uornalional Formulae Group

Available online at http://www.ifg-dg.org

Int. J. Biol. Chem. Sci. 10(1): 412-421, February 2016

ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)

International Journal of Biological and Chemical Sciences

Original Paper

http://ajol.info/index.php/ijbcs

http://indexmedicus.afro.who.int

Etude physico-chimique et minéralogique comparative des attapulgites de Mbodiène (Sénégal) et de Mormoiron (France)

Rokhaya SYLLA GUEYE^{1*}, Catherine DAVY², Augustin Ndiaye³, Mamadou BALDE¹, Abdoul MBAYE⁴, Magatte CAMARA⁴, Youssou NDAO⁵, Yoro TINE¹, Adama DIEDHIOU¹, Idrissa NDOYE¹, Matar SECK¹, Djibril FALL¹, Mouhamadou Bassir DIOP⁶ et Alassane Welé¹

¹Laboratoire de Chimie Organique et Thérapeutique, Faculté de Médecine, de Pharmacie et d'Odontologie (F.M.P.O.), Université Cheikh Anta Diop de Dakar (U.C.A.D.) BP 5005, Dakar-Fann, Sénégal.

²Laboratoire de Génie Mécanique, Ecole Centrale de Lille (E.C.L.), France.

³Laboratoire de Biophysique et Physique pharmaceutique,
F.M.P.O., U.C.A.D. BP 5005, Dakar-Fann, Sénégal.

⁴Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux, Université Assane Seck de Ziguinchor (U.A.S.Z.), Sénégal.

⁵Laboratoire de Galénique et Législation, U.C.A.D. BP 5005, Dakar-Fann, Sénégal.

REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être réalisé grâce à une subvention du Projet de Promotion des Enseignantes-Chercheures du Sénégal (P.A.P.E.S) du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

RESUME

La valorisation des ressources locales constitue un impératif afin d'atteindre des objectifs de développement durable. Cette étude a consisté à évaluer les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques d'une argile provenant de Mbodiène (Sénégal), l'attapulgite, comparativement avec un médicament antidiarrhéique, constitué d'attapulgite, dénommé Actapulgite®. L'échantillon d'attapulgite brute a été purifié avec une solution de HNO3 1M. Une étude morphologique effectuée par visualisation à la Microscopie Electronique à Balayage a montré pour les deux argiles étudiées, une structure fibreuse caractéristique de la palygorskite, représentant le minéral dominant. L'analyse chimique par la spectrométrie à fluorescence X a donné pour l'attapulgite purifiée : 65,69% Si, 7,89% Al, 5,92% Fe, 17,90% Mg, 0,43% Ca et 0,93% K contre respectivement 63,98 % Si, 12,92% Al, 10,32% Fe, 6,20% Mg, 2,48% Ca et 2,25% K pour l'Actapulgite®. La diffraction aux rayons X a montré une présence de palygorskite, quartz et carbonates dans les échantillons étudiés. L'étude des isothermes d'adsorption a montré une surface spécifique nettement plus élevée pour l'attapulgite purifiée, 138,96 m².g⁻¹ contre 98,72 m².g⁻¹ pour l'Actapulgite®. Ces résultats ont montré que l'attapulgite de Mbodiène pourrait être utilisée comme antidiarrhéique orale après lavage à l'eau et séchage.

© 2016 International Formulae Group. All rights reserved

Mots clés: Argile, attapulgite, antidiarrhéique, Sénégal.

© 2016 International Formulae Group. All rights reserved. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v10i1.31

2591-IJBCS

⁶Laboratoire de Géomatériaux, Institut des Sciences de la Terre, U.C.A.D. BP 5005, Dakar-Fann, Sénégal. *Auteur correspondant ; E-mail : rokhaya.gueye@ucad.edu.sn; Tel: +221 775283328, BP. 25605 Dakar-Fann.

Physico-chemical and mineralogical comparative study of attapulgites Mbodiène (Senegal) and Mormoiron (France)

ABSTRACT

The development of local resources is imperative to achieve sustainable development goals. This study was to assess physical, chemical and mineralogical characteristics of a clay from Mbodiène (Senegal), named attapulgite, compared with Actapulgite® (antidiarrheal drug), composed of attapulgite. A sample of attapulgite from Mbodiène was purified with a 1M HNO3 solution to remove impurities including carbonates. A morphological study using Scanning Electron Microscopy showed for both types of clay studied, a fibrous structure characteristic of palygorskite which represent major mineral. Chemical analysis by XRF spectrometry gave for purified attapulgite: 65.69% Si, 7.89% Al, 5.92% Fe, 17.90% Mg, 0.43% Ca and 0.93% K against respectively 63.98% Si, 12.92% Al, 10.32% Fe, 6.20% Mg, 2.48% Ca and 2.25% K for Actapulgite®. X-ray diffraction showed the presence of palygorskite, quartz and carbonates for both samples studied. The study of adsorption isotherms showed a significantly higher surface area for purified attapulgite, 138.96 m².g⁻¹ versus 98.72 m².g⁻¹ for Actapulgite®. These results have shown that Mbodiène attapulgite compared to Actapulgite®, could be used as an oral antidiarrheal after washing with water and drying.

© 2016 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Clay, attapulgite, antidiarrheal, Senegal.

INTRODUCTION

Les argiles sont utilisées depuis l'antiquité. Des poteries en céramiques datant du paléolithique supérieur ont été retrouvées au Japon (Christidis, 2013). Les argiles sont l'objet de multiples applications notamment comme matériau de construction, mais aussi industrielles comme charges dans les polymères, les peintures, la fabrication de papier, de céramiques, de caoutchoucs et comme zéolites, catalyseurs ou supports de catalyseurs (Rautureau, 2004; Bergaya et al., 2013), comme agents purificateurs (Potgieter et al., 2006) et même dans des systèmes de refroidissement et de climatisation (Chen et al., 2013).

Les ont été argiles également thérapeutique employées en cosmétologie depuis les temps préhistoriques (Carretero et Pozo., 2009; 2010) comme excipients ou principes actifs (Rautureau et al., 2004; Carretero et Pozo, 2009; 2010; Silva et al., 2011; Rodrigues et al., 2013; Bergaya et al., 2013), ainsi que dans la fabrication de prothèses (Ekkehard et al., 1996; Hannouche et al., 2005; Boutin, 2014).

Ainsi, comme excipients en pharmacie, les argiles peuvent servir de lubrifiants, dessicants, désintégrants, diluants, liants, pigments et opacifiants, émulsifiants, épaississants et antiadhérants, de correcteurs de goût, de transporteurs et relargueurs de principes actifs (Rautureau et al., 2004; Langlois, 2005; Des Ylouses et al., 2007; Lopez-Galindo et al., 2007; Carretero et Pozo, 2009, 2010; Silva et al., 2011).

Dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, les argiles peuvent être des principes actifs et utilisées dans formulations à usage oral, parentéral ou elles sont topique. Ainsi. protecteurs dermatologiques, solaires, gastrointestinaux, antidiarrhéiques, antiacides, laxatifs osmotiques, suppléments minéraux, agents abrasifs et polissants, sels de bain, antianémiques, émétiques, antiseptiques, désinfectants, déodorants, hémostatiques, kératolitiques, antiinflammatoires, anesthésiques locaux (Carretero et Pozo, 2010; Cervini-Silva et al., 2015). Ces minéraux argileux sont soumis cependant, à des caractéristiques chimiques, physiques et toxicologiques notamment dans les pharmacopées européenne et américaine (Carretero et Pozo, 2009).

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, les maladies diarrhéiques sont la deuxième cause de mortalité infantile dans le monde, l'Asie du Sud et l'Afrique payant le plus lourd tribut. Ainsi, cette étude a été menée dans le but de l'élaboration d'une poudre orale antidiarrhéique.

En effet, ce travail s'est intéressé à une argile fibreuse de type attapulgite à base de minéral argileux dit palygorskite dont le Sénégal en est un pays exportateur et une autre de même type provenant de Mormoiron (France). Cette dernière est un médicament commercialisé et indiqué dans « le traitement symptomatique des manifestations fonctionnelles intestinales notamment avec météorisme et diarrhée ».

MATERIEL ET METHODES Matériel

Attapulgite de Mormoiron (France)

L'attapulgite de Mormoiron est commercialisée sous le nom d'Actapulgite ® (numéro de lot H 05237, péremption 4/2017). Elle s'est présentée sous forme de sachets en poudre pour suspension buvable dosés à 3 g d'attapulgite (forme adulte). Elle a été achetée dans une officine à Dakar (Sénégal) et conservée à la température ambiante de 25 °C.

Attapulgite de Mbodiène (Sénégal)

L'échantillon brut a été obtenu à Sen-Mines, une société privée exploitant l'attapulgite sur ce site. L'attapulgite a été ensuite purifiée par traitement avec de l'acide nitrique HNO₃ 1M pour enlever les carbonates et autres impuretés, puis séchée à 105 °C pendant 1 h.

Réactifs et appareillage

Tous les réactifs utilisés ont été de pureté pour analyses. Cette étude comparative a nécessité les appareils suivants :

- microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S4700 avec un canon à émission de champ (FEG), équipé d'une microanalyse EDS avec une cathodoluminescence allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge ;
- diffractomètre BRUKER D2 PHASER avec un rayonnement monochromatique type raie Kα du cuivre;
- spectromètre à fluorescence X S2 RANGER BRUKER AXS avec une enceinte

sous vide, un tube au Pd et un détecteur X Flash 145 Ev à 100 000 coups avec des raies $K\alpha$ du Mn;

- appareil pour la détermination des isothermes d'adsorption : MICROMETRICS ASAP 2010 utilisant de l'azote et une température de 77,35 K.

Méthodes

L'échantillon d'Actapulgite ® a été lavé 2 fois avec de l'eau ultrapure afin d'enlever d'éventuelles traces de sucre, et séché à 105 °C. Il a été ensuite soumis à différentes analyses.

L'échantillon d'attapulgite purifiée a été obtenu à partir d'une prise d'essai de 20 g d'attapulgite de Mbodiène, brute, sous forme concassée, dissoute dans 150 ml d'eau ultrapure afin d'éliminer les impuretés par sédimentation. Le liquide a été recueilli puis centrifugé (centrifugeuse Hetlich Rotina 35R, 2000 tours/mn, 15 mn). Une solution de HNO₃ 1M a été ajoutée au culot recueilli, sous agitation jusqu'au virage au rose du papier pH. Le culot a été traité avec environ 180 ml de HNO₃ 1M pour obtenir un pH de 5 (au papier pH). Ensuite, le culot a été lavé avec de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtention du pH neutre du liquide de lavage (5 lavages successifs avec 150 ml d'eau).

Microscopie électronique à balayage

Les 2 échantillons d'attapulgite ont été directement déposés chacun sur une pastille carbonée collante de 2 cm de diamètre et métallisée à l'or (sous plasma d'argon).

Spectrométrie à fluorescence X

Les échantillons de poudre à analyser ont été mélangés en quantités égales avec de la cellulose (Sigmacell® type 20, Sigma chemical, USA) puis compressés à l'aide d'une presse mécanique. Les pastilles obtenues ont été ensuite analysées.

Diffraction aux rayons X

Les échantillons sont tassés minutieusement (pas de direction), directement dans les porte-échantillons.

Isothermes d'adsorption

Le dégazage des échantillons a été effectué par l'azote durant 10 h à 60 °C. La surface spécifique et la taille des pores ont été déterminées en appliquant la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) d'après la théorie de Langmuir.

Capacité d'échange cationique

A une prise d'essai de 2 g d'attapulgite ont été ajoutés 40 ml de solution de cobaltihexamine (Sigma Aldrich, pureté pour analyses, Suisse) 0,05 N, (qui correspond à 50 mEq / 1) de couleur orange. Le mélange a été agité pendant 2 h à la température ambiante. L'ion cobaltihexamine a été ensuite dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible JASCO V570 à 472 nm. Une série de dilution a été effectuée afin de vérifier la linéarité de l'absorbance de la solution de cobaltihexamine en fonction de la concentration.

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

$$CEC = \frac{Absi - Absf}{Absi} \times 50 \times \frac{V}{m} \times 100$$

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

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

V (l) : volume de la solution de cobaltihexamine

 $m\left(g\right)$: masse de l'échantillon à analyser

RESULTATS

Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB de l'attapulgite de Mbodiène purifiée, représentés par la Figure 1, ont montré la structure fibreuse de la palygorskite. Cette même structure a été notée sur la Figures 2 représentant les clichés MEB de l'Actapulgite®. Cette dernière a présenté des particules plus fines dues au broyage plus poussé.

Spectrométrie à fluorescence X

La composition chimique des deux échantillons d'attapulgite étudiés, présentée

dans le Tableau 1, a montré pour l'Actapulgite®, une teneur en silicium de l'ordre de 63,98% nettement supérieure à celles des autres éléments constitutifs. Le silicium, l'aluminium, le fer, le magnésium ont été les éléments majoritaires. Une présence de calcium et de potassium a été également notée. L'échantillon d'attapulgite purifiée a montré aussi une teneur en silicium de 65,69% supérieure à celles des autres éléments constitutifs. Comparativement à l'Actapulgite®, les analyses chimiques de l'attapulgite purifiée ont montré une teneur en silicium presque similaire. Les éléments majoritaires, constitués du silicium, de l'aluminium, du fer et du magnésium ont été les mêmes dans les deux échantillons étudiés. Toutefois, l'attapulgite de Mbodiène purifiée a eu une teneur en magnésium plus élevée, 17, 90% contre 6,20% pour l'Actapulgite®, et des teneurs moins élevées en aluminium, 7,89% contre 12,90% et en fer 5,92% contre 10,32%. Par ailleurs, les teneurs en calcium, potassium et titane ont été significativement plus importantes avec respectivement 2,48%, 2,25% et 1,26% dans l'Actapulgite®, contre 0,43%, 0,93% et 0,61% dans l'attapulgite de Mbodiène purifiée.

Diffraction aux rayons X

L'analyse minéralogique des échantillons d'attapulgite étudiés a été répertoriée à la Figure 3. Ainsi, le diffractogramme de l'attapulgite brute de Mbodiène (T3) a montré des pics à 4,44 °, 8,16 °, 8,62 °, 11,54 °, 15,73 °, 16,39 °, 17,92 °, 18,38 °, 19,24 °, 21,10 °, 23,23 °, 25,25 ° et 27,94 ° tandis que le diffractogramme de l'attapulgite purifiée a donné des pics significatifs seulement à 8,82 °, 11,69 ° et 13,67 °.

Le diffractogramme de l'Actapulgite® a montré des pics à 3,58 °, 5,5 °, 7,2 °, 7,76 °, 10,59 °, 12,54 °, 13,27 °, 13,34 °, 14,33 °, 16,90 °, 17, 39 °, 18,38 °, 20,11 °, 22,16 °, 24,56 °.

Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption par physortion de l'azote a permis d'obtenir différents paramètres représentés dans le Tableau 2. Ainsi, l'attapulgite purifiée a montré une surface spécifique nettement supérieure à celle de l'Actapulgite® selon les méthodes de Brunauer, Emmet et Teller (BET) et de Langmuir. Les volumes des mésopores ont été aussi significativement

supérieurs en faveur de l'attapulgite purifiée. Par contre, les volumes des micropores ont été similaires.

Capacité d'échange cationique

Les capacités d'échanges cationiques trouvées selon la méthode à l'ion cobaltihexamine ont été de 50,80% pour l'Actapulgite® contre 1,45% pour l'attapulgite purifiée.

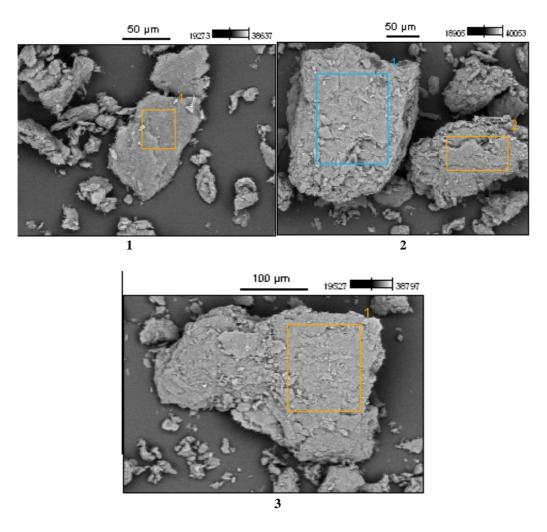


Figure 1: Les différents clichés microscopiques électroniques à balayage de l'échantillon d'attapulgite purifiée.

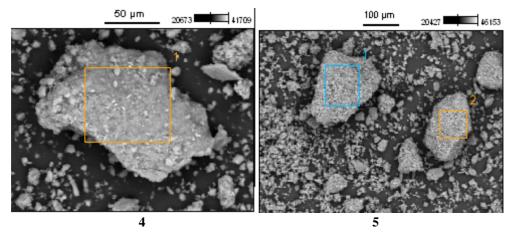


Figure 2 : Les différents clichés microscopiques électroniques à balayage de l'échantillon d'Actapulgite®.

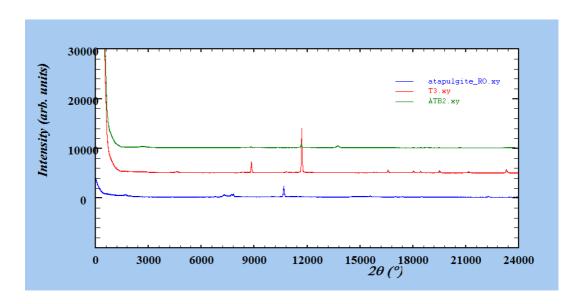


Figure 3: Diffractogrammes de l'Actapulgite® (atapulgite_RO), l'attapulgite brute de Mbodiène (T3) et l'attapulgite de Mbodiène purifiée (ATB2).

Tableau 1: Composition chimique des deux échantillons d'attapulgite étudiés.

Echantillons analysés	Eléments chimiques (en %)											
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Ti	S	Cl	V	Zr	Cr
Attapulgite purifiée	65,69	7,89	5,92	17,90	0,43	0,93	0,61	0,23	0,07	0,07	-	0,01
Actapulgite®	63,98	12,92	10,32	6,20	2,48	2,25	1,26	0,22	0,08	-	0,06	-

Tableau 2: Surfaces spécifiques et volume des pores des échantillons étudiés.

	Echantillons analysés				
Paramètres étudiés	Attapulgite purifiée	Actapulgite®			
Surface spécifique (P/P ₀) (m ² .g ⁻¹)	138,96	98,72			
Surface spécifique (BET) (m ² .g ⁻¹)	141,21	100,69			
Surface spécifique (Langmuir) (m ² .g ⁻¹)	195,23	139,63			
Surface spécifique micropores (m ² .g ⁻¹)	35,84	26,27			
Surface spécifique pores $8.5 < \emptyset < 1500\text{Å} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	114,46	71,44			
Volume pores $\emptyset < X Å$	358,25	421,57			
Volume micropores	0,015	0,011			
Volume pores $8.5 < \emptyset < 1500$ Å	0,41	0,13			
Taille pore (BET) Å	42,96	23,47			
Taille pore (BJH) Å	72,60	37,71			

DISCUSSION

Dans cette étude, l'attapulgite de Mbodiène a été purifiée car selon la Pharmacopée Américaine qui en comporte une monographie; l'attapulgite ne doit pas contenir des carbonates (USP, 2011).

Les résultats des clichés MEB ont confirmé la structure fibreuse de la palygorskite qui est le minéral dominant dans l'attapulgite (Robertson; Murray, 2000; Rautureau et al., 2004; Sylla, 2015). Ceci a été également confirmé par les diffractogrammes obtenus aux rayons X. En effet, des pics caractéristiques de la palygorskite ont été retrouvés, de même que quelques impuretés notamment le quartz dans l'échantillon d'attapulgite brute, des carbonates dans l'échantillon d'attapulgite brute l'Actapulgite® (Suarez et al., 2006; Al Futaisi et al., 2007; Xi et al., 2010; Yan et al., 2012; Xu et al., 2013; Liu et al., 2014). Cependant, ces substances ont disparu dans l'échantillon purifié au profit de la palygorskite.

L'étude de la composition chimique a montré des résultats similaires pour les deux échantillons étudiés, concernant la teneur en silicium. Les teneurs en aluminium, fer, calcium et potassium ont été plus significatives dans l'Actapulgite®. Cependant, la teneur en magnésium a été nettement plus élevée dans l'attapulgite purifiée. L'attapulgite de Mbodiène est ainsi

plus magnésienne et moins riche en aluminium et en fer que l'Actapulgite®.

Des travaux effectués sur l'attapulgite brute de Mbodiène (Sylla, 2015) ont donné la composition chimique suivante : Si : 42,90%, Mg : 13,2%, Ca : 17,12%, Fe : 15,16%, Al : 6,97% confirmant sa teneur en magnésium supérieure à celles de l'aluminium et du fer.

Les surfaces spécifiques et les volumes des pores obtenus ont montré une nette augmentation de ces paramètres ce qui montre encore une réelle incidence du traitement acide sur l'augmentation de la surface spécifique avec notamment le volume des mésopores (Huang et al., 2007; Frini-Srasra et al., 2007; Frisni-Srasra et Srasra, 2008a, 2008b; Guan et al., 2015). Seuls les volumes des micropores ont été similaires pour les deux types d'échantillon.

Les résultats obtenus avec l'étude de la capacité d'échange cationique montre une nette diminution de ce paramètre lors du traitement acide.

En effet, selon Sylla (2015), une capacité d'échange cationique de 95 mEq / 100 g d'argile sèche a été trouvée sur un échantillon d'attapulgite brute de Mbodiène. Ces capacités d'échange cationique relativement élevées s'expliquent par la présence du calcium dans des échantillons de la forme commercialisée de l'attapulgite de Mormoiron, l'Actapulgite® et d'attapulgite

brute de Mbodiène contrairement à l'échantillon d'attapulgite de Mbodiène purifiée où tout le calcium présent sous forme de carbonates a été enlevé par le traitement acide.

Cette même étude (Sylla, 2015) a trouvé des surfaces spécifiques de 96,22 m².g¹ (P/P $_0$ = 0,02), 136,25 m².g¹ (BET) et 15,44 m².g¹ (Langmuir), une surface des micropores de 96,28 m².g¹, une surface spécifique des pores de diamètre compris entre 8,5 Å et 1500 Å égale à 0,21 m².g¹, un volume des pores de diamètre inférieur à 403,157 Å égal à 0,0062 cm³.g¹ et un volume des micropores égal à 0,31 cm³.g¹. Ces résultats sont presque similaires à ceux de la forme commercialisée de l'attapulgite de Mormoiron, l'Actapulgite®.

Conclusion

Cette étude a été menée dans le but de valoriser les ressources locales notamment l'attapulgite de Mbodiène en vue de son utilisation comme une poudre orale préconisée dans des troubles gastriques. comparativement un a médicament commercialisé, les résultats obtenus ont montré que l'attapulgite de Sénégal pourrait être utilisée. L'étape de purification à l'acide n'est nécessaire que dans le but de se conformer à la Pharmacopée Américaine. En effet, cette attapulgite locale pourrait présenter les caractéristiques de l'Actapulgite® juste après lavage à l'eau puis séchage.

CONFLIT D'INTERET

Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêt.

CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

RSG, MB, AD, YT ont effectué l'étude bibliographique, la collecte et la purification de l'attapulgite. CD a effectué l'analyse minéralogique par la MEB et la spectrométrie par fluorescence X. RSG et AN ont étudié les paramètres physiques et traité les données. RSG, AM et MC ont procédé à la diffraction aux rayons X et à l'interprétation. YN a analysé l'aspect réglementaire de

l'étude. RS G, MS, DF, AW ont mené la rédaction et la correction du manuscrit. MBD a procédé à l'étude géologique et au choix de l'échantillon.

REMERCIEMENTS

Remerciements sincères à Mme Christelle A.S. Sadio Faye, Mrs Lamine Gueye et Ibrahima Keita pour leur assistance technique.

REFERENCES

- Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R. 2007. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination*, **214**, 327–342. DOI: 10.1016/j.desal.2006.10.024
- Bergaya F, Lagaly G. 2013. General introduction. In Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Developments in Clay Science*, **5A**: 1-19. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8
- Boutin P. 2014. Total arhroplasty of the hip by fritted alumina prosthesis. Experimental study and 1st clinical applications. Orthopaedics and Traumatology. *Surgery and research*, **100**: 15-21. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.otsr.2013.12.004
- Carretero MI, Pozo M. 2009. Clay and nonclay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*, **46**: 73-80. DOI: 10.1016/j.clay.2009.10. 016
- Carretero MI, Pozo M. 2010. Clay and nonclay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science, **47**: 171-181. DOI: 10.1016/j.clay.2009. 07.017
- Cervini-Silva J, Nieto-Camacho A, Ramirez-Apan MT, Gomes-Vidales V, Palacios E, Montoya A, De Jésus ER. 2015. Anti-inflammatory, anti-bacterial, and cytotoxic activity of fibrous clays. Colloids and Surfaces: Biointerfaces,

- **129**: 1-6. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.03.019
- Cervini-Silva J, Nieto-Carnacho A, Gomes-Vidales V. 2015. Oxidative stress inhibition and oxidant activity by fibrous clays. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **133**: 32-35.DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.05.0420927-7765
- Choy JH, Choi SJ, Oh JM, Park T. 2007. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, **36**: 122-132. DOI: 10.1016/j.clay.07.007
- Christidis GE. 2013. Assessment of Industrial Clays. *Developments in Clay Science*, **5B**: 426-490. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.0017-2
- Ekkehard F, Markus G. 1996. Ceramic Femoral Head Fractures in Total Hip Arthroplasty *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 328: 129-136.
- Frisni-Srasra N, Srasra E. 2008a. Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **1**(44): 43-49.
- Frisni-Srasra N, Srasra E. 2008b.

 Determination of acid-base properties of HCl acid activated palygorskite by potentiometric titration. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 5(44): 401-409.
- Frini-Srasra N, Kriaa A, Srasra E. 2007. Acidbase properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 7(43): 795-802.
- Galan E, Mesa JM, Sanchez C. 1994.

 Properties and applications of palygorskite clays from Ciudad Real, Central Spain. Applied Clay Science, 9: 293-302. DOI: 10.1016/0169-1317 (94)90006-X
- Guan Y, Qian H, Guo J, Yang S, Wang X, Wang S, Fu Y. 2015. Synthesis of acidified palygorskite/BiOI with exceptional performances of adsorption

- and visible-light photoactivity for efficient treatment of aniline wastewater. *Applied Clay Science*, **114**: 124-132. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.0170169-1317
- Hannouche D, Hamadouche M, Nizard R, Bizot P, Meunier A, Sedel L. 2005. Ceramics in Total Hip Replacement. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **430**: 62-71. DOI: 10.1097/01.blo.0000149996.91974.83
- Huang YJ, Li Z, Li ZL, Shi ZL, Yin L, Hsia YF. 2007. Mossbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B260**: 657-662. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.04.218
- Krekeler MPS, Guggenheim S. 2008. Defects in microstructure in palygorskite-sepiolite minerals: a transmission electron microscopy (TEM) study. *Applied Clay Science*, **39**: 98-105. DOI: 10.1016/j.clay.2007.05.001
- Liu Z, Bi Y, Zhao Y, Huang X, Zhu Y. 2014. Synthesis and photocatalytic property of BiOBr/palygorskite composites, Materials Research Bulletin 49, 167–171. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.068.
- Murray HH. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**: 207-221. DOI: 10.1016/S0169-1317(00)000016-8
- Murray HH. 1991. Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, **5**: 379-395. DOI: 0169-1317:91
- Papoulis D, Komarneni S, Panagiotaras D, Nikolopouloua A, Li H, Yin S, Jixiang X, Wenbo W, Aiqin W. 2013. Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization *Powder Technology*, **249**: 157–162. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.003
- Potgieter JH, Potgieter-Vermaak S., Kalibantonga PD. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, **19**: 463-

- 470. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.07.
- Rautureau M, Caillère S, Hénin S. 2004. Les argiles. *Septima* (2nd edn), Paris, 100p.
- Robertson RHS. Some notes on attapulgite. [En ligne] www.minersoc.org/pages/ Archive-CM/.../0-4-125.pdf .Consulté le 14/09/2014.
- Rodrigues LAS, Figueras A, Veiga F, Freitas RM, Nunes LCC, Filho CS, Leite CMS. 2013. The systems containing clays and clays minerals from modified drug release: a review. *Colloids and SurfacesB: Biointerfaces*, **103**: 642-651.DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.068
- Shinto H, Fukasawa T, Yoshisue K, Tezuka M, Orita M. 2014. Cell membrane disruption induced by amorphous silica nanoparticles in erythrocytes, lymphocytes, malignant melanocytes, and macrophages. *Advanced Powder Technology*, **25**: 872-1881. DOI: http://dx.doi.org/1016/j.apt.2014.09.00
- Silva PSC, Oliveira SM., Farias L, Favaro DIT; Mazzili BP. 2011. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceutics and cosmetics. *Applied Clay Science*, **52**, 145-149. DOI: 10.1016/j.clay.2011. 02.013
- Suárez M, García-Romero E. 2006. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence o the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, **31**, 154–163. DOI: 10.1016/j.clay. 2005.10.005
- Sylla RG. 2015. Caractérisation de l'attapulgite de Mbodiène en vue

- d'essais de préformulations pharmaceutiques avec l'amande de mangue et le sulfate de zinc. PhD Thesis, Dakar, UCAD, 151, 156p.
- Tsugio S, Katsuki H. 2013. A novel approach for dispersion palygorskite aggregates into nanorods via adding freezing process into extrusion and homogenization treatment. *Applied Clay Science*, **83–84**: 191–197. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.030
- USP (United States Pharmacopoeia). 2011. Monographs: Activated Attapulgite; Colloidal Activated Attapulgite. United States Pharmacopoeial Convention: Rockville, MD, USP34-NF29; 1958; 1959.
- Xi Y, Mallavarapu M, Naidu R. 2010. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. *Applied Clay Science*, **49**: 255–261. DOI: 10.1016/j.clay.2010.05.015
- Xu J, Wang W, Wang A. 2013. A novel approach for dispersion palygorskite aggregates into nanorods via adding freezing process into extrusion and homogenization treatment. *Powder Technology*, **249**: 157–162. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.002.
- Yan W, Liu D, Tan D, Yuan P, Chen M. 2012. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 97: 1052–1057. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012