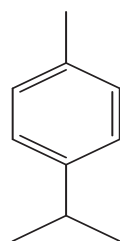
Germacrène



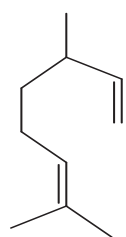
P-cymène



Thymol

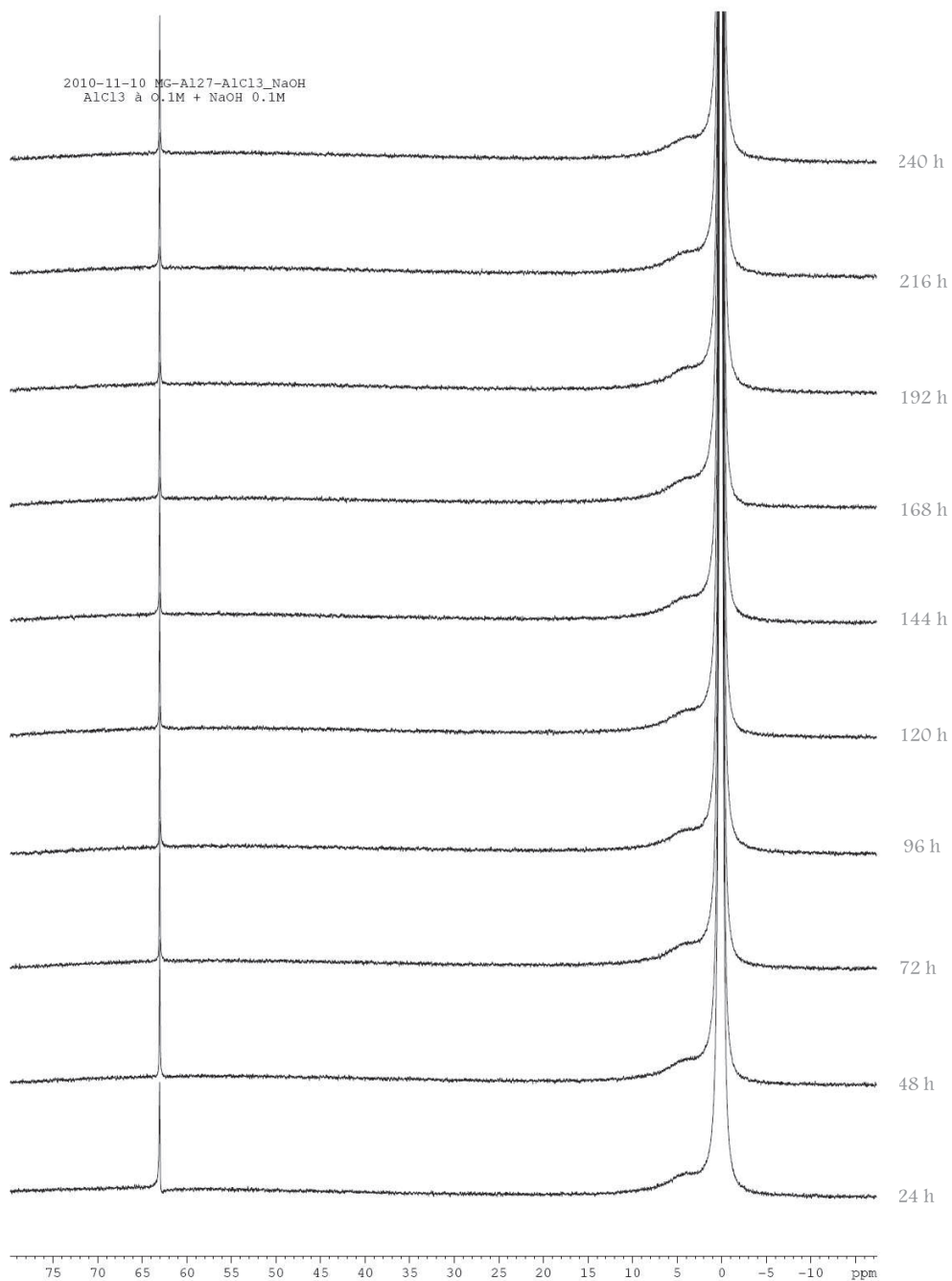


γ -terpinène



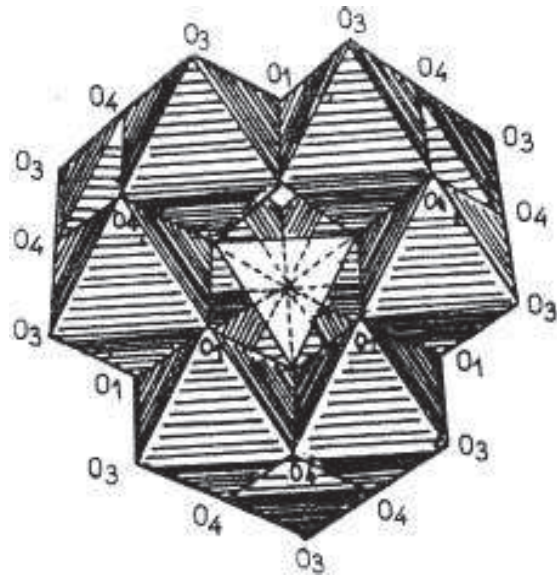
Myrcène

Annexe 3 : Spectre RMN ^{27}Al de la solution de AlCl_3 de concentration 10^{-1}M de rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ de 2,4 à différents temps de vieillissement



Annexe 4 : Structure du polycations d'aluminium en coordination tétraédrique

(Jolivet, 1994)



RESUME

En Afrique sud-saharienne, plusieurs méthodes de protection des stocks alimentaires sont utilisées ; parmi elles les insecticides synthétiques qui représentent un risque réel pour la santé humaine. Pour apporter une alternative à ces insecticides chimiques potentiellement dangereux, le présent travail a pour objectif de développer des bioinsecticides en formulant des poudres par adsorption d'huiles essentielles sur des argiles camerounaises. Deux argiles naturelles du Cameroun ont été utilisées comme adsorbants des composés terpéniques des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et *Ocimum gratissimum* pour la préparation d'insecticides. Les fractions argileuses ont été obtenues à partir des agrégats de sol par sédimentation. Dans le but d'améliorer leur capacité d'adsorption, ces argiles ont été traitées par la soude et l'acide sulfurique. Elles ont également été modifiées par des solutions de polycations d'aluminium ou de fer de rapport molaire varié ainsi que par des cations d'alkylammoniums. Une bentonite commerciale a été utilisée comme référence dans le suivi des modifications. Ces différentes matrices ont été caractérisées avant et après modifications par diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, analyses thermogravimétriques et différentielles, et photométrie de flamme. Il ressort de la caractérisation que l'échantillon de Wak est majoritairement constitué de kaolinite, et celui de Maroua de montmorillonite. Le traitement par l'acide sulfurique et par les polycations métalliques entraînent une augmentation de la surface spécifique des argiles ; tandis que la soude et les cations d'alkylammoniums la réduisent fortement. La surface spécifique de la montmorillonite passe de $82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $4,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après traitement au céthyl triméthyl ammonium (CTMA). Les diffractogrammes montrent une augmentation de la distance interfoliaire des argiles étudiées après modification aux cations alkylammoniums. La distance interfoliaire augmente de $5,5 \text{ \AA}$ et de $10,6 \text{ \AA}$ respectivement pour la montmorillonite et la bentonite traitée par le CTMA. Les argiles de type smectite après modifications aux polycations métalliques, présentent en revanche un étalement du pic caractéristique de l'espace interfoliaire. Les cations alkylammoniums entraînent donc une intercalation effective des molécules de CTMA et phényl triméthyl ammonium (PTMA) entre les feuillets de montmorillonite et de bentonite tandis que les polycations métalliques entraînent une exfoliation du matériau argileux. La distance interréticulaire des kaolinites reste inchangée après toutes les modifications. Le modèle cinétique de pseudo second ordre est applicable à l'adsorption des composés terpéniques par les argiles. La diffusion n'est pas le seul facteur limitant dans le processus d'adsorption des composés terpéniques. Les argiles-alkylammoniums présentent les plus grandes capacités d'adsorption des composés terpéniques malgré de plus faibles surfaces spécifiques. Tout ceci nous permet d'affirmer que face aux composés terpéniques, la capacité d'adsorption des argiles ne dépend pas uniquement de la surface spécifique mais également de l'espacement interfoliaire de l'adsorbant ainsi que de l'affinité des molécules d'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant. Des tests insecticides ont montré que les formulations à base de la montmorillonite modifiée par les cations de CTMA présentent une toxicité plus stable que celle préparée à partir de l'argile brute (Mont-Na). La formulation Mont-Na-HE perd la totalité de son activité insecticide au bout de 30 jours de conservation dans les boîtes ouvertes. La formulation Mont-CTMA-HE par contre n'en perd qu'environ 60% dans les mêmes conditions. De plus, la formulation de Mont-Na-HE perd 50% de son pouvoir insecticide (JL_{50}) au bout de 6 jours ; la JL_{50} de la formulation Mont-CTMA-HE est de 16 jours lorsqu'elle est conservée dans des boîtes ouvertes. La rémanence de la formulation varie avec l'adsorbant utilisé ; car l'effet insecticide de l'huile essentielle d'*O. gratissimum* persiste pendant 107 jours lorsqu'elle est fixée sur la Mont-CTMA, tandis que fixée sur l'argile brute, elle perd son activité au bout de 45 jours. Ces résultats nous permettent d'affirmer que les argiles modifiées augmentent la durée de l'effet insecticide des huiles essentielles et peuvent être utilisées pour une application industrielle dans la production des bio-insecticides.

Mots clés: *Xylopiya aethiopica*, *Ocimum gratissimum*, Huiles essentielles, argiles modifiées, adsorption, formulation insecticides.

ABSTRACT

In sub-Saharan Africa, several methods to protect food stocks are used; amongst them are synthetic insecticides. These synthetic insecticides pose high real risk to human health. This study aims at providing an alternative to the dangerous synthetic chemical insecticides, by developing bioinsecticides formulating powders through adsorption of essential oils on Cameroonian clays. Two natural clays collected in Cameroon were used as adsorbents of terpene compounds of *Xylopi aethiopica* and *Ocimum gratissimum* essential oils, for the preparation of insecticides. The clay fractions were obtained from soil aggregates by sedimentation. In order to improve their adsorption capacity, these clays were treated with sodium hydroxide and sulfuric acid. They were also modified with solutions of aluminum, iron polycations with molar ratio varied and alkylammoniums cations. A commercial bentonite was used as reference for these modifications. These different adsorbents materials were characterized before and after modifications by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, infrared Fourier transform spectroscopy, thermal analysis, and flame photometry. According to the characterizations of the clay materials, Wak sample contained more kaolinite clay, while Maroua sample contained more montmorillonite clay. The sulfuric acid and metallic polycations caused an increase in the specific surface of clays, while sodium hydroxyl and alkylammoniums cations greatly reduced the S_{BET} . For example, the Mont- Na^+ S_{BET} decreased from 82 $m^2 \cdot g^{-1}$ to 4.5 $m^2 \cdot g^{-1}$ after treatment with cetyl trimethyl ammonium (CTMA). Diffractogrammes showed spacing of smectites interlayer (montmorillonite and bentonite) after treatments with alkylammoniums cations at 5.5 Å and 10.6 Å respectively, for the interlayer space of Mont- CTMA and Bentonite- CTMA clays. After treatments with metallic polycations, smectite clays show a broadening of characteristic peak. Alkylammoniums cations led to an effective insertion of CTMA molecules and phenyl trimethyl ammonium (PTMA) between the interfoliar space of montmorillonite and bentonite while the metal polycations led to an exfoliation of the same clays. The interreticular spacings of kaolinite remain unchanged after any treatments. The kinetic model of pseudo second order is applicable to the adsorption of terpenic compounds by clays. Finding also showed that spread is not the only limiting factor in the process of adsorption of terpene compounds. Alkylammoniums-clays have the largest adsorption capacities of terpene compounds despite the lower specific surface they present. All this allows us to maintain that in the presence of terpenic compounds, the adsorption capacity of clays depends not only on the S_{BET} but more on the interlayer spacing of the adsorbent and on the affinity of the adsorbate molecules toward the adsorbent. Concerning bioassays, it appears that the formulations made with Mont- CTMA presented a more stable toxicity than Mont-Na. Mont-Na-EO formulation loses all its insecticidal activity after 30 days of storage in the open boxes; while Mont-CTMA- EO formulation only loses about 60% under the same conditions. Moreover, the Mont-Na-EO loses 50% of its insecticidal power (LD_{50}) after 6 days; while Mont-CTMA- EO loses the same quantity after 16 days when stored in open boxes. The remnance effect of the formulations based on essential oil varied with the adsorbent used. Because the insecticidal effect of *O. gratissimum* essential oil persisted during 107 days when it is adsorbed on Mont-CTMA, when adsorbed on Mont-Na, it loses all its activity for about 45 days. These results allow us to assert that modified clays increase the duration of the insecticidal effect of essential oils and can be used for industrial application in the production of bio-insecticides based on essential oils.

Keys words: *Xylopi aethiopica*, *Ocimum gratissimum*, essential oil, modified clay, insecticidal formulation