

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1



FACULTE DE MEDECINE
DEPARTEMENT DE PHARMACIE

THEME : Thèse d'exercice de fin d'études

MEDICAMENTS A BASE DE CARBONE ET SILICIUM

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie
Session : 2017/2018

Présentée par :

- **LAGHROUR Rabah Abderrahmane.**
- **BRAHMI Nacereddine.**

Encadrée par :

Dr. BOUNAB.H : Maître assistant en chimie minérale à l'université de BLIDA1.

Soutenu publiquement le 08/10/2018 Devant le jury composé de :

- Président du jury : **Pr. GHARBLA** ; Professeur en chimie analytique à l'université de BLIDA1
- Examineurs :
 - **Dr. IMOUDACHE.H** Maître assistant en chimie minérale à l'université de BLIDA1.
 - **Dr. BENGUERGOURA.H** Maître de conférence en chimie analytique à l'université de BLIDA1.

Remerciements

APRÈS AVOIR RENDU GRÂCE À DIEU DE NOUS AVOIR
PERMIS LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL AUSSI
SIMPLE QUE MODESTE.

NOUS TENONS À EXPRIMER NOS PROFONDES
GRATITUDES À TOUS CEUX QUI NOUS ONT AIDÉ DE
PRÈS OU DE LOIN À L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL.

DR BOUNAB NOUS SOMMES TRÈS HONORÉS DE VOUS
ADRESSER NOS SINCÈRE REMERCIEMENTS
AUJOURD'HUI, APRÈS TOUS LES EFFORTS
CONSIDÉRABLES QUE VOUS AVEZ FOURNIT POUR
NOTRE RÉUSSITE.

NOS SINCÈRES REMERCIEMENTS AUX MEMBRES DE
JURY QUI ONT BIEN VOULU CONSACRER LEUR
PRÉCIEUX TEMPS POUR JUGER NOTRE TRAVAIL.

NOS REMERCIEMENTS VONT AUSSI À TOUT QUI
CONTRIBUÉS DE PRÈS OU DE LOIN À LA RÉALISATION
DE CE MODESTE TRAVAIL.

DEDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL :

À MES TRÈS CHERS PARENTS QUI ONT FAIT DE MOI CE QUE JE
SUIS MAINTENANT.
POUR LEURS AMOURS ET LEURS SACRIFICES.

À MA SŒUR GHADA.

À MON FRÈRE HASSAN.

À TOUTE LA FAMILLE LAGHROUR SANS EXCEPTIONNEL.

À TOUS MES AMIS, JE LEUR DÉDIE AVEC UNE IMMENSE JOIE
MES PLUS AGRÉABLES MOMENTS DE RÉUSSITE EN GUISE DE
REMERCIEMENTS POUR LEUR RÉCONFORTANTE PRÉSENCE.

À TOUS LES MEMBRES DE L'ASSOCIATION DES SCIENCES
MÉDICALES « IBN SINA »

AINSI QUE TOUS LES COLLÈGUES DE MA PROMOTION
PHARMACIE ANNÉE 2012.

À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE PRÈS OU DE LOIN À MA
RÉUSSITE.

Abderrahmane.

DEDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL :

À MES TRÈS CHERS PARENTS QUI ONT FAIT DE MOI CE QUE JE
SUIS MAINTENANT.

POUR LEURS AMOURS ET LEURS SACRIFICES.

À TOUTE LA FAMILLE SANS EXCEPTIONNEL.

À TOUS MES AMIS, JE LEUR DÉDIE AVEC UNE IMMENSE JOIE
MES PLUS AGRÉABLES MOMENTS DE RÉUSSITE EN GUISE DE
REMERCIEMENTS POUR LEUR RÉCONFORTANTE PRÉSENCE.

AINSI QUE TOUS LES COLLÈGUES DE MA PROMOTION
PHARMACIE ANNÉE 2012.

À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE PRÈS OU DE LOIN À MA
RÉUSSITE.

Nacereddine.

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS.....	I
LISTE DES TABLEAUX.....	II
LISTE DES FIGURES.....	II
Introduction générale	02
CHAPITRE 1 : ÉTUDE CHIMIQUE DU CARBONE ET SILICIUM.	
1.1 ETUDE CHIMIQUE DU CARBONE	04
1.1.1 Généralités	04
1.1.2 Abondance et état naturel	05
1.1.3 Histoire et étymologie	05
1.1.4 Isotopes et masse atomique	05
1.1.5 Structure électronique et possibilité de liaison	06
1.1.6 Allotropes du carbone.....	06
1.1.6.1 Graphite	08
1.1.6.2 Diamant	09
1.1.6.3 Lonsdaléite	10
1.1.6.4 Fullerène	11
1.1.6.5 Nanotube de carbone	14
1.1.7 Carbone amorphe	15
1.1.8 Composés du carbone	15
1.1.8.1 Carbone organique	15
1.1.8.2 Carbone minéral	16
1.1.9 Cycle du carbone	16
1.1.9.1 Cycle global du carbone	18
1.1.9.2 Cycle du carbone inorganique	19
1.2 ÉTUDE CHIMIQUE DU SILICIUM	21
1.2.1 Généralités	21
1.2.2 Abondance et état naturel	21
1.2.3 Histoire et Etymologie	22
1.2.4 Structure électronique du Silicium.....	22

1.2.5 Isotopes	22
1.2.6 Corps simple	23
1.2.6.1 Silicynes	23
1.2.6.2 Silicène	23
1.2.6.3 Silicium cristallin	25
1.2.6.4 Silicium amorphe	26
1.2.7 Etude des composés du silicium... ..	27
1.2.7.1 Silicium minéral	27
1.2.7.2 silicium organique	41
1.2.8. Biologie du silicium	42
1.2.9. Biochimie du silicium.....	43
1.2.10. Utilisations et applications	44

CHAPITRE 2 : ÉTUDE PHARMACEUTIQUE DU CARBONE ET SILICIUM.

2.1 ÉTUDE PHARMACEUTIQUE DU CARBONE	47
2.1.1 Charbon végétal actif	47
2.1.1.1 Définition.....	47
2.1.1.2. Phénomène d'adsorption	47
2.1.1.3 Historique	48
2.1.1.4 Synthèse de charbon actif	48
2.1.1.5 Propriétés thérapeutiques et mode d'action du charbon actif	50
2.1.1.6 Conseils d'utilisation et Précautions d'emploi :.....	51
2.1.1.7. Interactions médicamenteuse	51
2.1.1.8. Contre-indications spécifiques à la prise de charbon actif	52
2.1.2 Bicarbonate de sodium	53
2.1.2.1 Définition	53
2.1.2.2 Historique	53
2.1.2.3 Fabrication du bicarbonate de sodium	54
2.1.2.4 utilisation du bicarbonate de sodium en pharmacie	55

2.2 ÉTUDE PHARMACEUTIQUE DU SILICIUM	59
2.2.1. Médicaments à base du silicium	59
2.2.1.1 DIOSMECTITE.....	59
2.2.1.1.1. Définition	59
2.2.1.1.2. Mécanisme d'action	60
2.2.1.2 Montmorillonite	63
2.2.1.2.1 Obtention des montmorillonites.....	63
2.2.1.2.1 Montmorillonite beidellitique (bedelix®)	64
2.2.1.3 La Diméticone	67
2.2.1.3.1. Définition	67
2.2.1.3.2. Diverses appellations de la diméticone	67
2.2.1.3.3. Caractéristiques :.....	67
2.2.1.3.4. Propriété et applications de la diméticone en pharmacie.....	68
2.2.1.3.5. Conclusion	70
2.2.1.4. SIMETICONE	71
2.2.1.4.1. Définition	71
2.2.1.4.2. Composition.....	71
2.2.1.4.3. Mécanisme d'action	72
2.2.1.4.4 Pharmacodynamique et la pharmacocinétique	72
2.2.2 Compléments alimentaires à base de silicium	75
2.2.2.1 Introduction	75
2.2.2.2 Usages et propriétés supposées du silicium	75
2.2.2.3 Forme active du silicium	76
2.2.2.4 Intérêt pour la santé du silicium organique MMST	77
2.2.2.5 La collaboration DUFFAUT-LE RIBAUT.....	78
2.2.3 Utilisation du silicium comme excipient	79
Conclusion	81
Résumé	83

Liste des abréviations

SAR : Relation structure activité.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

NTC : NanoTube de Carbone.

HRTEM: High-resolution Transmission Electron Microscopy.

Pm : picomètre.

CFC : système Cubique Faces Centrées .

SWNT ou **SWCNT** : *Walled Carbon Nanotubes*.

MWNT ou **MWCNT** : *Multi-Walled Carbon Nanotubes*.

TAM : Titre Alcalimétrique complet

IGE : Immunoglobuline E.

Mev : Mégaélectronvolt.

SLA : Sclérose lateral amyotrophique

u : unité de masse atomique unifiée. ($1 \text{ u} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$)

DFT : Density Functional Theory (la théorie de densité fonctionnelle).

ARPES : Angle-resolved photoemission spectroscopy

HF : Acide fluorhydrique

SWE : L'effet Staebler-Wronski

UV : Ultraviolet.

HER2 : Human epidermal growth factor receptor.

IGF1R : Insulin growth factor 1 receptor

FDA : Food and Drug Administration

PDMS : polydiméthylsiloxane linéaire.

ECG : électrocardiogramme.

MMST : Mono Méthyl Silane Triol.

Liste des tableaux

Tableau I : Les propriétés atomiques du carbone.	P :04
Tableau II : Les propriétés atomiques du Silicium.	P :21
Tableau III : Les trois isotopes stables du silicium naturel.	P :23
Tableau IV : classification structurale des silicates.	P :38
Tableau V : description pharmacologique du DIOSMECTITE.	P :61
Tableau VI : description pharmacologique du Montmorillonite beidellitique.	P :65
Tableau VII : description pharmacologique du SIMETICONE.	P :73

LISTE DES FIGURES

Figure A.1.1 : Représentations du graphite et du diamant.	P :06
Figure A.1.2 : Structure moléculaire du Fullerène.	P :07
Figure A.1.3 : Une représentation visuelle de la structure d'un segment microscopique en couches de graphène.	P :08
Figure A.1.4 : Structure du graphite.	P :09
Figure A.1.5 : Structure du diamant.	P :09
Figure A.1.6 : Structure cristalline de la lonsdaléite.	P :10
Figure A.1.7 : Oignon de fullerène à deux couches C ₂₀ et C ₈₀ . Le fullerène C ₂₀ est montré en jaune à l'intérieur du fullerène C ₈₀ en gris.	P :11
Figure A.1.8 : structure du Buckyballe C ₂₀	P :12
Figure A.1.9 : Les cellules cancéreuses sont ciblées par des nanotubes de carbone.	P :14
Figure A.1.10 : La géométrie des molécules d'alcane.	P :15
Figure A.1.11 : Le cycle global du carbone.	P :18
Figure A.1.12 : Le cycle du carbone inorganique.	P :19
Figure A.2.1 : Présentation du Silicène.	P :25
Figure A.2.2 : Maille élémentaire de type diamant du silicium.	P :25
Figure A.2.3 : Silicium amorphe poreux vue par microscopie électronique en transmission.	P :26
Figure A.2.4 : De gauche à droite : structures cristalline, amorphe et amorphe hydrogénée dusilicium.....	P :26
Figure A.2.5 : Représentation schématique 2D de la structure atomique d'une silice amorphe. .	P :27
Figure A.2.6 : Macro anion linéaire [SiO ₃ ²⁻] _n (chaîne).	P :30
Figure A.2.7 : Macro anion [Si ₄ O ₁₁ ⁶⁻] _n (ruban).	P :30
Figure A.2.9 : Vésuvianite – Vésuve.	P :32
FigureA.2.8 : Epidote – Alaska.	P :32
Figure A.2.10 : Trois tétraèdres.	P :33
Figure A.2.11 : Quatre tétraèdres.	P :33

Figure A.2.12 : Six tétraèdres.	P :34
Figure A.2.13 : Pyroxènes.	P :34
Figure A.2.14 : Pyroxénoïdes.	P :34
Figure A.2.15 : Mica, Phlogopite Monte Somma.	P :35
Figure A.2.16 : Photographie de la carrière de talc de Trimouns en Ariège.	P :35
Figure A.2.17 : La structure chimique du polydiméthylsiloxane.	P :39
Figure B.1.1 : Enthalpies de liaisons des principaux types de liaisons chimiques.	P :47
Figure B.1.2 : L'une des plus grandes usines de réactivation de charbon actif, située à Feluy (Belgique).	P :49
Figure B.1.3 : Structure du bicarbonate de sodium.	P :53
Figure B.1.4 : Réactions chimiques du procédé Solvay. (vert = réactifs, noir = intermédiaire, rouge = produits).	P :55
Figure B.1.6 : fortrans [®]	P :56
Figure B.1.5 : Gaviscon [®] susp.	P :56
Figure B.2.1 : Structure atomique d'une couche de diosmectite, constituée d'une feuille d'octaèdres Al (O, OH) ₆ entre deux feuilles de tétraèdres SiO ₄	P :59
Figure B.2.2 : SMECTA [®]	P :60
Figure B.2.3 : Bedelix [®]	P :66
Figure B.2.4 : Structure moléculaire de la diméticone.	P :67
Figure B.2.5 : Pepsane [®]	P :68
Figure B.2.6 : Delice Solution [®]	P :69
Figure B.2.7 : Formule chimique de siméticone.	P :71
Figure B.2.9 : RENNIE Deflatine [®]	P :72
Figure B.2.8 : METEOSPASYL [®]	P :72
Figure B.2.10 : Bain de sable, aussi appelé psammatothérapie, ou encore sablothérapie..	P :77

*INTRODUCTION
GÉNÉRALE*

Introduction générale :

Les origines et les progrès de la pharmacie, de la chimie et de la découverte de médicaments sont étroitement liés. La chimie offre aux pharmaciens une compréhension approfondie des mécanismes d'action des médicaments, des relations structure-activité (SAR), des propriétés acido-basiques et physico-chimiques et des profils d'absorption, de distribution, de métabolisme, d'excrétion et de toxicité.

Ce n'est pas un hasard si la plupart des molécules interstellaires contiennent du carbone : il s'agit du quatrième élément chimique en nombre dans l'Univers. C'est aussi le plus « souple » : il se combine facilement aux autres atomes, et de plusieurs façons possibles, pour former de nombreuses molécules [1].

Le silicium se situe juste sous le carbone dans la classification périodique. Il est normalement tétravalent, mais la spécificité du silicium entraîne des différences importantes entre la chimie organosilicique et la chimie organique.

Ces propriétés rendent la chimie du carbone, et la chimie du silicium très riche, mais pour ce qui concerne le travail présenté dans le cadre de cette thèse, nous allons nous concentrer sur la chimie inorganique de ces deux éléments, c'est ce que nous verrons à travers le contenu du premier chapitre de cette thèse, où nous pouvons en apprendre plus sur les propriétés physico-chimiques de ces deux éléments et l'étude des divers corps simples existant dans la nature ou obtenus artificiellement et celle des composés, ainsi que leurs applications dans la plupart des aspects de l'industrie chimique.

Du fait que le carbone et le silicium occupent une place importante dans le domaine de la santé, l'étude pharmaceutique de ces deux éléments chimiques a été traitée dans le chapitre deux de cette thèse. Pour les dérivés du carbone, nous nous sommes intéressés à l'utilisation médicale du charbon actif, en particulier dans les maladies du système digestif ainsi que dans les cas d'empoisonnements, puis nous avons abordé la molécule de bicarbonate de sodium, notamment son utilisation en cas d'acidose métabolique.

Pour le silicium, nous nous sommes intéressés à l'usage pharmaceutique des principes actifs à base de silicium tel que : la diosmectite, La montmorillonite, la diméticone et la siméticone, ainsi que à l'usage pharmaceutique des compléments alimentaires à base de silicium.

CHAPITRE 1 :
ÉTUDE CHIMIQUE
DU CARBONE ET
SILICIUM

1.1 Étude chimique du carbone :

1.1.1 Généralités :

Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6, de symbole C. Il possède trois isotopes naturels : ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C ; les deux premiers sont stables tandis que le troisième est radioactif de demi-vie 5 730 années [1].

Le carbone est la tête de file du groupe des cristallogènes. Le corps simple carbone présente plusieurs formes allotropiques dont principalement le graphite et le diamant. L'élément carbone forme divers composés inorganiques comme le dioxyde de carbone CO_2 , et une grande variété de composés organiques et de polymères. C'est l'élément de base de toutes les formes de vie connues [1].

L'élément carbone n'est pas directement issu du Big Bang (nucléosynthèse primordiale), car les conditions de sa formation n'étaient pas réunies (la dilatation et le refroidissement de l'univers ont été trop rapides). Le carbone est en revanche produit en masse dans le cœur des étoiles très massives, dites de la branche horizontale, où trois noyaux d'hélium fusionnent (réaction triple alpha) [6].

Le carbone est présent sur Terre depuis la formation de celle-ci. Il existe sous forme de sédiments, charbon, pétrole, et également sous sa forme pure graphite, diamant. Les diamants naturels pouvant se trouver dans la kimberlite (La kimberlite est une roche ignée ultrabasique riche en éléments volatils et que l'on trouve, sous forme de brèches) [7] des cheminées d'anciens volcans, notamment en Afrique du Sud et dans l'Arkansas. On peut parfois trouver des diamants microscopiques dans certaines météorites [6].

Tableau I : Les propriétés atomiques du carbone [81].

Numéro atomique	6
Masse atomique	12,011 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	2.5
Masse volumique	2,2 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	3652 °C (sub)
Température d'ébullition	4827 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,091 nm
Rayon ionique	0,26 nm (-4) 0,015 (+4)
Isotopes	3 dont 1 radioactif
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ²
Energie de première ionisation	1086,1 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	2351,9 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	4618,8 kJ.mol ⁻¹

1.1.2 Abondance et état naturel :

Le carbone est le 4^e élément le plus abondant dans l'univers et le 15^e le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est présent sur Terre à l'état de corps simple (charbon et diamants), de composés inorganiques (CO_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et de composés organiques (biomasse, pétrole et gaz naturel). De nombreuses structures basées sur le carbone ont également été synthétisées : charbon actif, noir de carbone, fibres, nanotubes, fullerènes et graphène [1].

1.1.3 Histoire et étymologie :

La fabrication de carbone sous forme de charbon de bois par carbonisation de bois sous une couche de terre était aussi connue des Romains [2]. Le carbone sous sa forme diamant est connu depuis l'antiquité en Asie, Son nom vient aussi du romain *adámas*, *adámantis* ("acier dur").

La notion d'élément « carbone » apparaît lorsque René Antoine Ferchault de Réaumur étudie la formation d'acier à partir de fer, il constate que cette transformation correspond à l'absorption d'un élément par le fer [2]. En 1772, Antoine Lavoisier étudie ensuite la combustion de charbon et de diamant, il constate la formation quantitative de dioxyde de carbone mais ne détecte pas la formation d'eau. Il prouve ainsi que ces deux matériaux sont formés uniquement de carbone.

Le graphite naturel était connu depuis l'antiquité, mais sa nature n'était pas comprise car on le confondait avec la molybdénite et on croyait que c'était une forme de plomb. En 1779, Carl Wilhelm Scheele démontre, lui aussi par oxydation du graphite, qu'il est composé principalement de carbone. En 1787, la Nomenclature chimique de Louis-Bernard Guyton-Morveau lui consacre un article en définissant le carbone comme la forme pure du charbon [86].

Le nom carbone n'apparaît dans le dictionnaire de l'Académie française qu'à sa 6^e édition (1832-5). Le XIX^e siècle correspond à l'essor du carbone pour la production d'énergie. Par exemple, en 1865 Antoine César Becquerel [3] publie le contenu en carbone des principales formes de bois d'énergie achetés à l'époque à Paris [4].

L'histoire est ensuite marquée par l'importance accrue du carbone, on peut citer par exemple:

1828 : Découverte des composés organiques et de la chimie organique.

1985 : Découverte des fullerènes par Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley.

2004 : Découverte du graphène par Andre Geim, composé d'une seule couche de graphite.

1.1.4 Isotopes et masse atomique :

Le carbone possède deux isotopes stables dans la nature,

^{12}C (abondance = 98,93 %) et ^{13}C (abondance = 1,07 %). Le premier, ^{12}C , a été choisi comme nucléide de référence unique pour la masse atomique 12, après plusieurs propositions (anciennement l'hydrogène, puis conjointement avec l'oxygène pour les chimistes). La masse

atomique du carbone, est légèrement supérieure à 12 en raison de la présence de l'autre isotope, ^{13}C [6].

L'isotope ^{13}C avec son spin nucléaire non nul de $(\frac{1}{2})$ est utilisé en RMN (résonance magnétique nucléaire) pour élucider les structures des composés organique [5].

Le radioisotope ^{14}C n'existe qu'à l'état de traces. Il a une période de 5 730 ans et est couramment utilisé pour la datation d'objets archéologiques jusqu'à 50 000 ans. Il ne sera d'aucune utilité pour les archéologues de demain intéressés par les trésors de la civilisation actuelle car les explosions thermonucléaires réalisées dans l'atmosphère à partir des années 1960 ont créé des excès considérables [3].

Le radioisotope ^{11}C a une période de 20 minutes. Cette courte période et la relative facilité de substituer un atome de ^{11}C à un atome de carbone ^{12}C (stable) en font un isotope utilisé en médecine nucléaire, notamment en radiopharmacie. Les radiotraceurs les plus utilisés à ce jour sont le ^{11}C -Raclopride qui se fixe préférentiellement sur les récepteurs dopaminergiques D2, et le ^{11}C -Acétate utilisé en imagerie cardiaque [6].

1.1.5 Structure électronique et possibilité de liaison :

Le carbone possédant 6 électrons adopte une configuration électronique à l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type σ (première liaison avec un atome) ou de type π (seconde ou troisième liaison). Les liaisons de type π sont toujours accompagnées d'une liaison de type σ . Le recouvrement des fonctions électroniques dans une liaison π est plus faible. Ces liaisons sont donc moins « solides » [6].

1.1.6 Allotropes du carbone :

« Tous les corps simples du groupe 14 sont des réducteurs. Le carbone est le réducteur industriel n°1. » [5]

Le diamant et le graphite sont les deux formes allotropiques les plus répandues du carbone, elles diffèrent par leur aspect et leurs propriétés. Cette différence est due à leur structure (figure A.1.1).

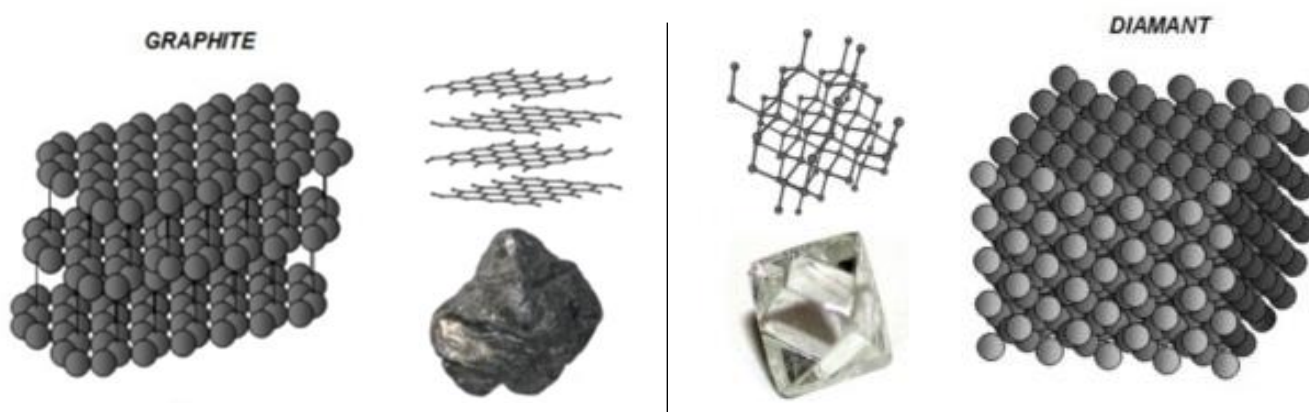


Figure A.1.1 : Représentations du graphite et du diamant [79].

Dans les conditions de pression normales, le carbone est sous la forme « graphite », dans laquelle chaque atome est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés, comme ceux des composés aromatiques hydrocarbonés. Grâce à la délocalisation des orbitales π , le graphite conduit l'électricité. Le graphite est cassable, car les liaisons chimiques entre les plans sont faibles (2 % de celles des plans) et les couches glissent donc facilement les unes par rapport aux autres [79].

Sous très haute pression, le carbone cristallise dans un système cubique à face centrée nommé « diamant », dans lequel chaque atome est lié à quatre autres (distance interatomique de 136 pm). Le diamant, grâce à la résistance des liaisons carbone-carbone, est, avec le nitrure de bore, la matière la plus dure à rayer. À température ambiante, la métamorphose en graphite est si lente qu'elle paraît invisible. Sous certaines conditions, le carbone se cristallise en lonsdaléite, une forme similaire au diamant mais hexagonale. De toutes les pierres précieuses, le diamant est la seule à se consumer complètement [6].

En plus du graphite (pur sp^2) et du diamant (pur sp^3), le carbone existe sous forme amorphe et hautement désordonnée (a-C).

Le carbone se sublime à 5 100 K. Sous forme gazeuse, il se constitue habituellement en petites chaînes d'atomes appelées carbynes. Refroidies très lentement, celles-ci fusionnent pour former les feuilles graphitiques irrégulières et déformées qui composent la suie. Parmi ces dernières, on trouve en particulier, la forme sphérique mono-feuillet appelée « fullerène », ou de son nom complet « buckminsterfullerène », On l'appelle plus simplement « footballène », car il a la forme d'un ballon de football avec ses 12 pentagones et 20 hexagones [5] (figure A.1.2), C_{60} , et ses variétés (C_n $n \leq 20 \leq 100$), qui forment des structures extrêmement rigides.

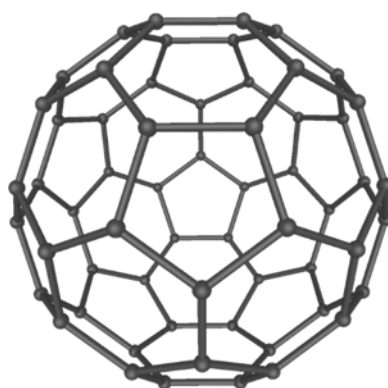


Figure A.1.2 : Structure moléculaire du Fullerène C_{60} [6].

Les oignons de carbone sont des structures basées sur une structure de type fullerène, mais dont la paroi est constituée de plusieurs couches de carbone.

Les formes cylindriques du carbone sont appelées nanotubes (nanotube de carbone, abréviation : NTC). Elles ont été découvertes dans le culot se formant à la cathode de l'arc électrique durant la synthèse de fullerènes. Ces objets de diamètre nanométrique et de longueur atteignant parfois le millimètre se présentent comme des plans de carbone d'épaisseur

monoatomique (ou graphène : il peut être simplement obtenu en prélevant un plan unique de carbone d'un cristal de graphite.) enroulés sur eux-mêmes et formant un tube de diamètre nanométrique). Les nanotubes dont la paroi n'est constituée que d'un seul plan de carbone sont dits « monofeuillets ». Les nanotubes fabriqués par la méthode de l'arc électrique sont presque tous « multifeuillets ».

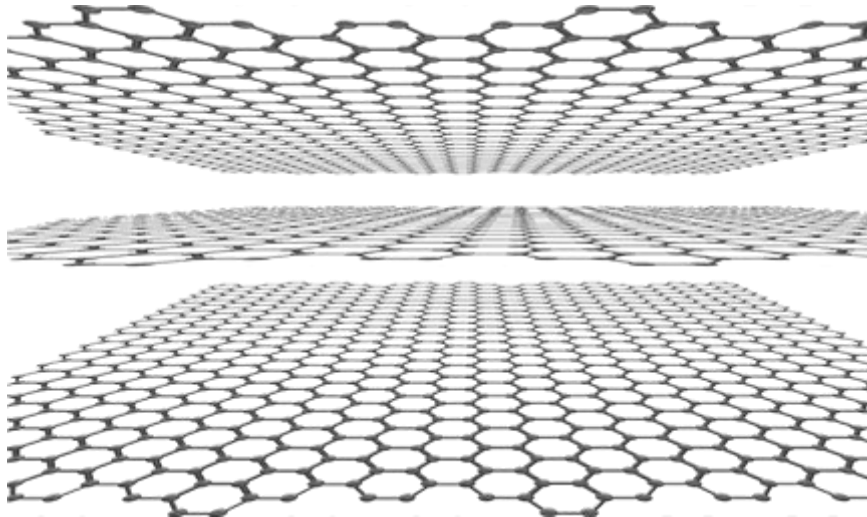


Figure A.1.3 : Une représentation visuelle de la structure d'un segment microscopique en couches de graphène [87].

Conjointement à ces structures, on observe un grand nombre de nanoparticules polyédriques. À l'image des oignons et des nanotubes multifeuillets, les observations en microscopie électronique en transmission haute résolution ((en) HRTEM: *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) révèlent que ces nanoparticules de carbone sont constituées de plusieurs couches de graphène, fermées, laissant une cavité nanométrique en leur centre [79].

1.1.6.1 Graphite :

Le graphite est un empilement de structures cristallines hexagonales et monoplanes (appelé aussi : graphènes) et de couleur grise. C'est la forme stable à température et pression ambiante [5].

La structure du graphite [5]:

Description structurale, caractère de liaison et dimensionnalité :

- i) Le graphite peut être décrit comme une succession alternée de plans d'hexagones non centrés de côté égal à 141,8 pm et séparés de 334,8 pm (figure A.1.4). Il ne s'agit donc pas d'une disposition d'atomes selon un empilement dérivé d'un empilement hexagonal compact.

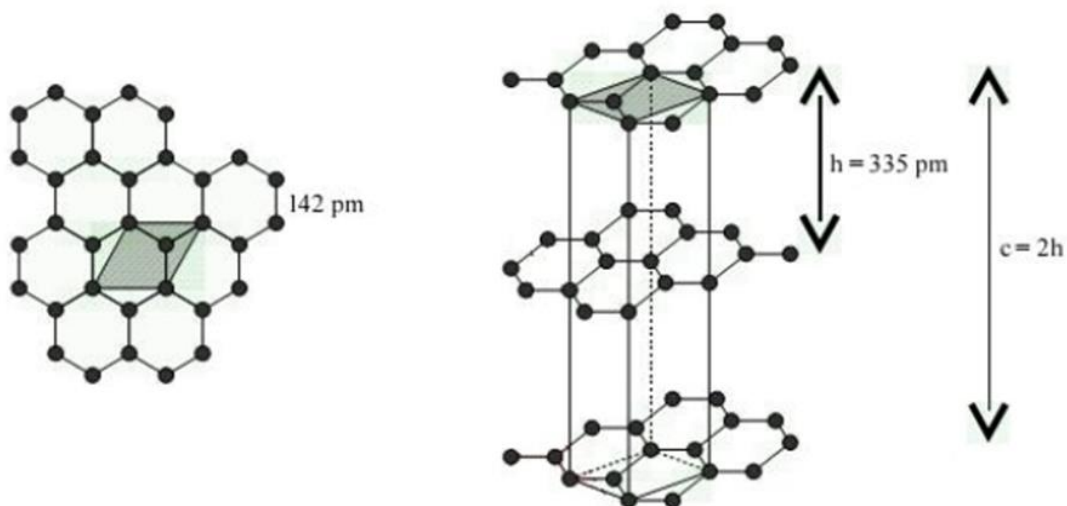


Figure A.1.4 : Structure du graphite.

ii) Les plans graphitiques sont maintenus entre eux par des forces de van der Waals relativement faibles ($\approx 20 \text{ KJ.mol}^{-1}$) : les nuages électroniques π de part et d'autre d'un plan graphitique se repoussent et expliquent la valeur élevée de la distance inter-plan.

Les plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres, d'où les propriétés lubrifiantes du graphite.

On comprend que l'orientation mutuelle des plans soit en fait très irrégulière. La structure est particulièrement désordonnée lorsque le graphite est préparé à basse température : c'est le « carbone amorphe », qui porte mal son nom, car le matériau est constitué de cristallites d'orientation très irrégulière les unes par rapport aux autres.

iii) Caractère de la liaison et dimensionnalité :

Le graphite est un solide bidimensionnel 2D macro covalent. Chaque atome C échange 3 liaisons σ C-C coplanaires avec trois atomes voisins aux sommets d'un triangle équilatéral et une liaison à caractère π , délocalisée.

1.1.6.2 Diamant :

La structure est cubique à faces centrées (figure A.1.5) :



Figure A.1.5 : Structure du diamant.

Description structurale, caractère de la liaison et dimensionnalité [5] :

- i) La maille du diamant peut être décrite à partir d'une maille cubique à face centrées hypothétique d'atomes de carbone identique à celle de la structure des métaux en empilement cubique compact. Sur les huit sites tétraédriques, la moitié seulement sont occupés,
- ii) Les atomes de carbone forment des cycles cyclohexaniques en conformation chaise,
- iii) Caractère de la liaison et dimensionnalité :
Chaque atome de carbone aux sommets d'un tétraèdre. Il y a formation d'un solide tridimensionnel 3D macrovalent.

Autre formes allotropiques du carbone :

1.1.6.3 Lonsdaléite :

La **lonsdaléite** est un minéral qui est, avec le diamant et le graphite, l'une des trois formes cristallisées naturelles du carbone. C'est un élément natif très rare ; il a été découvert en 1967 dans le cratère météoritique de « Canyon Diablo » en Arizona. Le nom « lonsdaléite » vient de Kathleen Lonsdale (1903-1971), cristallographe anglaise.

La lonsdaléite est l'allotrope hexagonal du diamant (Figure A.1.6). L'empilement des atomes de carbone dans la lonsdaléite est de type *AABB*, au lieu de *AABBC* dans le diamant : ce sont deux polytypes, qui diffèrent par l'empilement des atomes de carbone. Dans les deux polytypes, ceux-ci ont une coordination tétraédrique.

En février 2009, une équipe internationale de chercheurs, menée par Zicheng Pan à l'université Jiao-tong de Shanghai, a montré que la lonsdaléite résiste à 58 % de pression de plus que le diamant [8].

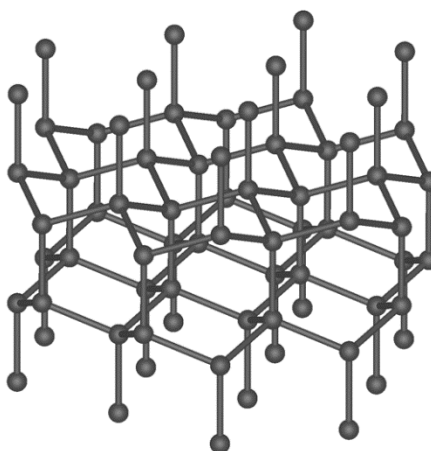


Figure A.1.6 : Structure cristalline de la lonsdaléite.

1.1.6.4 Fullerène :

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996 [80].

Variation :

Depuis la découverte des fullerènes en 1985, les variations structurelles des fullerènes découverts vont au-delà des fragments eux-mêmes.

Par exemple, il existe des :

- Buckyballes : le plus petit est le C_{20} (synthétisé en phases gazeuse et solide [9]) et le plus commun est le C_{60} ;
- Mégatubes : plus grands en diamètre que les nanotubes et ayant des parois de différentes largeurs ;
- Polymères : chaînes à deux ou trois dimensions qui sont formées sous haute pression à des températures élevées ;
- Nano « oignons » : particules sphériques basées sur de multiples strates de carbone entourant un cœur de buckyball, proposés comme lubrifiants (figure A.1.7) ;

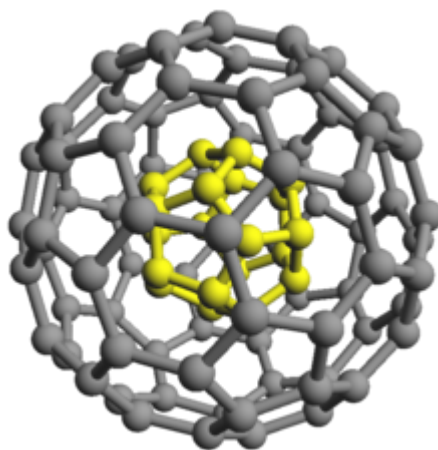


Figure A.1.7 : Oignon de fullerène à deux couches C_{20} et C_{80} . Le fullerène C_{20} est montré en jaune à l'intérieur du fullerène C_{80} en gris.



Figure A.1.8 : structure du Buckyballe C₂₀.

Structures des fullerènes :

Pour qu'un fullerène soit stable, les anneaux pentagonaux ne doivent pas être adjacents. D'une façon générale, on définit les fullerènes C_{2n} comme étant des structures fermées composées de $(2n-20)/2$ hexagones et de 12 pentagones. La plus petite molécule sphérique répondant à cette définition est le C₆₀. C'est également le fullerène le plus fréquent. Les fullerènes C₆₀ cristallisent dans le système cubique faces centrées (CFC). Le solide obtenu, à la différence du diamant et du graphite, est un solide moléculaire (cohésion cristalline de type Van der Waals), et chaque molécule C₆₀ peut tourner librement sur elle-même.

Donc Il y a beaucoup de formes de fullerènes possibles, des formes artificielles et naturelles ; C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₅₀, C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₈₄, ...

Formation des fullerènes :

Les fullerènes sont obtenus à partir du graphite vaporisé sous une atmosphère de gaz neutre, hélium ou argon [6].

Nanoparticule :

Les fullerènes possèdent une structure sphérique creuse de dimensions de l'ordre du nanomètre. Cela en fait des nanoparticules et en tant que telles, leurs propriétés chimiques doivent être étudiées différemment. Aussi, les fullerènes sont peu solubles dans l'eau ($1,3 \times 10^{-11}$ mg/mL), mais ils peuvent former des suspensions colloïdales et des agrégats, ce qui peut augmenter leur solubilité par un facteur allant jusqu'à 10^{16} fois [10]. De plus, ils peuvent complexer avec la matière organique dissoute et la matière en suspension, ce qui augmente leur mobilité.

Usages des fullerènes :

Les fullerènes sont le deuxième type de nanoparticules le plus utilisé après celles d'argent. Leurs propriétés de structure, conductrices et lubrifiantes font qu'ils sont utilisés dans plusieurs champs d'activités. Parmi ceux-ci, on retrouve le domaine pharmaceutique, des produits cosmétiques, de l'électronique et de la photovoltaïque [6].

Intérêt pharmaceutique du fullerène [88]:

À ce jour, plus de 1 300 études scientifiques ont été publiées sur les fullerènes, dont une importante étude réalisée sur des rats, qui suscite de grands espoirs et continue à faire parler d'elle...

• **Une exceptionnelle capacité à lutter contre le stress oxydatif :**

Ces effets spectaculaires ont été rapportés à la diminution du stress oxydatif, mais aussi à son absorption remarquable et totale au niveau du tractus gastro-intestinal ainsi qu'à sa totale disparition dans les dix heures suivant son absorption.

• **Un fort pouvoir de pénétration cellulaire :**

Le C₆₀ fullerène, de par son grand nombre de doubles liaisons, se comporte donc comme un puissant antioxydant. Mais sa capacité à pénétrer facilement à l'intérieur même des cellules, dans leur noyau et leurs mitochondries, donc utilisé contre les maladies neuro-dégénératives.

Le C₆₀ fullerène, de par sa très petite taille, traverse aisément la barrière hémato-encéphalique. Cette incroyable propriété peut conduire à de nombreuses applications médicales, notamment dans le domaine des nanomédecines, par la mise au point de nouveaux composés actifs qui pourront être utilisés par le cerveau.

Des études en cours montrent d'ailleurs qu'il retarde les symptômes de la sclérose latérale amyotrophique (SLA) et ses capacités antioxydantes laissent penser qu'il possède des effets neuroprotecteurs contre des maladies dégénératives de type Parkinson.

Le C₆₀ fullerène pourrait même être envisagé comme un élément actif dans le traitement de la maladie d'Alzheimer, car les chercheurs ont montré qu'il s'opposait à l'agrégation des protéines bêta-amyloïdes et à la dégénérescence des neurones pyramidaux de l'hippocampe. Ce qui pourrait conduire au développement de nouveaux médicaments à visée cérébrale, associant des propriétés antioxydantes et antiagrégantes.

• **Un adjuvant précieux en cancérologie :**

Les fullerènes s'avèrent être également de puissants transporteurs pour les médicaments classiques utilisés par exemple en cancérologie, permettant d'atteindre ainsi avec plus de précision la cible tumorale, grâce à leurs propriétés autophagiques vis-à-vis des cellules cancéreuses.

• **Anti-inflammatoire et immunomodulateur :**

Le C₆₀ fullerène agit aussi comme inhibiteur de la réponse allergique et pourrait prévenir certaines maladies inflammatoires comme l'asthme, l'arthrite inflammatoire ou la sclérose en plaques, en inhibant l'élévation des IgE et la libération d'histamine in vivo.

1.1.6.5 Nanotube de carbone :

Les **nanotubes de carbone** sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet (SWNT ou SWCNT, pour *Single-Walled (Carbon) Nanotubes*) et multi-feuillets (MWNT ou MWCNT, pour *Multi-Walled (Carbon) Nanotubes*).

Les conductivité électrique, conductivité thermique et résistance mécanique des nanotubes de carbone sont remarquablement élevées dans leur sens longitudinal. Ils font partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines.

Intérêt en médecine :

Une caractéristique des nanotubes de carbone à simple paroi, pouvant être exploitée dans le cadre des thérapies anticancéreuses, consiste en leur capacité à absorber fortement la lumière dans la région du proche infrarouge (longueur d'onde entre 700 et 1 100 nm) [89].

Les systèmes biologiques sont transparents et donc n'absorbent pas la lumière dans cette région spectrale. Cette propriété intrinsèque des nanotubes peut être utilisée pour induire la mort cellulaire en réponse à une irradiation qui cause une augmentation locale de la température des cellules qui ont internalisé des nanotubes de carbone [90, 91].

Une étude très similaire avait déjà été publiée en 2007 [92], étude dans laquelle des nanotubes de carbone à simple paroi avaient été fonctionnalisés avec des anticorps spécifiques des récepteurs de surface HER2 (*human epidermal growth factor receptor*) et IGF1R (*insulin growth factor 1 receptor*) qui sont surexprimés par un grand nombre de cellules tumorales. Ces nanotubes ont montré une interaction sélective avec des lignées cellulaires dérivées de cancer du sein. Une fois cette interaction réalisée, les cellules ont été irradiées avec des photons infrarouges provoquant leur mort.

Le mécanisme d'action : Les cellules cancéreuses sont ciblées par des nanotubes de carbone fonctionnalisés de manière non covalente. Après internalisation, l'irradiation avec un laser émettant dans la longueur d'onde du proche infrarouge provoque une absorption d'énergie par les nanotubes qui est libérée sous forme de chaleur. L'augmentation de température induit la mort cellulaire (figure A.1.9) [93].

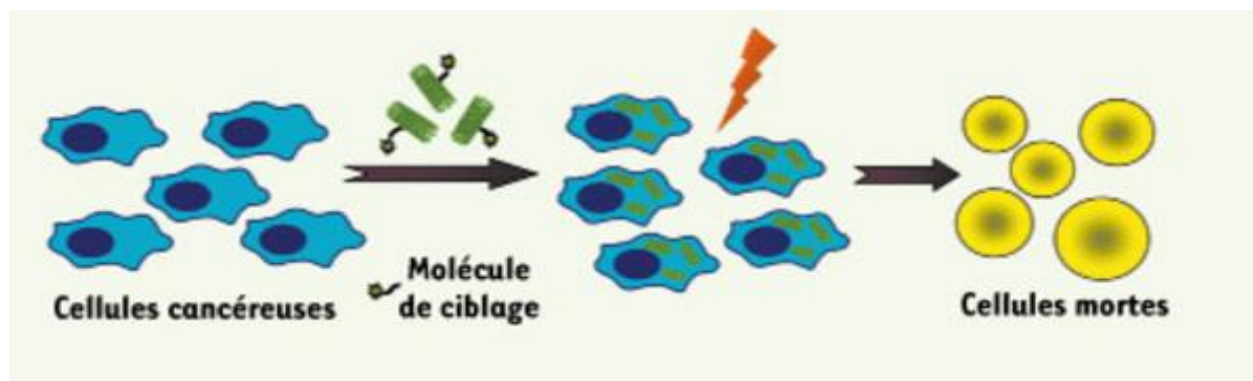


Figure A.1.9 : Les cellules cancéreuses sont ciblées par des nanotubes de carbone [93].

1.1.7 Carbone amorphe :

Comme déjà dit précédemment, le carbone existe sous **forme amorphe** et hautement désordonnée (a-C). Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite ou à quatre liaisons de type diamant. De nombreuses méthodes sont utilisées pour fabriquer du a-C : pulvérisation, évaporation par faisceau d'électrons, dépôt à l'arc électrique, ablation laser...

1.1.8 Composés du carbone :

Le carbone est le composant essentiel des composés organiques, qui contiennent fréquemment au moins une liaison carbone-hydrogène. Cependant le carbone existe aussi dans la nature sous forme inorganique, principalement sous la forme de dioxyde de carbone.

1.1.8.1 Carbone organique :

La chimie du carbone est essentiellement covalente. Le carbone est à la base d'une multitude de composés pouvant contenir un grand nombre d'atomes, en association avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le phosphore, le soufre, et les métaux, par liaisons simples, doubles ou triples. L'étude et la synthèse de ces composés constituent la chimie organique. Les principaux composés organiques du carbone sont les « hydrocarbures » des molécules associant carbone et hydrogène. On classe les hydrocarbures en trois familles :

Les alcanes, où le carbone forme des liaisons sp^3 (« simples ») : méthane CH_4 , éthane C_2H_6 , etc.

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés. Ils ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène, liés entre eux par des liaisons simples, les atomes de carbone sont reliés à un nombre maximal d'atomes d'hydrogène d'où le nom de « saturé ». Les alcanes non cycliques possèdent une formule brute de la forme C_nH_{2n+2} où n est un entier naturel non nul.

La structure de base des alcanes :

L'hybridation des orbitales de l'atome C explique la géométrie des molécules d'alcane (figure A.1.10), Ces grandeurs se retrouvent approximativement dans tous les alcanes.

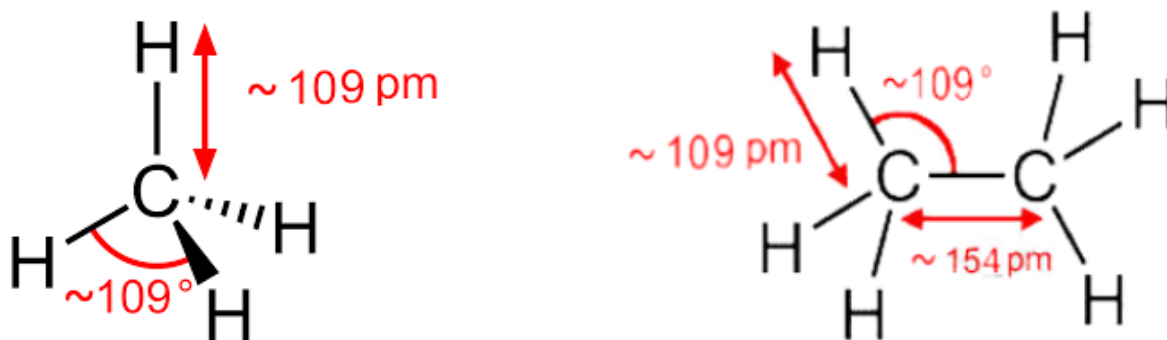


Figure A.1.10 : La géométrie des molécules d'alcane.

Les alcènes, où au moins un carbone forme des liaisons (« double ») (carbones sp^2) : éthène (éthylène) C_2H_4 , propène C_3H_6 , etc. ;

Les alcynes, où au moins un carbone forme des liaisons (« triple ») (carbones sp) : éthyne (acétylène) C_2H_2 , propyne C_3H_4 , etc.

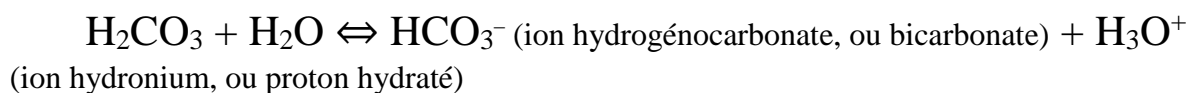
les hydrocarbures aromatiques, où les atomes de carbone forment des cycles ou noyaux stabilisés par des liaisons π délocalisées.

1.1.8.2 Carbone minéral :

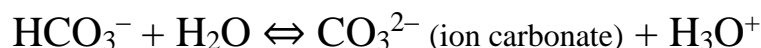
La molécule de dioxyde de carbone CO_2 existe à l'état gazeux dans l'atmosphère terrestre. Une certaine quantité de ce CO_2 se dissout dans les eaux océaniques et continentales, et une partie du CO_2 dissous réagit avec la molécule d'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 suivant la réaction :



Puis H_2CO_3 (dihydrogénocarbonate, ou acide carbonique), étant un diacide, cède ses deux protons dans la mesure des constantes d'acidité des couples acido-basiques (H_2CO_3/HCO_3^-) et (HCO_3^-/CO_3^{2-}) et de la composition initiale en solutés acido-basiques de l'eau selon les équations :



et :



Or il se trouve que dans l'eau de mer, ce système de carbonates est présent en grandes quantités et dans des proportions telles qu'il joue un rôle tampon fondamental dans l'acidité de l'eau océanique (pH 8.1 - 8.4) qu'il permet de rendre très stable. Ce taux de carbonates (et de borates, pour être exact) s'appelle l'alcalinité ou titre alcalimétrique complet (TAC, mesuré en degrés français, ou kH mesuré en °allemands ; il existe d'autres unités. Le mieux est de parler en ppm, ou parties par million). On pourra qualifier le carbone contenu dans le dioxyde de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogénocarbonate et le carbonate, de carbone inorganique. C'est aussi valable pour le carbone diamant et les autres variétés allotropiques du cristal de carbone [6].

1.1.9 Cycle du carbone :

Le recyclage des éléments à travers les diverses composantes à la surface de la Planète est fortement lié au fait que la Terre est une planète vivante. L'élément le plus critique attaché

à ce recyclage est sans contredit le carbone. Depuis que le cycle biologique du carbone est apparu sur Terre, il a en quelque sorte transformé cette planète en un système fermé qui assure sa continuité. Il est le constituant majeur de deux gaz à effet de serre, CO_2 et CH_4 , sans lequel il ne saurait y avoir de vie sur terre ; son recyclage influence particulièrement la productivité biologique et le climat [98]. Le cycle global du carbone implique des processus qui agissent en milieu terrestre et en milieu océanique, Parmi les processus qui permettent le recyclage chimique du carbone, certains sont très rapides (processus biochimiques) alors que d'autres se déroulent sur plusieurs centaines d'années (processus géochimiques).

❖ Les principaux processus biochimiques se déroulant lors du cycle du carbone sont [99] :

1. La photosynthèse :

La photosynthèse se déroule autant en milieu terrestre qu'en milieu aquatique. Par ce processus, les végétaux emmagasinent du carbone d'origine atmosphérique ou dissous dans l'eau. Ils utilisent l'énergie solaire pour transformer le dioxyde de carbone (CO_2) en glucose en produisant du dioxygène. Le glucose servira ainsi de matière organique servant à la fabrication des tissus végétaux.

2. La consommation :

La consommation se déroule autant en milieu terrestre qu'en milieu aquatique. Les animaux herbivores obtiennent le carbone nécessaire à leur croissance en consommant des végétaux. Les animaux carnivores, quant à eux, absorbent le carbone contenu dans les animaux dont ils se nourrissent. Le carbone est ainsi transféré d'un échelon à l'autre le long d'une chaîne alimentaire.

3. La respiration :

La respiration se déroule autant en milieu terrestre qu'en milieu aquatique. Le carbone est retourné à l'atmosphère par le processus de respiration. Tous les êtres vivants, qu'ils soient végétal ou animal, respirent. Ils rejettent donc dans l'atmosphère ou dans l'hydrosphère, sous forme de dioxyde de carbone, une partie de la quantité de carbone qu'ils avaient ingéré au départ.

4. La décomposition et la fermentation :

La portion du carbone qui n'est pas relâchée par la respiration s'élimine dans les déchets végétaux et animaux (urine, selles, organismes morts, etc.). Dans les sols et les sédiments des lacs et des océans, ces déchets sont décomposés par des microorganismes. Selon la présence ou l'absence de dioxygène, les décomposeurs effectueront la décomposition ou la fermentation de la matière organique. Ces processus libèrent du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4) tout en permettant de transformer la matière organique en matière inorganique.

5. La déforestation et les feux de forêts.

❖ Les principaux processus géochimiques se déroulant lors du cycle du carbone sont [98]:

1. La dissolution et la fixation en carbonate de calcium ;
2. La sédimentation et la fossilisation ;
3. Le volcanisme ;
4. La combustion de combustibles fossiles.

1.1.9.1 Cycle global du carbone :

La figure A.1.11 ci-dessous présente le cycle global du carbone et ses flux entre les quatre sphères "superficielles" de la Planète: lithosphère, hydrosphère, biosphère et atmosphère. Y est indiquée aussi la dimension des réservoirs de carbone impliqués, exprimée en Gt_c (Gt_c = gigatonnes en équivalent carbone), c'est-à-dire en milliards de tonnes métriques de carbone [98].

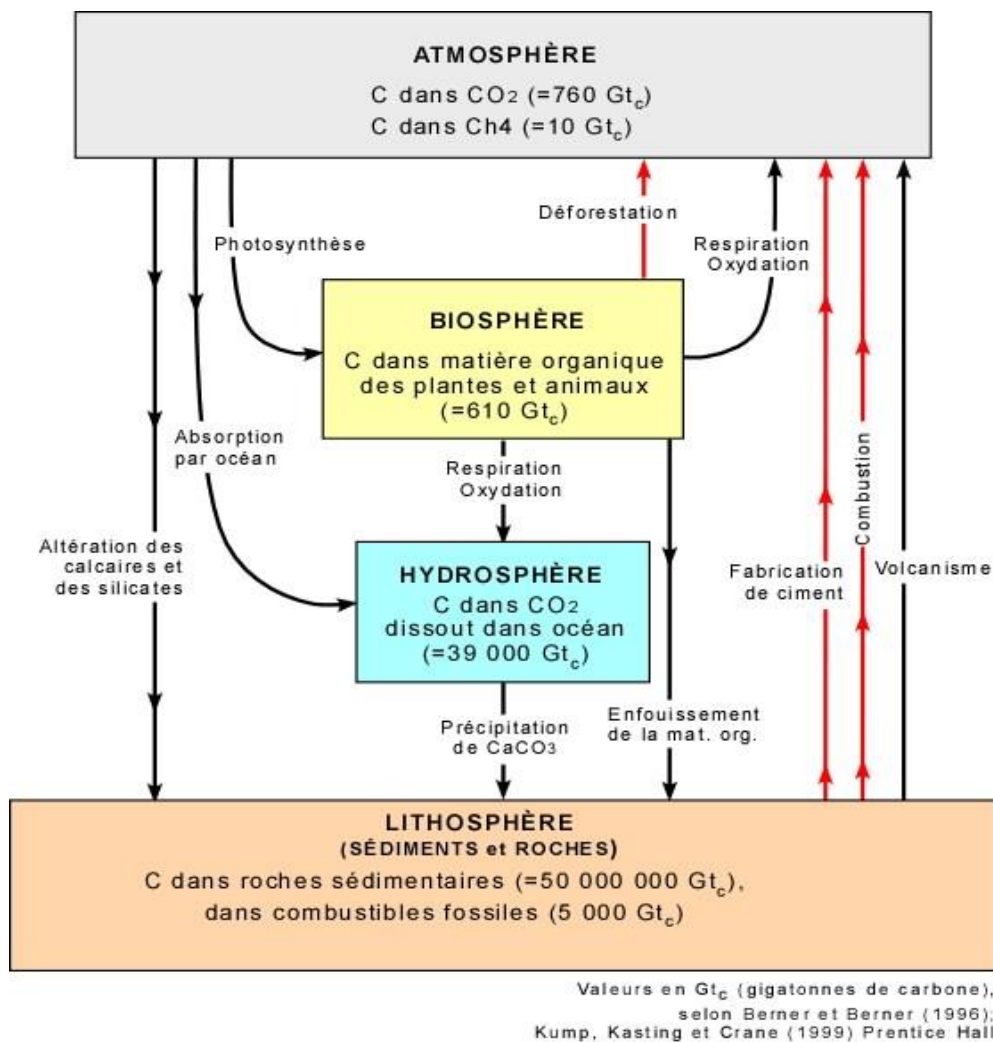


Figure A.1.11 : Le cycle global du carbone. [98]

On y voit que le grand réservoir de carbone est constitué par les roches sédimentaires. Un autre grand réservoir est l'océan. C'est dire que la pellicule superficielle de la planète recèle relativement peu de carbone, mais ce carbone est ô combien important pour la Vie et l'influence qu'il y exerce. Au niveau des flux entre les réservoirs, on évalue que le temps de résidence d'un atome de carbone est de 4 ans dans l'atmosphère, de 11 ans dans la biosphère, de 385 ans dans l'hydrosphère superficielle (océan de 0 à 100 m), de plus de 100 Ka (milliers d'années) dans l'océan profond et de quelques 200 Ma (millions d'années) dans la lithosphère. Il est important

de se rappeler de ces valeurs relatives dans toute discussion sur l'impact des gaz à effet de serre, en particulier le CO_2 , sur les changements climatiques et les échelles de temps impliquées.

Dans le cycle global du carbone, il y a une hiérarchie de sous-cycles opérant à diverses échelles, de la décennie (le recyclage du CO_2 par les plantes) aux centaines de millions d'années (le recyclage du carbone organique par l'intermédiaire des roches sédimentaires ou des hydrocarbures par exemple). Les processus physiques, chimiques et biologiques agissent ensemble et sont si intimement liés qu'il devient difficile de les départager

1.1.9.2 Cycle du carbone inorganique :

Les réservoirs importants de C_{inorg} sont l'atmosphère, les océans, ainsi que les sédiments et roches carbonatées, principalement les calcaires CaCO_3 , mais aussi les dolomies $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [98].

La figure A.1.12 qui suit résume le cycle du carbone inorganique, en indiquant la dimension des réservoirs (chiffres noirs) et les flux (chiffres rouges) entre ces réservoirs.

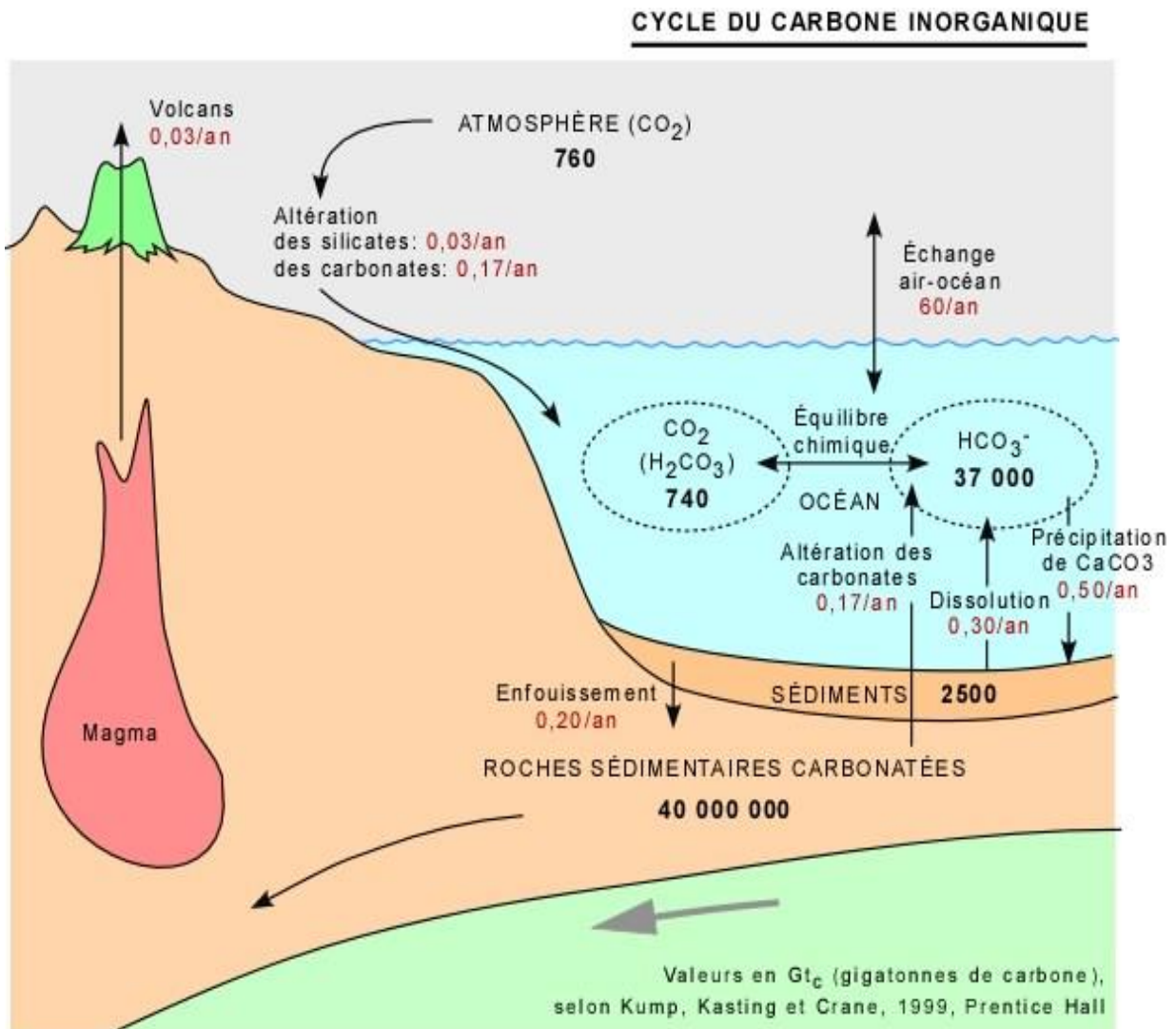


Figure A.1.12 : Le cycle du carbone inorganique [98].

L'échange entre le CO_2 atmosphérique et le CO_2 de la surface des océans a tendance à se maintenir à l'équilibre. L'altération chimique des roches continentales convertit le CO_2 dissout dans les eaux météoriques (eaux de pluies et des sols) en HCO_3^- qui est transporté dans les océans par les eaux de ruissellement. Les organismes combinent ce HCO_3^- au Ca^{2+} pour sécréter leur squelette ou leur coquille de CaCO_3 . Une partie de ce CaCO_3 se dissout dans la colonne d'eau et sur les fonds océaniques; l'autre partie s'accumule sur les planchers océaniques et est éventuellement enfouie pour former des roches sédimentaires carbonatées. Ces dernières sont ramenées à la surface après plusieurs dizaines de millions d'années par les mouvements tectoniques reliés à la tectonique des plaques. Une partie du carbone des roches carbonatées est recyclée dans les magmas de subduction et retournée à l'atmosphère sous forme de CO_2 émis par les volcans.

1.2 Etude chimique du silicium :

1.2.1 Généralités :

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. C'est un membre du groupe des cristallogènes, Il appartient au groupe 14 du tableau périodique (inséré entre le carbone, plus léger, et le germanium plus lourd).

Confusion possible : en anglais, silicon désigne le silicium, silicone désigne le silicone et silica désigne la silice.

1.2.2 Abondance et état naturel :

Le Silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 25,7 % de sa masse [94], mais il n'est comparativement présent qu'en relativement faible quantité dans la matière constituant le vivant. Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), d'origine biogène (fabriqué par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires), on le trouve sous forme de silice amorphe (dans le sable), ou d'origine lithogénique lorsqu'il est sous la forme de silice minérale (le quartz, la cristobalite, etc.) ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...) [94].

Sous sa forme amorphe, la silice (SiO_2) provenant généralement de la terre de diatomées, est utilisée depuis très longtemps comme composant essentiel du verre. Il a depuis le milieu du XX^e siècle de nouveaux usages en électronique (transistor), pour la production de matériaux tels que les silicones ou, pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques et en tant que biominéral, la silice amorphe est actuellement étudiée pour ses utilités en nanotechnologie [94].

Tableau II : Les propriétés atomiques du Silicium.

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	2,33 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d'ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Energie de première ionisation	786,3 kJ. Mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ. Mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ. Mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ. Mol ⁻¹

1.2.3 Histoire et Etymologie :

Le nom de l'élément 14, silicium, dérive du mot latin silex, signifiant cailloux, auquel a été ajouté le suffixe -ium désignant les métaux [34]. Ce nom a été donné à cet élément par le scientifique anglais Sir Humphry Davy en 1808 en s'inspirant du mot silica désignant la silice, un oxyde de silicium. En effet, le silex est une variété de quartz, un minéral de formule SiO_2 très concentré en silice.

Le silicium est connu depuis l'Antiquité par le biais d'un de ses composés, la silice qui est un dioxyde de silicium. D'ailleurs, les alchimistes considéraient la silice comme un élément à part entière puisque ce composé est très abondant dans les minéraux.

Le silicium sera isolé pour la première fois par le scientifique Jöns Jacob Berzelius (Suède) en 1823 mais il faudra attendre 1854 pour que le scientifique Henri Sainte-Claire Deville obtienne du silicium sous sa forme cristalline [95].

1.2.4 Structure électronique du Silicium:

Le silicium doit respecter la règle de l'octet. La première couche (K) pouvant supporter deux électrons sera remplie et il restera douze électrons. La deuxième couche (L) étant remplie par huit électrons, sera complète et il restera quatre électrons. La troisième couche (M) pouvant supporter dix-huit électrons, mais étant considérée complète à partir de huit électrons, ne sera pas remplie: il s'agit donc de la couche externe, étant porteuse de seulement quatre électrons, il lui manquera donc quatre électrons.

Pour se stabiliser tout en respectant la règle de l'octet, le silicium peut: soit "perdre" les quatre électrons présents sur la couche (M), il s'ionisera alors en un cation Si^{4+} et sa couche externe sera la couche (L), déjà remplie; soit participer à quatre liaisons covalentes (qui correspondent à la mise en commun d'un électron), et ainsi "gagner" quatre électrons [96].

1.2.5 Isotopes :

Le silicium (Si) possède 23 isotopes connus, avec un nombre de masse compris entre 22 et 44. Seuls ^{28}Si (très majoritaire), ^{29}Si et ^{30}Si sont stables et présents dans la nature en quantité non négligeable. Le silicium possède donc une masse atomique standard de 28,0855 u (unité de masse atomique unifiée).

Le radio-isotope ayant la plus longue durée de vie est ^{32}Si , produit par la spallation des rayons cosmiques de l'argon [11]. Sa demi-vie a été estimée à 132 ans et il se désintègre par émission β (0,21 MeV) en ^{32}P (demi-vie de 14,28 jours) [82] qui se désintègre ensuite en ^{32}S (stable). Après ^{32}Si , ^{31}Si est le radio-isotope avec la plus grande demi-vie, 157,3 minutes. Tous les autres radio-isotopes ont une demi-vie inférieure à 7 secondes, celui à la demi-vie la plus courte étant ^{43}Si (> 60 nanosecondes).

Tableau III : Les trois isotopes stables du silicium naturel.

Isotope	Abondance (pourcentage molaire)	Gamme de variations	Demi-vie	Mode(s) de désintégration
^{28}Si	92,223 (19) %	92,205 – 92,241	Stable	
^{29}Si	4,685 (8) %	4,678 – 4,692	Stable	
^{30}Si	3,092 (11) %	3,082 – 3,102	Stable	

1.2.6 Corps simple :

Le silicium est solide dans les conditions normales de température et de pression, avec sous 1 atm un point de fusion de 1 414 °c et un point d'ébullition de 3 265 °c. Comme l'eau, il est plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide, contrairement à la plupart des autres substances. C'est par ailleurs un assez bon conducteur de la chaleur (conductivité thermique : 149 Wm⁻¹ K⁻¹).

Sous forme cristalline, le silicium pur est gris avec des reflets métalliques bleutés. Comme le germanium, il est peu déformable et très cassant. Comme le carbone et le germanium, il cristallise dans le système cubique (structure diamant). Les cristaux de silicium sont gris à noirs, en forme d'aiguilles ou d'hexaèdres. Le silicium est semi-conducteur, sa conductivité électrique est très inférieure à celle des métaux.

Il existe deux autres allotropes du silicium : **le silicyne** où les atomes de silicium sont reliés en chaînes, et **le silicène** où ils forment des couches planes.

1.2.6.1 Silicynes :

Les silicynes sont des allotropes du silicium [13].

Le silicyne unidimensionnel est analogue au carbyne, un allotrope du carbone, étant une longue chaîne d'atomes de silicium (au lieu de carbone pour le carbyne). Il s'agit de silicium amorphe avec une hybridation sp des électrons de valence [14]. Le silicyne est une molécule linéaire composée uniquement d'atomes de silicium.

Le silicyne bidimensionnel est analogue à l'allotrope du carbone graphyne et proche de l'allotrope du silicium silicène, étant un feuillet d'atomes de silicium [13].

1.2.6.2 Silicène :

Le silicène est une forme allotropique du silicium. C'est un matériau bidimensionnel analogue au graphène et possédant beaucoup de ses propriétés. Il a été observé pour la première fois en 2010 [17].

-Historique :

Bien que dès 1994, des théoriciens aient envisagé l'existence du silicène et prédit certaines de ses propriétés, des structures de silicium pouvant correspondre à ces prédictions n'ont été observées qu'à partir de 2009, grâce à la microscopie à effet tunnel [18]. Des feuilles et des rubans de silicène auto-assemblés et déposés sur des monocristaux d'argent, examinés en résolution atomique, ont alors montré des hexagones en nids d'abeilles, dans une formation semblable à celle du graphène.

-Similitudes et différences avec le graphène :

Le silicène et le graphène diffèrent en particulier par leur organisation spatiale: le graphène est rigoureusement planaire, alors que les hexagones du silicène sont gauchis [19]. Cette structure donne au silicène la propriété exceptionnelle d'avoir une bande interdite qu'on peut faire varier sans modification chimique du matériau, par exemple en lui appliquant un champ électrique extérieur. La réaction d'hydrogénation du silicène est également beaucoup plus exothermique que celle du graphène. Enfin, les liaisons covalentes entre atomes de silicium ne présentant pas de pi-empilement, les plans de silicène ne forment pas d'agrégats semblables au graphite [20].

-Propriétés physiques et chimiques du silicène :

Le silicène (contrairement au graphène) n'est pas exactement planaire, les anneaux présentant un gauchissement, ce qui crée des ondulations périodiques de la surface. Il en résulte également une forte interaction entre des plans de silicène adjacents, contrairement à ce qui se passe pour le graphite.

Le gauchissement des hexagones de silicène est une pseudo-distorsion de Jahn-Teller (connu aussi en tant que « effet de Jahn-Teller »), causée par un couplage vibronique entre les orbitales moléculaires libres et occupées. Ces orbitales ont des énergies assez proches pour causer la distorsion des configurations du silicène présentant un haut degré de symétrie [15]. La structure peut être aplatie en augmentant l'écart entre ces énergies, ce qui supprime la distorsion : on y parvient en adjoignant un ion lithium au silicène[20].

En 2012, plusieurs groupes annoncèrent indépendamment l'observation de structures périodiques de silicium à la surface de Ag (111) [22]. Des résultats provenant de la spectroscopie par photoémission (ARPES) semblaient montrer que le silicène a des propriétés électroniques semblables à celles du graphène comme déjà dit, dont une dispersion électronique ressemblant à celle de fermions de Dirac relativistes aux points K de la zone de Brillouin, mais cette interprétation fut par la suite contestée. Cependant, l'existence de fermions de Dirac dans ce cas a été confirmée par des mesures utilisant la spectroscopie à effet tunnel [23].

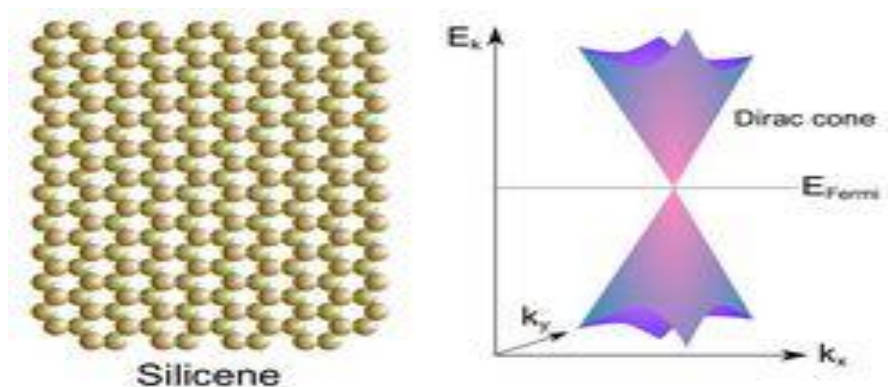


Figure A.2.1 : Présentation du Silicène.

Modifications chimiques du silicène :

Des techniques de fonctionnalisation permettent la croissance de silicène organomodifié par l'adjonction de groupes phényle¹⁸. Cela permet une dispersion uniforme de la structure dans des solvants organiques.

Des simulations de ces nouvelles structures indiquent qu'elles restent stables par hybridation sp^3 avec une bande interdite de 1,92 eV (beaucoup plus large que celle du silicium) [19]. Il a été également suggéré que la fonctionnalisation avec des groupes phénol serait possible, pour des propriétés analogues [24].

1.2.6.3 Silicium cristallin :

Donc le silicium cristallise avec la structure du diamant (figure A.2.2), et la distance entre deux atomes étant de 235,2 pm..

N.B : L'absence d'une variété du type graphite peut être rapprochée du peu d'aptitude du silicium à former des liaisons $p\pi p\pi$.

La masse volumique est de 2,33 $g.cm^{-3}$ à 25 °C, les températures normales de fusion et d'ébullition sont respectivement 1420 °C et environ 3280 °C [25].

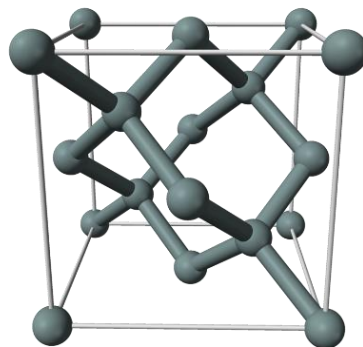


Figure A.2.2 : Maille élémentaire de type diamant du silicium.

1.2.6.4 Silicium amorphe :

Le silicium amorphe, généralement abrégé a-Si, est la variété allotropique non cristallisée du silicium, c'est-à-dire dans lequel les atomes sont désordonnés et ne sont pas rangés de façon régulière définissant une structure cristalline. Le silicium amorphe peut être déposé en couches minces à basse température sur un grand nombre de substrats, permettant d'envisager une grande variété d'applications microélectroniques.

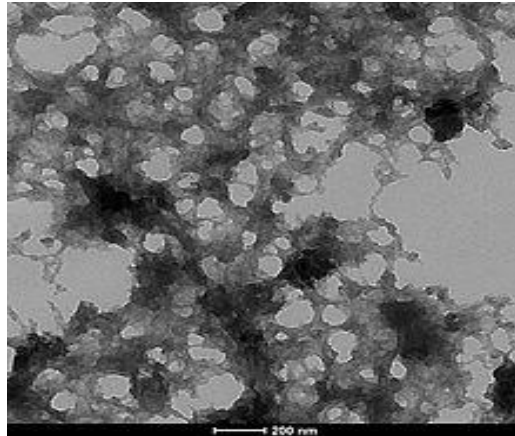


Figure A.2.3 : Silicium amorphe poreux vue par microscopie électronique en transmission.

1.2.6.4.1 Description :

Le silicium amorphe se caractérise par l'absence d'ordre à longue portée : les atomes forment plutôt un réseau aléatoire continu dans lequel certaines liaisons ne sont pas satisfaites, on parle alors de liaisons "pendantes". Dans un réseau aléatoire continu, la distance interatomique, les angles entre les liaisons covalentes ainsi que les angles dièdres ne sont pas fixes mais suivent plutôt une distribution. Il est possible d'obtenir des informations sur ces distributions en construisant la fonction de distribution radiale du silicium amorphe à partir des expériences de spectroscopie à rayons X [6].

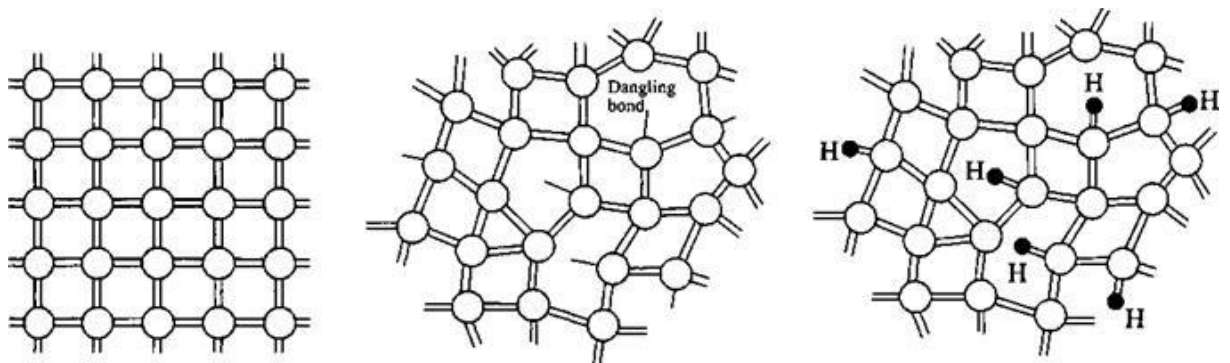


Figure A.2.4 : De gauche à droite : structures cristalline, amorphe et amorphe hydrogénée du silicium.

1.2.6.4.2 Propriétés :

La densité du silicium amorphe est de 4.90×10^{22} atomes/cm³ (2.285 g/cm³) à 300 K (calculée à partir de couches minces de 5 /mu m d'épaisseur), ce qui est $1.8 \pm 0,1$ % moins dense que le silicium cristallin à la même température [26]. C'est un des rares matériaux qui a une densité plus basse à l'état solide qu'à l'état liquide.

1.2.7 Etude des composés du silicium :

On trouve le silicium sous diverses formes que l'on peut répartir en deux familles :

1.2.7.1 Silicium minéral :

Il s'agit de composés oxydés : la silice (SiO₂) et silicates (SiO₄⁴⁻ ; SiO₄H³⁻ ; SiO₄H³⁻).

1.2.7.1.1 Silice :

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO₂) qui entre dans la composition de nombreux minéraux.

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO₂ étant alors liés à d'autres atomes (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, etc.).

Les silicates sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. La silice libre est également très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine et de terre de diatomée. La silice représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale [28].

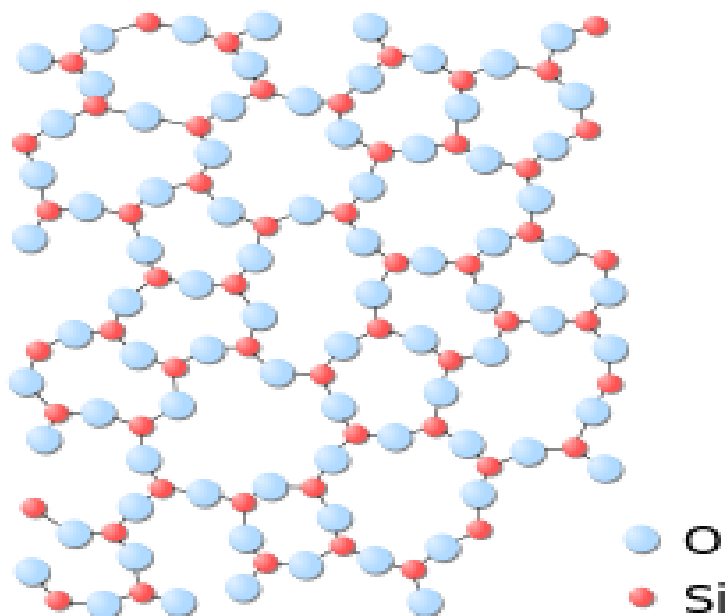


Figure A.2.5 : Représentation schématique 2D de la structure atomique d'une silice amorphe [27].

Propriétés :

La silice pure se présente sous la forme d'un minéral dur et existe sous des formes variées dans la nature :

- Principal constituant des roches sédimentaires détritiques (sables, grès), elle représente 27 % de la croûte terrestre ;
- Fréquente dans les roches métamorphiques ;
- Fréquente dans les roches magmatiques : quartz dans les roches magmatiques acides, cristallisée ou amorphe dans les roches volcaniques.

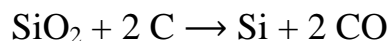
La silice est un matériau transparent dans tout le domaine visible ce qui lui donne des applications intéressantes en optique.

La silice est un oxyde acide qui réagit avec les oxydes basiques pour donner des silicates (ions SiO_3^{2-} , analogue à l'ion carbonate, et SiO_4^{4-} entre autres).

La silice se présente soit sous forme de cristaux formés de motifs tétraédriques SiO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène de façon régulière, comme dans le quartz, soit sous forme amorphe, comme dans le verre.

Production du silicium :

La silice sert de matière première à l'obtention du silicium. Elle est réduite par carboréduction dans des fours à arc à plus de 2 000 °C suivant la réaction :



La silice sert également de support isolant en électronique.

La silice en minéralogie :

- Stishovite ($p_f = 1\ 200\ ^\circ\text{C}$) ;
- Quartz (α ou β) ($p_f = 1\ 650\ ^\circ\text{C}$) ;
- Tridymite ($p_f = 1\ 670\ ^\circ\text{C}$) ;
- Calcédoine ($p_f = 1\ 700\ ^\circ\text{C}$) ;
- Cristobalite ($p_f = 1\ 713\ ^\circ\text{C}$) ;
- coésite.

1.2.7.1.2 Silicates :

Un silicate est un sel combinant la silice SiO_2 à d'autres oxydes métalliques. Les minéraux ayant une composition de silicate sont également qualifiés de silicates et constituent

une famille de minéraux extrêmement importante. En minéralogie, les polymorphes de la silice sont classés parmi les silicates [12].

Les silicates constituent 97 % pds de la croûte terrestre, et plus de 90 % pds de la lithosphère. Il en existe de nombreuses familles :

- Silicates ferromagnésiens (chlorites, serpentines, amphiboles, pyroxènes, périclites ou olivines, grenats) ;
- Aluminosilicates, dans lesquels l'aluminium remplace partiellement le silicium (feldspaths riches en silice, zéolites, micas) ;
- Silicates d'alumine (tourmaline, grenats).

Structure des silicates :

Les silicates sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé par des tétraèdres de silicium et d'oxygène (SiO_4) additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium et autres éléments. Dans quelques rares cas le silicium n'est pas tétraédrique (coordination 4) mais octaédrique (coordination 6) comme dans :

- la stishovite SiO_2
- ou la thaumasite $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

- Structures de petites dimensions :

Dans le cas le plus simple, celui des nésosilicates (orthosilicates), les tétraèdres sont présents dans la structure sous forme d'anions $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

Les tétraèdres SiO_4 peuvent mettre en commun un certain nombre d'atomes d'oxygène par les sommets [25] pour former d'autres structures également de petites dimensions.

On distingue ainsi les disilicates (sorosilicates) caractérisés par la présence de l'anion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ et les cyclosilicates comportant des anions cycliques qui résultent de l'enchaînement de trois, quatre ou six groupes SiO_3 .

Les anions sont associés à des cations qui assurent la neutralité électrique de l'ensemble.

- Structures polymères :

Les tétraèdres SiO_4 peuvent s'associer pour former des structures de taille très grande (structures polymères). Ces structures sont caractérisées par de longs enchaînements covalents $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ qui peuvent être unidimensionnels ou former des réseaux bi- ou tridimensionnels.

Les structures polymères se présentent ainsi sous la forme de macro-anions à extension indéfinie, linéaires comme dans les pyroxènes, en chaînes doubles (rubans) dans les amphiboles, en feuillets dans les phyllosilicates, tridimensionnels dans les aluminosilicates

tels que les feldspaths, ou sous la forme d'une structure macromoléculaire tridimensionnelle dans la silice qui peut être cristalline ou amorphe.

Ci-dessous quelques modèles moléculaires de macro anions :

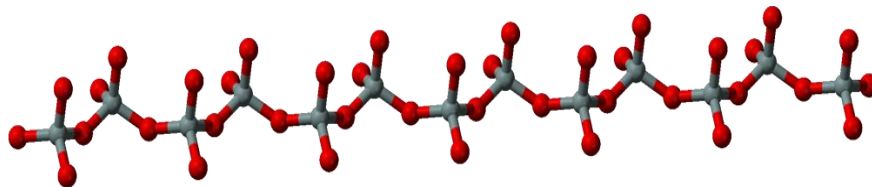


Figure A.2.6 : Macro anion linéaire $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ (chaîne).

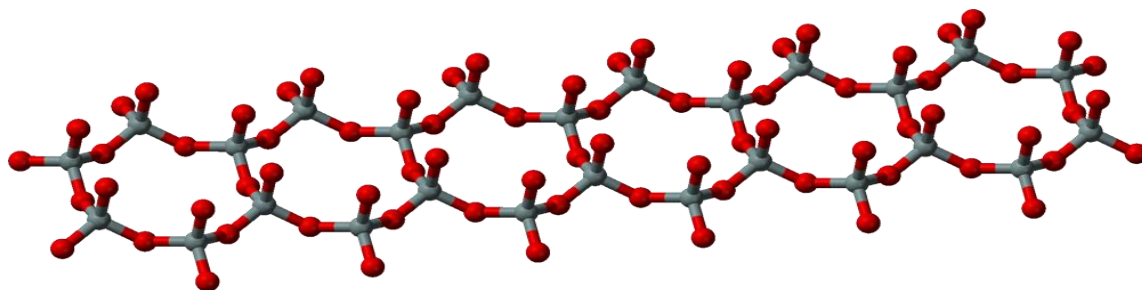


Figure A.2.7 : Macro anion $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$ (ruban).

Les macroanions, comme les anions, sont associés à des cations qui assurent la neutralité électrique de l'ensemble. Dans la macromolécule de silice cristallisée, le motif de répétition est un tétraèdre qui se répète dans les trois directions de l'espace. Les quatre atomes d'oxygène O aux sommets d'un tétraèdre SiO_4 sont mis en commun avec d'autres tétraèdres SiO_4 . Un atome O est partagé entre deux tétraèdres, il compte donc pour 1/2 O dans un tétraèdre. Le motif de répétition s'écrit alors $\text{SiO}_{4/2}$, soit SiO_2 [25].

Formules des silicates polymères :

Les macroanions s'associent à des cations minéraux pour former des *polymères minéraux* [13].

Les proportions des entités ioniques reflètent la neutralité électrique de la matière.

Exemples :

Les macroanions linéaires $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ s'associent à des cations tels que les ions Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , pour former des pyroxènes :

- avec les ions Mg^{2+} ils forment l'enstatite de formule $[\text{MgSiO}_3]_n$
- avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ils forment le diopside de formule $[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]_n$
- avec les ions Li^+ et Al^{3+} ils forment le spodumène de formule $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]_n$

Ces formules sont généralement simplifiées en omettant l'indice n : MgSiO_3 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

Remarque :

La disposition des tétraèdres dans un macro anion linéaire est alternativement d'un côté et de l'autre de la ligne médiane.

Si l'on tient compte de cette disposition, le motif de répétition associe maintenant deux tétraèdres consécutifs. Sa formule est $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ [32] .

Les formules des polymères précédents deviennent :

$[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]_n$ pour l'enstatite.

$[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]_n$ pour le diopside.

$[\text{LiAlSi}_2\text{O}_6]_n$ pour le spodumène.

En omettant l'indice n , les formules s'écrivent : $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

1.2.7.1.2.1. Classification des silicates :

Les silicates peuvent être classés selon plusieurs critères, mais les deux classifications les plus employées en minéralogie sont basées sur l'enchaînement des tétraèdres :

- La classification topochimique (classification de Machatski-Bragg) est basée sur l'enchaînement des tétraèdres, dans lesquels le silicium et l'aluminium peuvent donner lieu à une substitution isomorphe ; les tétraèdres où seul l'aluminium est présent sont qualifiés d'hétéro-tétraèdres ;
- La classification topologique (classification de Zoltai) est basée sur l'enchaînement des tétraèdres centrés sur n'importe quel cation.

Les sous-catégories définies par ces deux critères sont les mêmes et, dans la plupart des cas, le résultat final est aussi le même. Toutefois, dans le cas d'aluminosilicates dont la structure comporte des tétraèdres centrés sur des cations autres que le silicium et l'aluminium, les deux classifications divergent.

Les principaux groupes d'aluminosilicates sont :

a- Les néosilicates (ou orthosilicates) :

Les tétraèdres n'ont aucun sommet commun, mais seulement avec d'autres polyèdres ; les anions appartiennent tous aux tétraèdres. Les néosilicates représentent environ 120 espèces réparties en deux groupes :

- Les vrais néosilicates (exemples : olivines, grenats ou encore zircons) ;
- Les néosubsilicates: comme pour les vrais néosilicates, les tétraèdres n'ont pas de sommet commun, mais ici la structure comporte en plus des anions qui n'appartiennent pas à des tétraèdres.

Exemples : disthène, andalousite, sillimanite, staurotide, topaze, titanite (sphène) ;

b- Les disilicates (sorosilicates) :

Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont groupés par deux (*soror* = « sœur ») par un de leurs sommets (donc de degré 1). Les tétraèdres sont associés par paires (par leurs sommets) (Si_2O_7) et aussi isolés (SiO_4) avec des groupements hydroxydes et des cations qui assurent les liaisons.

Il existe deux types de famille : les épidotes et les idocrases.

- Les épidotes (figure A.2.8) ont une structure monoclinique et possèdent un ion Ca en site octaédrique.

- Les idocrases (vésuvianite) (figure A.2.9) sont composées de calcium et ont une structure quadratique.



Figure A.2.9 : Vésuvianite – Vésuve.



Figure A.2.8 : Epidote – Alaska.

c- Les cyclosilicates :

L'unité structurale des cyclosilicates consiste en anneaux (ou cycles) formés de tétraèdres reliés entre eux par mise en commun d'un oxygène, donnant des rapports Si : O = 1 : 3. Les anneaux peuvent être simples ou branchés, isolés les uns des autres ou groupés par deux. Ces anneaux sont généralement empilés dans la structure et déterminent des canaux qui peuvent être vides ou occupés par des ions ou molécules.

Les cyclosilicates sont classés selon le type d'anneaux, et en particulier le nombre de tétraèdres dans les anneaux. Les principaux types sont décrits ci-dessous (il existe de nombreuses autres combinaisons présentes dans des minéraux très rares).

- Anneaux simples de trois tétraèdres $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$:

Ex : Bénitoïte, $\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$

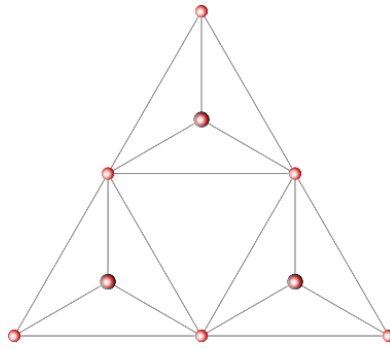


Figure A.2.10 : Trois tétraèdres.

- Anneaux simples de quatre tétraèdres $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$:

Exemples :

- Joaquinite-(Ce), $\text{Ba}_2\text{NaCe}_2\text{FeTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- L'axinite, $(\text{Ca},\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{BO}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})$, longtemps considérée comme un cyclosilicate contenant des anneaux de 4 tétraèdres, est maintenant classée dans les sorosilicates.

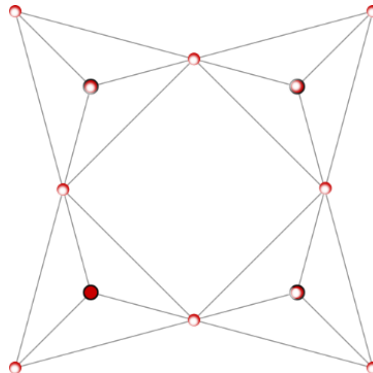


Figure A.2.11 : Quatre tétraèdres.

- Anneaux simples de six tétraèdres $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$:

Les cyclosilicates en anneaux simples de six tétraèdres sont les plus courants. Ils comprennent notamment :

- les tourmalines, qui sont un groupe de borosilicates en anneaux à six tétraèdres et nombreuses substitutions isomorphiques ;
- le béryl, minéral des pegmatites dont la variété verte, l'émeraude, est une pierre précieuse

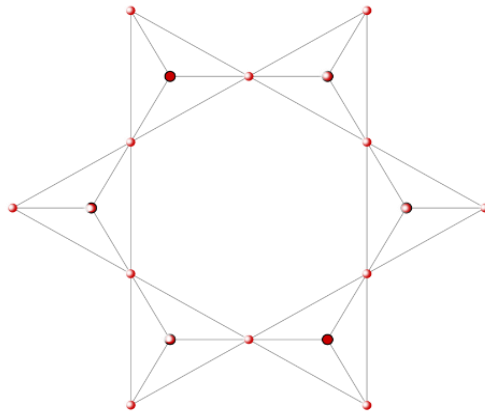


Figure A.2.12 : Six tétraèdres

d- Les inosilicates :

Les tétraèdres sont associés en chaînes ou en rubans.

- Inosilicates en chaîne simple : Les inosilicates en chaîne simple forment une famille composée de deux solutions solides.
Exemple : Pyroxènes (figure A.2.13), Pyroxénoïdes (figure A.2.14).



Figure A.2.13 : Pyroxènes.



Figure A.2.14 : Pyroxénoïdes.

e- Les phyllosilicates :

La structure de base des silicates en feuillets, appelés aussi phyllosilicates, a été définie comme étant "une couche continue bidimensionnelle de tétraèdres" ayant une composition de la forme Si_2O_5 dans laquelle chaque tétraèdre est relié à ses voisins en partageant trois de ses sommets. Exemples : chlorites, micas (figure A.2.15), **talc**, pyrophyllite, serpentine, kaolinite ;



Figure A.2.15 : Mica, Phlogopite Monte Somma.

On prendra par considération l'exemple du Talc :

Le talc : est un minéral naturel utilisé dans le monde entier dans de nombreuses applications industrielles. Sa lamellarité est une des propriétés essentielles pour son utilisation comme charge minérale dans les domaines du papier, des polymères, des peintures, de l'alimentation animale et humaine, de la céramique, des engrais, des cosmétiques et produits pharmaceutiques et des caoutchoucs.

Le talc est connu depuis l'antiquité : son nom vient du persan « Talq » emprunté à l'arabe. C'est Georgius Arcola qui décrit le minéral en 1546, mais c'est Bernard Palissy qui introduisit cette appellation en 1560 [84].



Figure A.2.16 : Photographie de la carrière de talc de Trimouns en Ariège.

Le système cristallin du talc est constitué d'un empilement de feuillets composés de couches d'octaèdres OH-Mg-O prises en sandwich entre deux couches de tétraèdres Si-O. Ces feuillets en couches externes ne montrent pas de groupes OH ou de cations, ce qui explique le caractère hydrophobe et inerte du talc et la facilité de son clivage. On distingue deux structures cristallines 1A et 2M, la première triclinique et la seconde monoclinique avec toutes deux la construction en feuillets alternés.

La taille d'une lamelle de talc qui représente plusieurs millions de feuillets élémentaires peut varier de 1 μm à plus de 100 μm . Elles distinguent le talc lamellaire (grandes tailles) du talc microcristallin (petites tailles). Les feuillets élémentaires sont empilés les uns sur les autres comme dans un millefeuille et reliés entre eux par des forces de van der Waals relativement faibles, ce qui fait que les lamelles peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui donne au talc sa douceur caractéristique [84].

Le talc est insoluble dans l'eau, dans les acides et bases faibles. Au-dessus de 900 °C, il perd les groupes hydroxyle et au-dessus de 1 050 °C, il recristallise sous forme d'enstatite. Le point de fusion est au-dessus de 1 500 °C. Rappelons qu'il correspond au niveau 1 de l'échelle de dureté de Mohs.

Les minerais peuvent être classés en deux types de gisements :

- le talc chlorite, très riche en talc, et accompagné de chlorite, un silicate de magnésium et d'aluminium hydraté,
- le talc carbonate, composé de talc accompagné de magnésite ou de dolomie (carbonate mixte de magnésium et de calcium).

Utilisations et applications du Talc :

Aujourd'hui les principaux segments d'application sont :

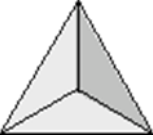
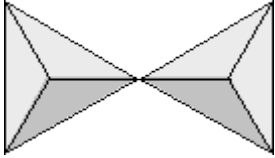
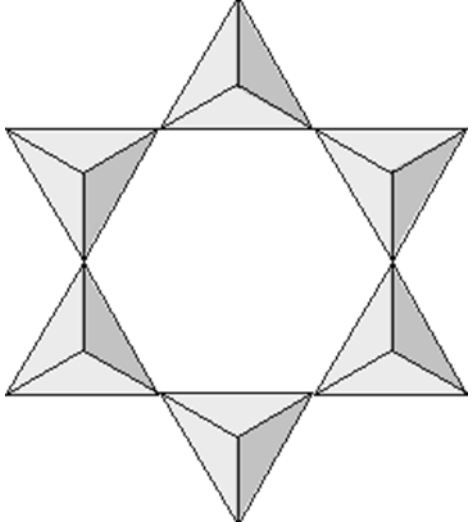
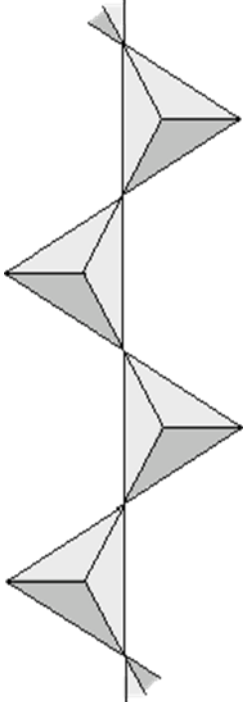
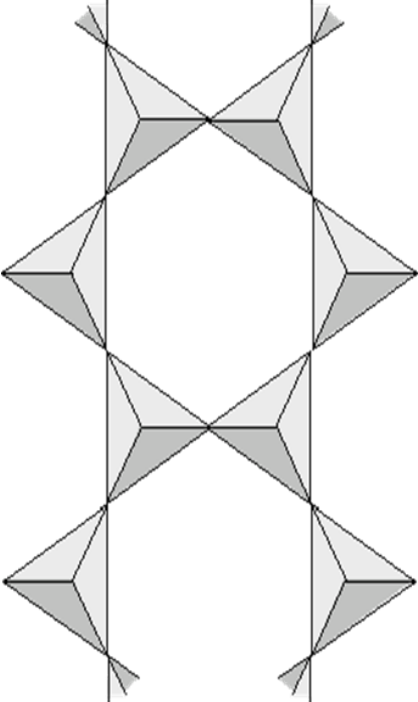
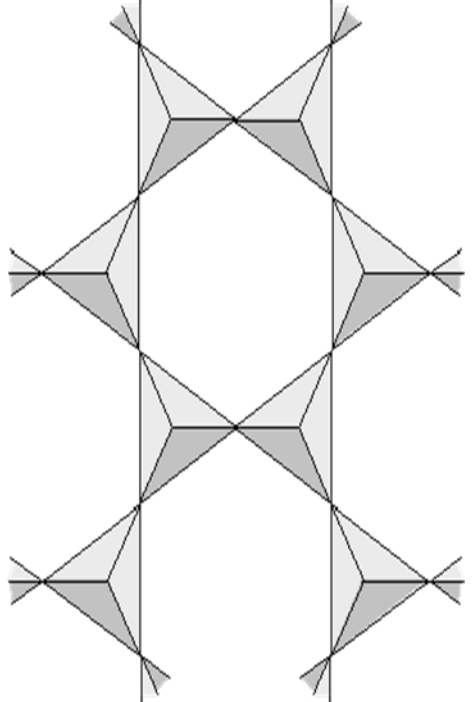
- **le domaine des soins corporels et cosmétiques** : Ces utilisations sont directement en relation avec les propriétés de surface du minéral, comme la rétention de parfum, sa douceur au toucher, son caractère hydrophobe ;
- **la pharmacie** où le talc est l'excipient par excellence, neutre, chimiquement inerte et parfaitement inoffensif. Par ses propriétés lubrifiantes (lipophiles), il aide au pressage des comprimés ;
- **en peinture**, dans le segment des peintures décoratives, il entre dans tous les types de formules grâce à sa lamellarité et son pouvoir couvrant, comme charge fonctionnelle, opacifiante ou agent de matage;
- **dans les plastiques**, sa lamellarité associée à son inertie thermique contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques (rigidité, résistance aux chocs) des polymères renforcés. Le talc est de plus en plus utilisé dans l'industrie automobile (tableaux de bord, garnitures, pare-chocs, etc.)
- **en papeterie**;
- **dans l'industrie du caoutchouc**, c'est une charge renforçante utilisée pour améliorer les écoulements de matière au moment de la fabrication des pièces moulées ou extrudées et les propriétés de résistance au feu. Il est utilisé dans les pneumatiques pour accroître l'imperméabilité (effet barrière) ;
- **en céramique**, les applications du talc s'apparentent d'avantage à la fonction d'un minerai dans le sens où, mélangé aux autres constituants, il est chargé d'apporter du magnésium à la formule;
- il faut encore citer l'utilisation du talc comme anti-mottant et agent lubrifiant dans l'industrie des engrais, l'alimentation animale et humaine.

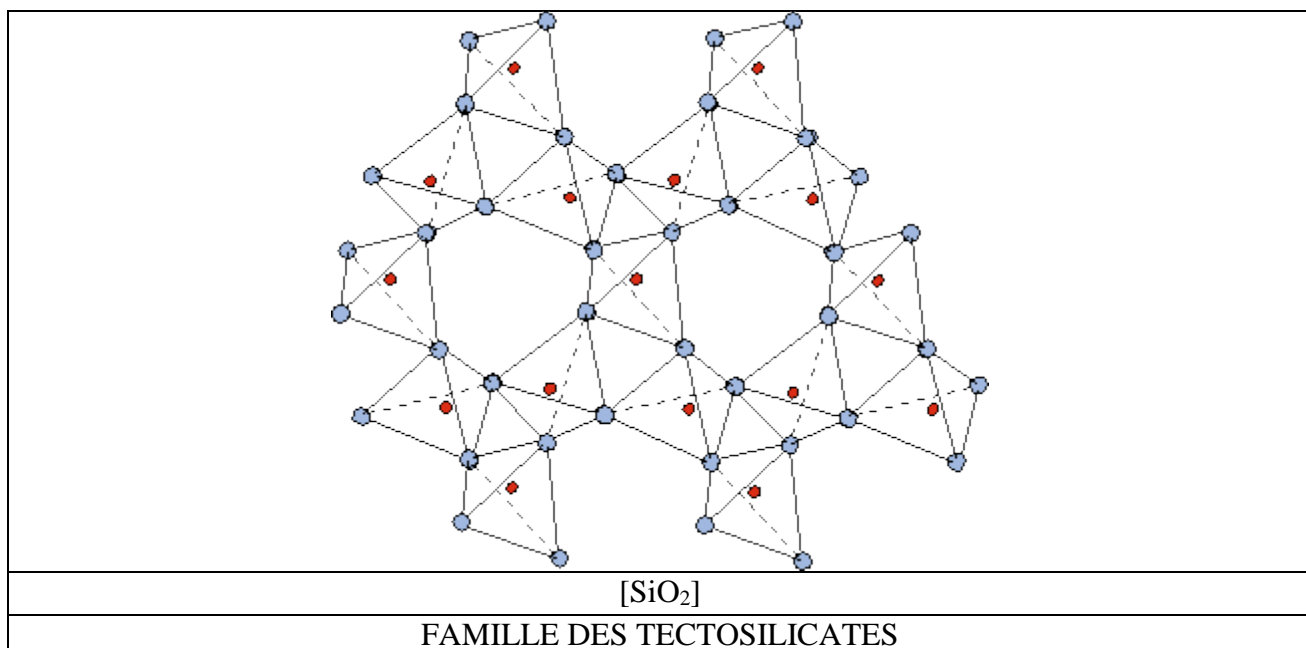
f- Les tectosilicates :

Les tectosilicates sont des minéraux formés par association de motifs élémentaires tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ par tous leurs sommets. En fait, les tétraèdres (polyèdres qui ont 4 faces, 6 côtés et 4 sommets) de base $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que l'on retrouve dans tous les silicates, sont ici soudés par leurs quatre sommets et chaque oxygène est lié à deux cations.

Exemples : quartz, tridymite, cristobalite, feldspaths, feldspathoïdes, zéolites, sc apols.

Tableau IV : classification structurale des silicates. [33]

		
<p>$[\text{SiO}_4]^{4-}$ FAMILLE DES NESOSILICATES</p>	<p>$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ FAMILLE DES SOROSILICATES</p>	<p>$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ FAMILLE DES CYCLOSILICATES</p>
		
<p>$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ FAMILLE DES INOSILICATES EN CHAINE SIMPLE</p>	<p>$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ FAMILLE DES INOSILICATES EN CHAINE DOUBLE RUBANS</p>	<p>$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ FAMILLE DES PHYLLOSILICATES</p>



1.2.7.1.3 Silicones :

Les **silicones**, ou polysiloxanes, sont des composés semi-organiques formés d'une chaîne silicium-oxygène (-Si-O-Si-O-Si-O-) sur laquelle des groupes se fixent, sur les atomes de silicium. Certains groupes organiques peuvent être utilisés pour relier entre elles plusieurs de ces chaînes. Le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire (PDMS). Le second groupe en importance de matériaux en silicone est celui des résines silicone, formées par des oligosiloxanes ramifiés ou en forme de cage.

À noter que l'on dit :

- **Le** silicone lorsque l'on parle du polymère;
- et **la** silicone lorsque l'on se réfère aux composés de silicium de formule générale R₂SiO. Ces composés hypothétiques n'ont jamais été isolés.

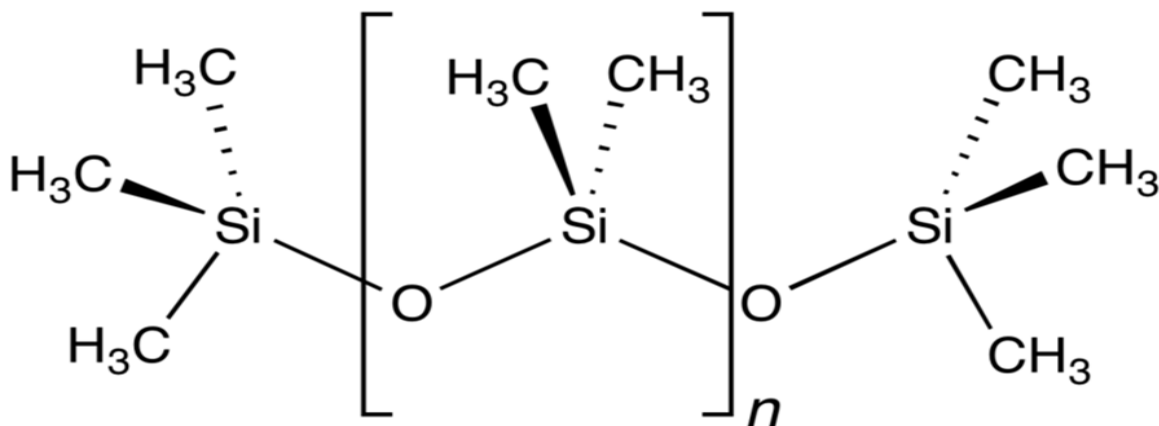


Figure A.2.17 : La structure chimique du polydiméthylsiloxane. [106]

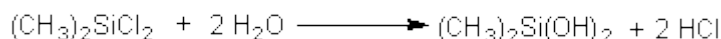
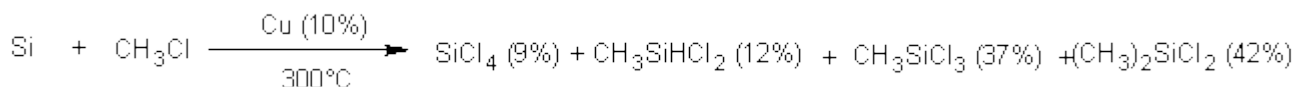
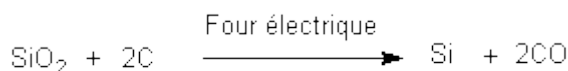
a- Propriétés :

Les silicones se distinguent par deux propriétés fondamentales :

1. Liaisons Si-O *fortes*, l'énergie de ces liaisons est supérieure à celle des liaisons C-O ;
 - Grande inertie chimique ;
 - Bonne tenue aux UV (ultraviolet) ;
 - Température de dégradation élevée ;
2. Flexibilité de la chaîne polymère ;
 - Température de transition vitreuse basse ;
 - Faible dépendance des propriétés mécaniques avec la température.

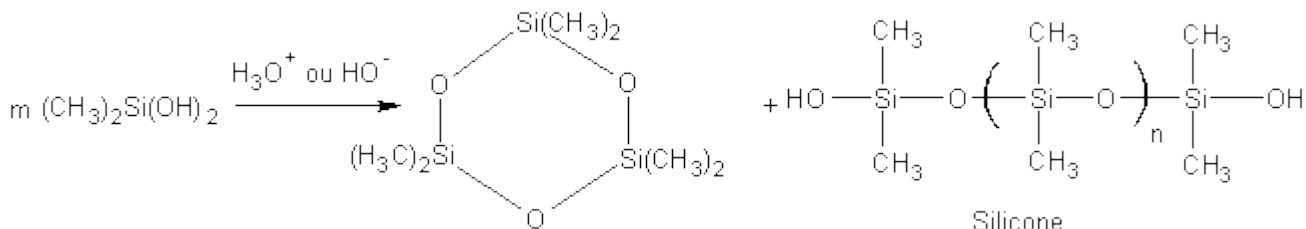
b- Les synthèses [35] :

Les silicones sont des polymères (polysiloxanes) obtenus par déshydratations intermoléculaires du diméthylsilanediol (ou dihydroxydiméthylsilane), cette molécule dérivant elle-même du dichlorodiméthylsilane. Le schéma de synthèse des silicones peut se résumer par la suite de réactions ci-dessous :



Si l'on veut isoler le diméthylsilanediol il faut opérer en milieu neutre et en forte dilution.

La dernière étape est une polymérisation par déshydratation en milieu acide ou basique du diméthylsilanediol :



Ces synthèses ne sont pas aisées à mener et les rendements de la deuxième et de la quatrième étape sont assez faibles. Les polymères ainsi obtenus sont dits linéaires.

Les polymères linéaires sont liquides et ont une viscosité qui dépend de la longueur des chaînes. Ils restent fluides à basses températures et sont très stables à la chaleur.

- Si l'on chauffe ces polymères linéaires avec des peroxydes ils sont transformés en polymères bidimensionnels (chaînes reliées par des ponts) grâce à des liaisons Si-C-C-Si et Si-C-Si qui se forment entre les chaînes. On obtient alors des « caoutchoucs » méthylsilicones qui sont plus stables thermiquement et plus élastiques à basse température.

- Si lors de l'hydrolyse du dichlorodiméthylsilane il y a aussi du trichlorométhylsilane, il se forme aussi du trihydroxyméthylsilane qui est très instable et perd rapidement de l'eau. Un polymère se forme avec des chaînes reliées entre elles par des ponts oxygène [35].

1.2.7.2 silicium organique :

On parle de Silicium organique dès lors que le Silicium est relié à un atome de carbone par une liaison covalente. Le Silicium organique n'est donc pas naturel, c'est une molécule de synthèse qui peut se solubiliser dans l'eau sous certaines conditions.

1.2.7.3.1 Carbosilanes :

Les carbosilanes sont des composés chimiques dans lesquels les groupes silane et hydrocarbure sont liés entre eux. Les chaînes silanes d'atomes de silicium et d'hydrocarbures constitués d'atomes de carbone sont ici constituées de chaînes dans lesquelles des atomes de silicium et de carbone sont présents alternativement ou mélangés. Seuls les polymères de ce groupe de matériaux, les polycarbosilanes, ont acquis une signification pratique. En raison du grand nombre de possibilités d'incorporer des radicaux de longueur et de structure différentes, derrière les (poly) carbosilanes se trouve toute une classe de substances, généralement des substances liquides ou résineuses.

Initialement, le développement amorcé dans les années 1970 avait pour objectif l'obtention de précurseurs, dits précurseurs, pour la production de fibres céramiques de carbure de silicium. Entre-temps, cependant, des polycarbosilanes ont également été développés en tant que précurseurs pour des revêtements et pour la production de la matrice de carbure de silicium de composites de fibres céramiques.

Propriétés :

Dans l'air, de nombreux polycarbosilanes sont modifiés par réaction avec l'oxygène et la vapeur d'eau. Par conséquent, leur durée de conservation est souvent limitée, ils sont stockés congelés et traités lorsqu'ils sont utilisés rapidement ou sous gaz inerte.

Exemples :

Un polycarbosilane qui donne un rendement élevé en carbure de silicium après pyrolyse est l'allylhydridopolycarbosilane. Il se compose d'une chaîne d'atomes alternatifs de C et de Si de la forme :



Où, comme radical **R** dans ce cas, le groupe allyle $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ est utilisé.

La longueur de la chaîne et la fréquence des groupes allyles déterminent la viscosité de la résine. Au moyen de la double liaison dans le groupe allyle, toutes les molécules sont réticulées de manière irréversible lorsque le polymère est durci (traitement thermique d'environ 150 à 200 ° C, auquel les fractions de solvant s'évaporent également). Dans un procédé de pyrolyse subséquent au-dessus de 1000 ° C avec de l'argon comme gaz protecteur, il se forme un carbure de silicium amorphe, presque stoechiométrique avec un léger excès de carbone. Le volume diminue, en partie par le dégazage des résidus organiques, en partie par l'augmentation de la densité.

1.2.8 Biologie du silicium [36] , [37]:

L'organisme humain contient de l'ordre de 7 g de silicium.

Le silicium se retrouve associé aux glycosaminoglycanes et aux polyuronides : chondroïtine sulfate, dermatan-sulfate, kératan-sulfate, héparan-sulfate et héparine. Il est aussi impliqué dans la synthèse du collagène (3 à 6 atomes de Si par chaîne alpha) et de l'élastine. L'aorte se trouve être le tissu qui en contient le plus avec la peau et le thymus. Le taux de silicium dans ces tissus diminue avec l'âge dans des proportions très importantes : perte de l'ordre de 80-90 % (étude chez le lapin). La diminution du silicium dans les parois artérielles est corrélée avec la fragmentation de l'élastine et à la perte de son élasticité. Plus une artère est athéroscléreuse moins elle contient de silice et plus elle est rigide.

Un régime riche en cholestérol provoque une athérosclérose expérimentale chez le lapin. L'administration de silicium organique prévient la fragmentation des fibres d'élastine. Un tuyau rigide conduit moins bien un débit qu'un tuyau souple. La restauration de l'élasticité artérielle - la compliance - aiderait sans aucun doute à diminuer l'hypertension artérielle.

Le silicium est impliqué dans la fixation du calcium (Ca) au niveau du squelette. La bordure ostéoïde, zone où se fabrique l'os, présente un pic de concentration en silicium qui ne se retrouve pas dans l'os mature. Le silicium potentialise l'action du Zinc (Zn) et du Cuivre (Cu).

Le silicium participe au fonctionnement du système immunitaire. Le thymus qui en contient des quantités importantes est l'organe où se « programment » les lymphocytes T. Il faut aussi signaler que les macrophages ont un très grand appétit pour elle et recyclent la silice localement en excès (poumons par exemple). Il est également impliqué dans la synthèse des anticorps (immunoglobulines).

Pour certains, notre réserve de silicium diminuerait drastiquement avec l'âge.

En fait, il existe surtout une modification de la répartition du silicium dans l'organisme : certains tissus voient leur taux baisser drastiquement (peau, artères, thymus, cartilages, etc.), d'autres « s'empoussièrent » de façon importante comme les poumons et les ganglions qui leur sont associés du fait de leur grande richesse en macrophages. Si le bilan du silicium total en fonction de l'âge pourrait bien s'équilibrer en termes de quantité, la disponibilité effective pour les métabolismes semble bien diminuer avec l'âge. Ceci est à mettre en rapport avec l'insuffisance d'apport alimentaire et la carence progressive de l'organisme en molécules organiques qui contiennent des motifs « ène-diol ». Ceux-ci modifient la valence du silicium et forment avec lui des complexes hyper-valents (penta- ou hexa-) de forte importance biologique.

Parmi ces molécules les polyphénols (antioxydants), certains neuro-médiateurs issus du métabolisme de la tyrosine (adrénaline, dopamine) ou du tryptophane (sérotonine, mélatonine), et surtout l'acide ascorbique (vitamine C). Il n'est donc pas certain que les apports alimentaires quotidiens soient couverts dans toutes les tranches de population, en particulier celles qui ont des besoins accrus ou des carences dues à une alimentation peu diversifiée et pauvre en fruits et légumes et autres aliments riches en polyphénols antioxydants (enfants en croissance, femmes enceintes, vieillards) ou personnes qui ont des besoins accrus. Ainsi les accidents musculo-squelettiques sont fort nombreux chez les sportifs (entorses, tendinites, claquages, micro-fractures, etc.). Ces accidents mettent en cause des structures anatomiques comme l'os où le silicium est un facteur primordial de sa synthèse ou d'autres, comme les tendons, les ligaments ou les muscles, qui contiennent des quantités importantes de silicium (élastine, collagène). L'application par voie externe d'un gel contenant des complexes organiques à base de méthylsilanetriol qui traversent la barrière cutanée, est d'un grand intérêt thérapeutique.

Certaines plantes comme la prêle, le bambou, l'ortie, l'avoine qui contiennent des quantités importantes de silicium sont très utilisées en phytothérapie et en cosmétologie (ortie, avoine). Le séchage inconsidéré de ces plantes annihile une partie des effets bénéfiques car la silice polymérise. D'autres plantes utilisées en alimentation humaine comme le riz, le blé, la pomme (pectine), etc. en contiennent également des quantités notables, surtout dans les enveloppes, d'où l'intérêt de consommer du riz ou blé complet. Certaines eaux minérales, le vin, la bière surtout peuvent aussi être considérées comme des sources notables. L'**Afssa** n'a pas défini d'apports nutritionnels conseillés pour le silicium. Les besoins sont généralement considérés comme largement couverts par l'alimentation, sans qu'aucune étude vraiment sérieuse avale cette assertion.

Le terme de « silicium organique » est approprié quand des chimistes ajoutent un (ou plusieurs) atome(s) de carbone sur un atome de silicium, ce qui donne par exemple un monométhylsilanetriol ou un diméthylsilanediol. L'association contrôlée d'une molécule organique appropriée (un salicylate par exemple) au monométhylsilanetriol forme un complexe doté de propriétés intéressantes, comme la possibilité de traverser en profondeur le revêtement cutané. Ce genre de complexes est très utilisé en cosmétologie comme anti-rides par comblement inter-cellulaire et effet tenseur. Cela est dû à une synthèse favorisée du collagène et de l'élastine.

1.2.9 Biochimie du silicium [83] :

Il a été évoqué la possibilité d'une toute autre forme de vie basée principalement sur le silicium et non pas le carbone. Ceci pourrait se fonder sur le fait que le silicium est non seulement tétravalent comme le carbone, mais qu'il est susceptible de former des complexes penta- et hexa-coordinés chargés et stables. Ceux-ci pourraient avoir des propriétés catalytiques intéressantes qui ont été peu explorées dans les hypothèses exobiologiques.

Toutefois il faut remarquer l'extrême difficulté du silicium à former des liaisons multiples qui sont nécessaires au fonctionnement des échanges dans la cellule. Les exemples de molécules de silicium présentant des liaisons multiples ou des valences différentes de IV sont possibles uniquement avec des substituants particulièrement complexes.

1.2.10 Utilisations et applications :

1.2.10.1 Synthèse des silicones :

La synthèse des silicones représente également une utilisation importante du silicium (environ 40 % de la consommation).

Les silicones sont d'excellents isolants électriques, insensibles à la chaleur et à l'humidité.

Ils ne sont pas toxiques et trouvent des applications dans de nombreux domaines : médecine et chirurgie (prothèses mammaires, tubes de transfusion, membranes souples, tétines de biberons), cosmétologie, secteur dentaire, secteur alimentaire, secteur des encres, peintures, vernis, cirages....

On les utilise comme fluides hydrauliques et comme lubrifiants (huiles ou graisses) ; ils servent de base aux agents anti-mousse ; on les utilise aussi pour imperméabiliser les textiles et comme substance les rendant rebelles aux tâches [35].

Applications médicales des silicones [97] :

Parmi les applications, citons, par exemple :

- Lubrification d'aiguilles, de seringues et d'instruments de chirurgie ;
- Lubrifiants internes et externes, lubrifiants hydrosolubles ;
- Antiadhésifs dans certains pansements ;
- Pansements de brûlure ;
- Pansements gastriques, coricides ;
- Antimousses...

1.2.10.2 Semi-conducteur :

Les propriétés de semi-conducteur du silicium ont permis la création de la deuxième génération de transistors, puis les circuits intégrés (les « puces »).

1.2.10.3 Cellules Photovoltaïques :

Cellule photovoltaïque en silicium.

En tant que semi-conducteur, le silicium est aussi l'élément principal utilisé pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques. Celles-ci sont alors montées en panneaux solaires pour la génération d'électricité.

1.2.10.4 Composants mécaniques :

Le silicium présente à l'état pur des caractéristiques mécaniques élevées qui le font utiliser pour la réalisation de petites pièces destinées à certains micro mécanismes et même à la fabrication de ressorts spiraux destinés à des montres mécaniques haut de gamme.

1.2.10.5 Alliages aluminium-silicium :

La principale utilisation du silicium en tant que corps simple est comme élément d'alliage avec l'aluminium. « Les alliages aluminium-silicium représentent à peu près 55 % de la consommation mondiale de silicium [40] ». L'alliage le plus connu est l'Alpax, proche de la composition eutectique (env. 13 %m de Si).

1.2.10.6 Autres applications :

Comme déjà mentionné, la silice se trouve dans la nature sous forme compacte (galets, quartz filonien par exemple), ou sous forme de sable plus ou moins fin. Mais, On l'obtient aussi industriellement, sous forme pulvérulente (silice synthétique). Elle a de nombreux usages :

Le verre est fabriqué depuis des millénaires en faisant fondre du sable principalement composé de SiO_2 avec du carbonate de calcium CaCO_3 et du carbonate de sodium Na_2CO_3 . Le verre peut être amélioré par différents additifs,

Le sable de silice est un des composants des céramiques,

Le quartz forme de superbes cristaux. Il est utilisé comme matériau transparent, plus résistant à la chaleur que le verre (ampoule de lampes halogènes). Il est également beaucoup plus difficile à fondre et à travailler,

La silice intervient aux côtés du noir de carbone dans la fabrication des pneumatiques économes en énergie (pneus « verts »),

La silice très fine est utilisée comme adjuvant pour les bétons à haute performance ;

Le ferrosilicium et le silicocalcium sont utilisés comme éléments d'addition dans l'élaboration d'aciers ou de fontes ;

Le carbure de silicium possède une structure cristalline analogue à celle du diamant ; sa dureté en est très proche. Il est utilisé comme abrasif ou sous forme céramique dans les outils d'usinage ;

Le silicate de calcium CaSiO_3 est un des composants des ciments.

CHAPITRE 2 :
ÉTUDE
PHARMACEUTIQUE
DU CARBONE ET
SILICIUM.

2.1 ÉTUDE PHARMACEUTIQUE DU CARBONE :

2.1.1 Charbon végétal actif :

2.1.1.1 Définition :

Le charbon végétal actif est une substance ayant l'apparence d'une poudre noire qui est issue d'un double procédé de chauffage appelé "carbonisation" ou "calcination". C'est ce procédé qui permet de le doter de bienfaits ou, pour le dire autrement, d'activer véritablement ses bienfaits. Le traitement subi permet, en fait, de développer sa porosité, lui conférant ainsi une capacité d'adsorption. [50]

La capacité d'adsorption est inverse à celle d'absorption :

- L'absorption, est un phénomène par lequel des liquides ou des gaz pénètrent dans un organisme vivant à travers une paroi perméable pour eux.

- L'adsorption, au contraire, est un phénomène par lequel les solides pulvérulents ou poreux retiennent à leur surface des molécules, des gaz ou des liquides.

Le charbon végétal actif se caractérise ainsi par la capacité à stocker les substances qu'il intercepte dans les pores situés sur sa surface et ne les laisse aucunement pénétrer en son sein.

2.1.1.2 Phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène exothermique qui définit la propriété de certains matériaux, appelés adsorbants, à fixer sur leur surface des molécules, appelées adsorbats, extraites d'une phase liquide ou gazeuse. C'est une propriété fondamentale de la matière, ayant comme origine les forces attractives entre les molécules. Le phénomène d'adsorption peut être décomposé en deux types à savoir la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est un processus généralement réversible qui met en jeu des liaisons faibles, principalement de type forces de Van der Waals (figure B.1.1). Il s'agit d'interactions d'origines électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles [41].

D'autres types d'interactions sont possibles, en particulier pour les adsorbants dont la surface a été modifiée chimiquement [42]. Dans ce cas, des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène se rajoutent aux interactions de Van der Waals lorsque les conditions opératoires le permettent.

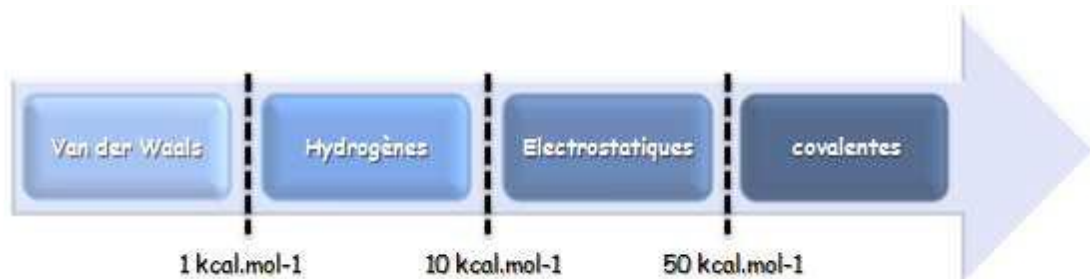


Figure B.1.1 : Enthalpies de liaisons des principaux types de liaisons chimiques.

L'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes dans le cas de la chimisorption. Ce processus résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de l'adsorbat qui entraîne la formation de liaisons chimiques avec l'adsorbant. La chimisorption engendre une couche monomoléculaire, souvent de façon irréversible (ou difficilement réversible), ce qui empêche le recyclage de l'adsorbant.

On estime que 500 g de charbon contiennent environ 50 000 millions de pores. La poudre de charbon ainsi obtenue possède une surface de contact phénoménale, 1 cm³ de charbon pulvérisé, c'est-à-dire réduit en poudre, présente une surface totale de 1 km².

2.1.1.3 Historique :

- L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales ;
- Au début du XIX^{ème} siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre ;
- Mais le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois en 1881 par Kayser pour décrire la capacité des cendres de bois à capter des vapeurs d'ammoniac [43] ;
- Au début du XX^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostreijko [44], qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique. [45]

2.1.1.4 Synthèse de charbon actif :

2.1.1.4.1 Matière première du charbon végétal :

Le charbon végétal actif peut être obtenu à partir de toutes sortes de matières organiques riches en carbone : matières végétales ligneuses comme l'écorce des bois, les résidus végétaux, les noyaux de fruits ou les coques de noix, résidus de cellulose, résidus pétroliers.

Le charbon végétal actif obtenu à partir de la carbonisation des coques de noix de coco est considéré comme l'un des plus efficaces. Sa capacité adsorbante serait de 25 fois supérieure à celle du charbon végétal actif de frêne, substrat végétal le plus couramment utilisé chez les fabricants de compléments alimentaires.

Le charbon végétal actif issu de la carbonisation des coques de noix de coco présente, en effet, la particularité d'avoir des pores très fins offrant une haute capacité d'adsorption. [50]

2.1.1.4.2 Pyrolyse :

La pyrolyse ou la carbonisation transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse est différente en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [46].

On distingue généralement deux types de pyrolyse [47] :

-La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.

-La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalise à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.



Figure B.1.2 : L'une des plus grandes usines de réactivation de charbon actif, située à Feluy (Belgique).

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire.

2.1.1.4.3 Activation :

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [48]. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées: l'activation physique et l'activation chimique.

2.1.1.4.3.1 Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange.

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [49].

2.1.1.4.3.2 Activation chimique :

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

2.1.1.5 Propriétés thérapeutiques et mode d'action du charbon actif :

Les propriétés du charbon végétal actif sont plurielles et s'articulent autour de sa capacité d'adsorption, phénomène physique permettant l'épuration et l'élimination des substances indésirables. Le charbon végétal actif surprend toute fois par son très fort potentiel puisque, selon les spécialistes, il pourrait adsorber jusqu'à 100 fois son volume. Contribuant à la fois à capter les substances indésirables mais aussi à les éliminer, le charbon végétal actif interagit pleinement avec l'organisme. En effet, non absorbé par l'organisme, il circule au sein de l'organisme jusqu'à la sphère intestinale où il reste jusqu'à ce qu'il soit évacué dans les matières fécales. [50]

Ses répercussions positives sur l'organisme sont ainsi diversifiées :

a- Le charbon végétal actif aide à purifier et détoxifier l'organisme, et plus particulièrement les voies digestives. Impuretés, toxines, germes et gaz se prennent dans les filets de la substance poreuse et sont poussés vers la sortie. D'où son usage comme antidote ;

b- Il influe aussi positivement sur la sphère cutanée en aidant la peau à se débarrasser des toxines, des polluants et des impuretés de tous ordres et ainsi à la rendre plus saine ;

c- Le charbon végétal actif permet d'atténuer les déséquilibres digestifs, et notamment les ballonnements, en piégeant et éliminant les gaz dus aux fermentations ;

d- Il favorise le bien-être digestif en cas de désagréments ;

e- Le charbon végétal actif peut être associé à de l'argile verte pour coupler effets adsorbants du premier et qualités absorbantes de la seconde ;

f- Le charbon végétal actif peut être associé à des probiotiques pour renforcer les bienfaits sur l'équilibre intestinal.

Remarque :

L'efficacité du charbon comme antidote sera plus grande s'il est donné rapidement, de préférence dans l'heure qui suit l'ingestion.

2.1.1.6 Conseils d'utilisation et Précautions d'emploi :

Le charbon végétal actif peut être pris par tous, enfants, adultes et même animaux.

Quant au moment de prise, il est préférable de choisir le matin, lorsque l'organisme est à jeun. Ingré le soir, le charbon végétal actif peut entraîner des déséquilibres sur la sphère intestinale, comme de la constipation.

Il est nécessaire de veiller à diluer le charbon dans 250 ml d'eau minimum afin d'éviter l'étouffement. D'autre part, le charbon végétal donne une couleur noire aux selles : il faut le savoir et ne pas s'en alarmer.

En cas de diarrhée associée, la nécessité d'une réhydratation devra être évaluée, ceci tout particulièrement chez l'enfant.

L'importance de la réhydratation par soluté de réhydratation orale ou par voie intraveineuse doit être adaptée en fonction de l'intensité de la diarrhée, de l'âge et des particularités du patient (maladies associées...) [104].

En toxicologie et chez le patient somnolent ou inconscient, les voies respiratoires doivent être protégées avant d'administrer le charbon par une sonde gastrique.

Un certain nombre de molécules comme l'éthanol, les sels de fer, les sels de lithium, les chlorates ne sont pas adsorbés sur charbon [51].

2.1.1.7. Interactions médicamenteuse :

Le charbon végétal actif étant caractérisé par une forte capacité d'adsorption, il capte l'ensemble des substances ingérées et inhibe ainsi l'action de toutes, médicaments et contraceptifs inclus. Il convient donc d'espacer sa prise avec celle d'autres substances sélectionnées pour leurs bienfaits de plusieurs heures (plus de 2 heures, si possible) [104].

2.1.1.8. Contre-indications spécifiques à la prise de charbon actif :

Les personnes souffrant d'ulcère gastroduodéal ou d'occlusion intestinale doivent s'abstenir de consommer du charbon végétal actif. Pour toutes les autres personnes, il n'existe pas de contre-indication, sous réserve de respecter les précautions d'emploi.

En toxicologie, le charbon activé ne sera pas utilisé en cas d'ingestion de caustiques car il adhère aux muqueuses et complique l'évaluation endoscopique des lésions.

En cas d'ingestion de solvants pétroliers à fort potentiel d'aspiration pulmonaire, il est préférable de ne pas donner de charbon: la consistance grenue de la suspension pourrait favoriser l'apparition de vomissements [53].

2.1.2 Bicarbonate de sodium:

2.1.2.1 Définition :

Le bicarbonate de sodium, ou hydrogénocarbonate de sodium en nomenclature moderne, est un composé chimique inorganique décrit par la formule brute NaHCO_3 (figure B.1.3). C'est un composé ionique blanc de l'anion hydrogénocarbonate et du cation sodium, qui se présente sous forme de poudres. La forme ultra pure, très rare, est constituée de cristaux prismatiques blancs [54].

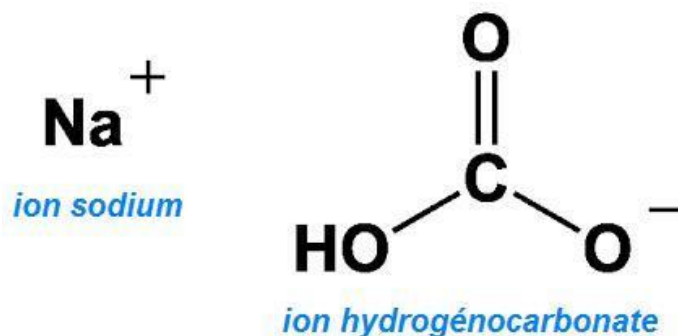


Figure B.1.3 : Structure du bicarbonate de sodium.

Ce corps minéral anhydre, sous l'appellation minéralogique de nahcolite, apparaît néanmoins dans la nature sous la forme d'agrégats de cristaux prismatiques, le plus souvent en veines fibreuses ou en concrétions. Au laboratoire, l'hydrogénocarbonate de sodium apparaît sous la forme de fins cristaux blancs, faiblement solubles dans l'eau.

Il est aussi fréquemment appelé bicarbonate de soude, carbonate monosodique ou carbonate acide de sodium, cette dernière appellation étant la plus employée dans la composition des pâtisseries industrielles.

2.1.2.2 Historique :

Le bicarbonate a en effet une histoire plusieurs fois millénaire et a accompagné les plus grands peuples dans leur développement.

Les Égyptiens par exemple. L'exploitation du natron, mélange de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium naturel hydraté provenant de lacs sodés, permet la confection des premières préparations « cosmétiques » ou même « dermatologiques » puisqu'elles avaient des visées thérapeutiques. Mélange de natron, de poudre d'albâtre, de sel et de miel, elles avaient la réputation de « rendre la peau parfaite ». Moins réjouissant peut-être, les Égyptiens utilisaient aussi le natron pour la préparation des momies, ce qui témoigne de sa grande efficacité en tant que sel conservateur [55].

Les Romains avaient également découvert de nombreux usages du bicarbonate, peut-être d'ailleurs par l'intermédiaire des Égyptiens. Ils l'utilisaient pour l'entretien du linge et pour les soins corporels, en particulier à travers des onguents.

Les Chinois, eux, l'utilisent aussi depuis longtemps, en cuisine en particulier. Traditionnellement, le bicarbonate géologique était exploité par de petites entreprises villageoises.

Plus récemment, le bicarbonate a accompagné les pionniers américains dans leur épopée vers le Grand Ouest au XIXe et au XXe siècle, leur permettant à la fois de traiter de nombreux petits bobos (en usage bucco-dentaire en particulier) et de maintenir un niveau d'hygiène acceptable à la fois sur eux (hygiène corporelle et entretien du linge) et chez eux (qu'il s'agisse de roulottes ou de logements fixes) [56].

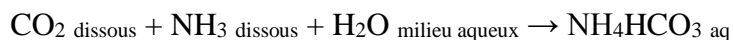
2.1.2.3 Fabrication du bicarbonate de sodium :

C'est le chimiste français Nicolas Leblanc qui en 1789 et 1791 inventa un procédé pour fabriquer le carbonate de sodium à partir du chlorure de sodium en passant par le sulfate correspondant et la réduction de ce dernier par un mélange de carbonate de calcium et de charbon. Actuellement c'est plutôt **le procédé Solvay** qui est utilisé pour sa production industrielle.

Le Déroulement du procédé Solvay : [54]

Le procédé Solvay produit finalement du carbonate de sodium (Na_2CO_3) à partir de sel (chlorure de sodium NaCl) et de craie (carbonate de calcium CaCO_3) en utilisant habilement l'alcali ammoniac ; on obtient en outre du chlorure de calcium (CaCl_2), un sous-produit qui n'est pas un déchet mais peut être un produit utile. Le procédé utilise de l'ammoniac qui n'est pas consommé mais réutilisé après régénération et recyclage, à partir de l'intermédiaire NH_4Cl .

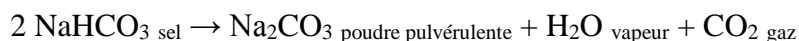
- a) La première étape est l'obtention du bicarbonate d'ammonium, sel très soluble dans l'eau.



- b) La seconde étape est la formation à température ordinaire du bicarbonate de sodium NaHCO_3 , peu soluble à froid.



- c) La troisième étape est le chauffage, souvent au coke, du bicarbonate de sodium qui engendre de la soude Solvay poudreuse, dans un flux de vapeur d'eau et de gaz carbonique qui s'échappe vers le haut.



- d) Les autres étapes correspondent à la régénération de l'alcali ou à l'apport complémentaire de CO_2 initial :

- $\text{CaCO}_3 \text{ roche calcaire} \rightarrow \text{CaO}_{\text{solide poudreux}} + \text{CO}_2 \text{ gaz récupéré}$
- $2 \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq soluble}} + \text{CaO} \rightarrow 2 \text{NH}_3 \text{ gaz récupéré} + \text{CaCl}_2 \text{ aq soluble} + \text{H}_2\text{O}$

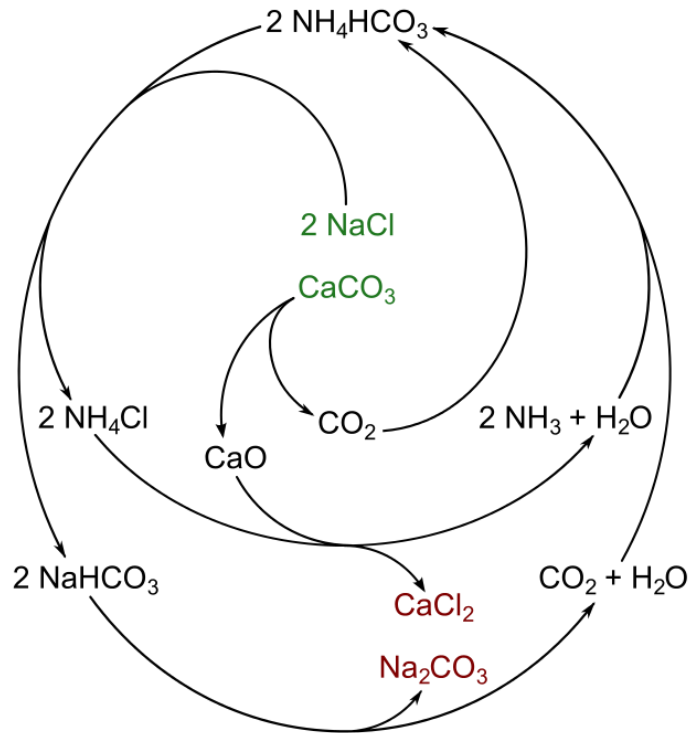


Figure B.1.4 : Réactions chimiques du procédé Solvay. (vert = réactifs, noir = intermédiaire, rouge = produits). [54]

2.1.2.4 Utilisation du bicarbonate de sodium en pharmacie :

Le bicarbonate de sodium est un composé alcalin (basique). Utilisé principalement :

- En perfusion pour réguler l'acidité sanguine, et comme excipient dans de nombreux médicaments,
- Par voie orale pour neutraliser l'acidité de l'estomac.

2.1.2.4.1 Cas d'usage :

Par voie intraveineuse :

Bicarbonate de sodium injectable est indiqué dans le traitement de l'acidose métabolique pouvant se manifester dans les cas suivants [105]. :

- Néphropathie grave ;
- Diabète non maîtrisé ;
- Insuffisance circulatoire imputable à un état de choc ou à une déshydratation importante ;
- Arrêt cardiaque et acidose lactique primitive grave ;
- Le bicarbonate de sodium est également indiqué dans le traitement de certaines intoxications médicamenteuses, dont celles qui sont imputables aux barbituriques (où la dissociation du complexe barbituriques-protéines est souhaitable),

- De même que dans le traitement des intoxications par les salicylés ou par l'alcool méthylique et des réactions hémolytiques nécessitant une alcalinisation urinaire en vue de réduire la néphrotoxicité des pigments hématogènes ;
- Il est aussi employé dans les cas de diarrhée grave, comme cette dernière s'accompagne souvent d'une déperdition importante de bicarbonate.

Par voie oral :

En association à l'alginate de sodium, ou à l'alginate de sodium et au carbonate de calcium (ex : Gaviscon® (figure B.1.5) susp buv en flacon ou en sachet ou cp à croquer), le bicarbonate de sodium est utilisé par voie orale dans la prise en charge de reflux gastro-œsophagien (brûlures ou aigreurs d'estomac, remontées acides).

En association au macrogol 3350, au chlorure de potassium et au chlorure de sodium (ex : FORTTRANS® (figure B.1.6) poudre p solution buvable), le bicarbonate de sodium est utilisé dans la prise en charge de :

- Constipations,
- Impactions fécales.

En association au tartrate acide de potassium, le bicarbonate de sodium est utilisé dans la prise en charge de :

- Constipations,
- Préparations du rectum aux examens endoscopiques ou radiologiques.



Figure B.1.6 : forttrans®.



Figure B.1.5 : Gaviscon® susp.

2.1.2.4.2 Posologie et mode d'administration :

- Voie intraveineuse, en perfusion lente.
- La posologie est variable et doit être adaptée en quantité selon l'étiologie, l'état du malade et l'importance des perturbations de l'équilibre acido-basique.
- Voie orale, une dose (selon la forme galénique du produit et la composition) trois fois par jour, après les trois principaux repas et éventuellement au coucher. Cette posologie peut être doublée en cas de reflux ou d'inflammation œsophagienne sévères.

2.1.2.4.3 Mode d'action et pharmacologie clinique [105] :

L'administration de bicarbonate de sodium par voie intraveineuse augmente la concentration plasmatique de bicarbonate, exerce un effet tampon sur la concentration excessive en ions hydrogène, élève le pH sanguin et corrige les manifestations cliniques de l'acidose.

La dissociation dans l'eau du bicarbonate de sodium libère des ions sodium (Na^+) et bicarbonate (HCO_3^-). Principal cation du liquide extracellulaire, le sodium (Na^+) joue un rôle important dans le traitement des déséquilibres hydro-électrolytiques. Le bicarbonate (HCO_3^-) est un constituant normal des liquides organiques, et sa concentration plasmatique normale varie de **24 à 31 mmol (mEq)/L**. La concentration plasmatique est réglée par les reins, soit par acidification de l'urine, lorsqu'il y a déficit, ou par alcalinisation de l'urine, lorsqu'il y a excès. L'anion bicarbonate est considéré « labile », car en présence d'une concentration adéquate d'ions hydrogène (H^+), il peut se convertir en acide carbonique (H_2CO_3), puis en sa forme volatile, le dioxyde de carbone (CO_2), qui est éliminé par les poumons. Le rapport acide carbonique:bicarbonate dans le liquide extracellulaire est normalement de 1:20. Chez un adulte en bonne santé dont la fonction rénale est normale, presque tous les ions bicarbonate filtrés par les glomérules sont réabsorbés; moins de 1 % est excrété dans l'urine.

2.1.2.4.4 Contre-indications :

Pour les formes injectables :

- Alcalose métabolique ;
- Acidose respiratoire ;
- Chez les patients qui reçoivent des diurétiques pouvant provoquer une alcalose hypochlorémique.

2.1.2.4.5 Mise en garde et précaution d'emploi :

Pour les formes injectables :

➤ Mise en garde :

- En raison de l'alcalinité de cette solution, son apport risque d'aggraver une hypokaliémie ou de la démasquer.

- Avant l'emploi, vérifier l'intégrité du conteneur et la limpidité de la solution.

➤ Précaution d'emploi :

- Utiliser avec prudence en cas de rétention hydro sodée, insuffisance cardiaque et syndrome œdématisé-ascitique des cirrhoses.

- Contrôle fréquent de l'ionogramme et de l'équilibre acido-basique sanguin.

- Vérifier la kaliémie. En cas d'hypokaliémie, associer un sel de potassium.

- Tenir compte de l'apport de sodium.

Pour les produit à prendre par voie orale :

Ces produits contiennent du sodium. A prendre en compte chez les patients suivant un régime hyposodé strict.

2.1.2.4.6 Interactions médicamenteuses :

Pour les formes injectables :

Lors de la préparation de mélanges de médicament administrés par la voie intraveineuse, tenir compte du pH alcalin de la solution et de la présence d'ions sodium et bicarbonate.

Les incompatibilités les plus fréquentes sont dues :

- aux médicaments donnant une réaction acide en solution (chlorhydrates, insuline etc..),
- aux médicaments dont la forme base est insoluble (alcaloïdes, antibiotiques etc..).

N.B : Le bicarbonate de sodium peut diminuer l'absorption de nombreux médicaments. Un délai d'au moins 2 heures (voire 4 heures avec les antibiotiques de la famille des quinolones) doit être respecté entre la prise de ce médicament et celle des autres traitements.

2.1.2.4.7 Grossesse et allaitement :

Grossesse :

En clinique aucun effet malformatif ou foetotoxique n'est apparu à ce jour. Toutefois, le suivi de grossesses exposées à l'administration de bicarbonate de sodium par voie IV est insuffisant pour exclure tout risque.

En conséquence, ce produit ne devra pas être administré au cours de la grossesse sauf si nécessaire.

Allaitement :

En l'absence de données sur un éventuel passage dans le lait maternel, il est préférable d'éviter d'allaiter pendant le traitement. [58]

2.1.2.4.8 Effets indésirables possibles :

- Alcalose métabolique et hypokaliémie en cas d'apports excessifs.
- Risque de surcharge sodique en cas d'élimination sodique rénale ou extrarénale insuffisante.

2.2 ÉTUDE PHARMACEUTIQUE DU SILICIUM :

2.2.1. Médicaments à base du silicium :

2.2.1.1 DIOSMECTITE :

2.2.1.1.1. Définition :

La diosmectite est une argile à base de silicate de magnésium et d'aluminium, de groupe smectite [77]. Cette substance active est utilisée dans la prise en charge des diarrhées et des douleurs liées aux affections coliques.

La diosmectite est utilisée comme anti-diarrhéique et anti-inflammatoire intestinal, en complément de mesures diététiques. Sous forme médicamenteuse, il se présente généralement en sachet de poudre à mélanger avec un verre d'eau.

En cas de symptômes diarrhéiques, il est important d'utiliser la diosmectite en complément de certaines précautions diététiques et d'une hygiène alimentaire spécifique, visant à prévenir tout risque de déshydratation. La prise d'aliments liquides (boissons gazeuses, bouillon salé...) en petites quantités régulières, en complément des repas habituels, est ainsi conseillée.

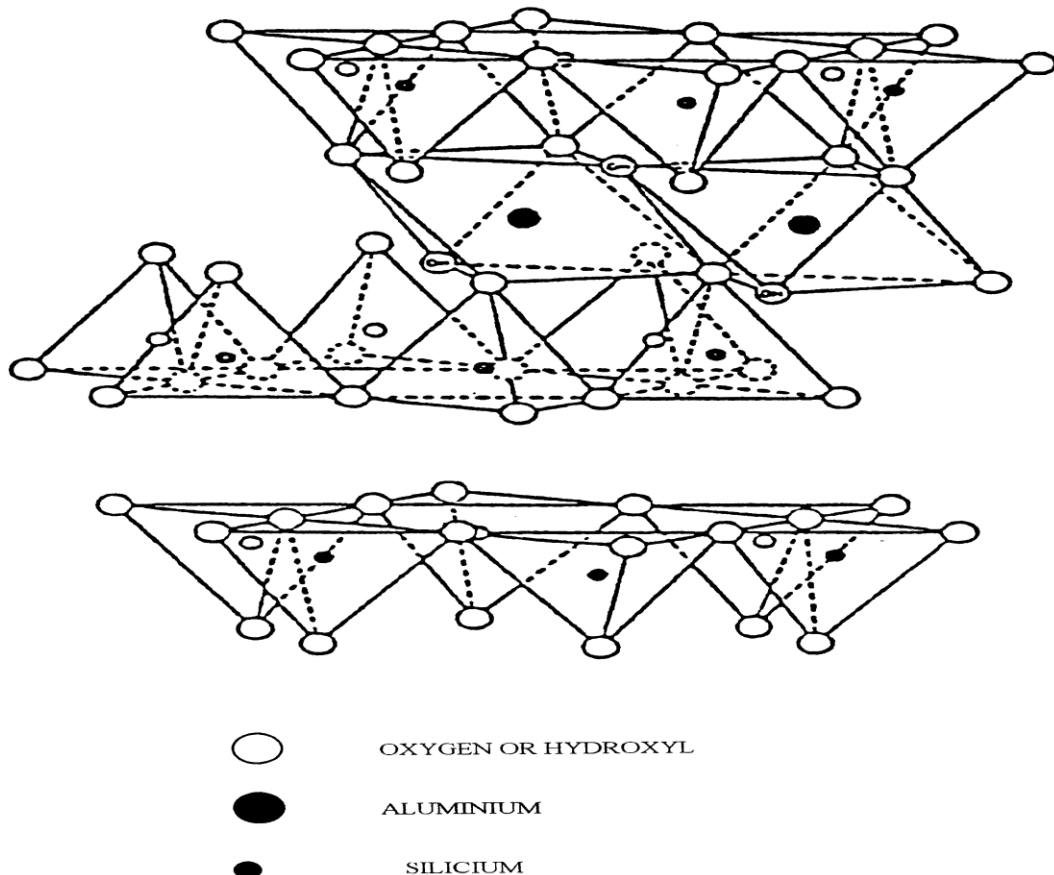


Figure B.2.1 : Structure atomique d'une couche de diosmectite, constituée d'une feuille d'octaèdres Al (O, OH)₆ entre deux feuilles de tétraèdres SiO₄ [77].

2.2.1.1.2. Mécanisme d'action :

Par sa structure en feuillets et sa viscosité plastique élevée, la diosmectite possède un pouvoir couvrant important de la muqueuse digestive. En interagissant avec les glycoprotéines de mucus, elle augmente la résistance du gel muqueux adhérent face aux agresseurs. Par son action sur la barrière muqueuse digestive et sa capacité de fixation élevée, la diosmectite protège la muqueuse digestive. Elle est radio-transparente, ne colore pas les selles et, aux doses usuelles, ne modifie pas le temps de transit intestinal physiologique [76].




Remarque :

La diosmectite se retrouve comme substance active dans le Smecta® (figure B.2.2) et le Smedyl® en Algérie. Ceux-ci se présentent sous la forme de poudre pour suspension buvable en sachet. Ces deux médicaments sont disponibles en pharmacie sans ordonnance médicale.



Figure B.2.2 : SMECTA®.

Tableau V : description pharmacologique du DIOSMECTITE.

Indications :	
<ul style="list-style-type: none"> - Le traitement symptomatique des diarrhées aiguës et chroniques ; - Il peut également être utilisé en cas de douleurs de l'œsophage, de l'estomac, du duodénum ou du côlon. 	
Posologie :	
Age	Posologie correspondante
Nourrisson de moins d'un an 	la posologie est de 2 sachets de suspension buvable à mélanger dans un biberon d'eau ou un aliment semi-liquide, après le repas, pendant les 3 premiers jours de traitement, puis 1 sachet par jour.
l'enfant a plus d'un an	4 sachets par jour pendant 3 jours puis 2 sachets par jour
l'adulte	<ul style="list-style-type: none"> - La posologie de 3 sachets par jour permet généralement de rétablir un transit intestinal normal. - La dose peut être doublée en cas de crise sévère.
Contre indication 	
<ul style="list-style-type: none"> - La diosmectite est contre-indiqué aux personnes souffrant d'une intolérance à cette molécule ; - Son utilisation doit être limitée en cas d'antécédents de constipation sévère ; - Les femmes enceintes ne peuvent prendre du diosmectite qu'après avis médical. 	
Interactions avec d'autres substances	
Ce médicament peut diminuer l'absorption de nombreux médicaments. Un délai d'au moins 2 heures (voire 4 heures avec les antibiotiques de la famille des quinolones) doit être respecté entre la prise de ce médicament et celle des autres traitements [76].	
Effets indésirables 	

- Les effets indésirables du diosmectite sont mineurs et atteignent généralement le transit digestif, avec des cas de constipation ;
- Dans de très rares cas, il a été observé des vomissements et des flatulences, ainsi que l'aggravation d'une constipation sévère.

Précautions d'emploi

- Chez les enfants, en cas de diarrhée aiguë, l'administration du Smecta[®] doit être associée à un soluté de réhydratation orale (SRO) afin d'éviter la déshydratation.
- L'adulte doit accompagner le traitement par une consommation accrue et régulière de boissons afin d'éviter la déshydratation [76].
- Un régime alimentaire à base de viande grillée et de riz aide à arrêter la diarrhée [78].

2.2.1.2 MONTMORILLONITE :

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates.

La montmorillonite est utilisée principalement pour les qualités colloïdales qu'elle procure. Préparée en broyage jusqu'à obtention d'une poudre fine on l'emploie dans une multitude de domaines, seule ou en mélange.

Parmi les utilisations principales: adjuvant dans les charges minérales, échangeur de cations, adjuvant de filtration, agent de viscosité pour des dispersions et des utilisations pharmaceutiques [100].

En pharmacie, la montmorillonite est employée principalement par ses propriétés d'adsorption sur les muqueuses. On l'utilise alors sous forme de suspension dans de l'eau douce. Ses principaux domaines d'emploi sont les traitements d'affections œsogastrodudénales, où la montmorillonite peut être utilisée seule ou en complément dans les traitements contre les douleurs ou dysfonctionnements gastriques, les diarrhées et des gastro-entérite. Elle est employée comme support pour préparation d'onguents, et est réputée très efficace pour soigner les crevasses sur les seins pendant l'allaitement. Après la tétée, lorsque le mamelon a séché, un saupoudrage d'argile permet d'aider à la cicatrisation des crevasses. Il suffit de frotter le mamelon avant de redonner le sein au bébé.

Sous forme de poudre la montmorillonite était un ingrédient de base classique pour réaliser des shampoings secs. [100]

2.2.1.2.1 Obtention des montmorillonites[107] :

2.2.1.2.1.1 Montmorillonites naturelles :

Les conditions de formation d'une montmorillonite naturelle sont peu connues, du fait notamment du très grand nombre de variétés et de gisements existants (Caillère et al. 1982). Il semble cependant que certains minéraux soient de néoformation et d'autres de dégradation.

2.2.1.2.1.2 Montmorillonites Synthétiques :

Kloprogge et al. (1999) ont récemment inventorié les synthèses de smectites réalisées à ce jour et notamment celles concernant la montmorillonite.

Deux voies de synthèse sont distinguées : à basse température et sous la pression atmosphérique ambiante, ou dans des conditions hydrothermales, c'est à dire en présence d'eau à une température supérieure à 100 °C, sous une pression de vapeur d'eau ou sous haute pression.

a- Synthèse à basse température et sous faible pression :

Deux études de la synthèse de montmorillonite à basse température et faible pression sont citées :

La première, décrite par Harder (1972), a été réalisée par précipitation d'hydroxydes dans le système MgO-Al₂O₃-SiO₂, en milieu basique ou neutre à 3 ou 20 °C. La caractérisation par diffraction des rayons X et analyses chimiques ont permis de démontrer l'obtention de montmorillonite.

Par la suite Tomita et al. (1993) ont étudié la formation de minéraux argileux et de zéolithes par transformation de verres volcaniques en milieu basique et à une température d'environ 100 °C.

b- Synthèse hydrothermale réalisée par transformation de minéraux :



Noll (1936) semble être le premier à avoir étudié la synthèse hydrothermale de la montmorillonite. La synthèse a été réalisée sous pression autogène (300 °C, PH₂O = 87 bar, 15 - 24 h) à partir de mélanges de kaolin, d'acide silicique et d'hydroxydes de sodium, potassium ou calcium.

Nakazawa et al. (1991) ont préparé de la montmorillonite à partir de verres aluminosilicatés de sodium et de magnésium, sous une pression hydrothermale de 1000 bar et à différentes températures. La montmorillonite pure a été obtenue à une température comprise entre 250 et 400 °C.

2.2.1.2.2 Montmorillonite beidellitique (bedelix®) :

La Montmorillonite beidellitique entre dans la classe des argiles naturelles. En raison de sa structure lamellaire, de la finesse de ses particules et de sa haute viscosité, elle tapisse parfaitement et complètement la muqueuse digestive. In vitro, elle active les facteurs VII et XII de la coagulation et réduit les suffusions hémorragiques. Son pouvoir adsorbant est puissant vis-à-vis des différentes toxines microbiennes et lui confère un important pouvoir détoxifiant. BEDELIX® (figure B.2.3) a un pouvoir gonflant très faible et n'a pas d'effet sur le transit intestinal physiologique. Chimiquement neutre, il est radiotransparent et ne modifie pas la coloration des selles [101].

Tableau VI : description pharmacologique du Montmorillonite beidellitique.

Indications :		
- Traitement symptomatique des colopathies fonctionnelles. [104]		
Posologie : [104]		
Voie d'administration	Age	Posologie correspondante
<u>Voie orale :</u>	Enf >2 ans 	un demi sachet 1 à 2 fois par jour.
	Enf de 2 à 5 ans	un demi sachet 2 à 3 fois par jour
	Enf 5 à 10 ans	1 sachet 2 fois par jour.
	Adulte	3 sachets par jour en moyenne.
<u>Voie rectale :</u>	1 à 3 lavements à garder par jour. Pour chaque lavement : 1 à 3 sachets dans 100 ml d'eau tiède.	
Mode d'administration		
<ul style="list-style-type: none"> - Le contenu d'un sachet peut être délayé dans un demi verre d'eau ou mélangé à un aliment semi liquide comme bouillie, purée, etc. - Administrer de préférence entre les repas ou un peu avant [103]. 		
Contre-indications 		
<ul style="list-style-type: none"> - Hypersensibilité à la substance active ou à l'un des excipients - Affections sténosantes du tube digestif. 		
Interactions avec d'autres substances		
<ul style="list-style-type: none"> - Ce médicament peut diminuer l'absorption de nombreux médicaments. - Un délai d'au moins 2 heures (voire 4 heures avec les antibiotiques de la famille des quinolones) doit être respecté entre la prise de ce médicament et celle des autres traitements [103]. 		

Effets indésirables



Depuis la commercialisation de BEDELIX, les effets indésirables suivants ont été rapportés (fréquence non connue) :

Affections de la peau et du tissu sous-cutané :
Rash, angio-oedème, prurit et urticaire [102].

Précautions d'emploi

- Bien que la dose d'hydroxyde d'aluminium soit minime, en tenir compte chez les dialysés chroniques (des cas d'encéphalopathies ayant été décrits après des traitements importants et prolongés par l'hydroxyde d'aluminium).
- On sait que l'absorption d'aluminium pourrait à long terme être à l'origine de déplétion phosphorée, mais, au cours d'essais cliniques récents, aucune élévation de l'aluminium sanguin ou urinaire n'a été signalée sous traitement. Les dosages du bilan phosphocalcique ne sont pas modifiés.
- Ce médicament contient du glucose. Son utilisation est déconseillée chez les patients présentant un syndrome de malabsorption du glucose et du galactose.



Figure B.2.3 : Bedelix®.

2.2.1.3 DIMÉTICONE :

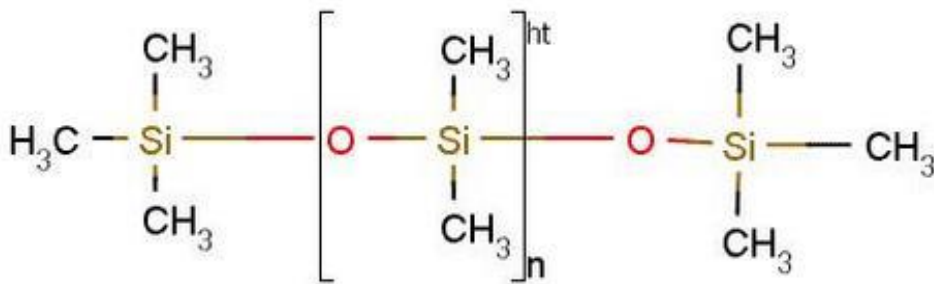


Figure B.2.4 : Structure moléculaire de la diméticone.

2.2.1.3.1. Définition :

La diméticone est issue d'une famille des **silicones** ou polysiloxanes. Il s'agit de polymères formés d'une chaîne silicium-oxygène sur laquelle des groupes d'atomes se fixent sur les atomes de silicium dont le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire. comme déjà mentionné, on classe généralement les divers silicones en trois grandes familles : **les fluides, les résines et les élastomères**. La diméticone fait partie de la famille chimique des silicones fluides[6].

Les silicones fluides, à la différence des huiles minérales, ont une viscosité constante dans une large plage de températures et offrent donc une grande facilité de manipulation. Elles ont un pouvoir d'étalement élevé et peuvent posséder des propriétés particulières telles que l'hydrophobie ou l'effet anti-mousse [65].

2.2.1.3.2. Diverses appellations de la diméticone :

- DIMETHYLPOLYSILOXANE ACTIVE
- METHYLPOLYSILOXANE ACTIVE
- POLYSILANE ACTIVE
- ACTIVATED DIMETHICONE
- DIMETHICONE ACTIVE

2.2.1.3.3. Caractéristiques :

C'est une huile visqueuse, incolore, inodore et insipide. Il s'agit d'un polymère organosilicique (c'est à dire des atomes carbonés associés à des atomes de silice et d'oxygène) faisant partie de la famille chimique des silicones fluides comme déjà mentionné.

Dans la diméticone le « n » correspond à 148, en tout cette molécule contient 150 atomes de Si.

2.2.1.3.4. Propriété et applications de la diméticone en pharmacie:

- **La diméticone par voie oculaire :**

La diméticone est retrouvée comme principe actif dans la spécialité **Ophtasiloxane**[®] collyre [66]. Elle est utilisée comme traitement des brûlures oculopalpébrales, thermiques, caustiques et phototraumatiques. Cette indication se base sur le fait que la diméticone forme un « tapis moléculaire » de polarisation dirigée qui constitue un pansement protecteur et lubrifiant de l'œil.

- **La diméticone par voie orale :**

- **La diméticone par voie orale comme principe actif :**

La diméticone est retrouvée en Algérie dans les spécialités suivantes :

- **Pepsane**[®] gel buvable : diméticone 3g en association avec Gaiazulène en Sachets.
- **METEOXANE**[®] Gélules diméticone en association avec un antispasmodique l'alvérine.

La diméticone ainsi présentée est un pansement gastro-intestinal. Au niveau pharmacodynamique c'est une substance physiologiquement inerte elle agit par ses caractéristiques physico-chimiques en modifiant la tension superficielle des bulles de gaz provoquant ainsi leur coalescence. Ainsi la diméticone possède des propriétés **antimousse** et **absorbante**, elle diminuerait les flatulences digestives par modification de la tension superficielle des bulles de gaz.



Figure B.2.5 : Pepsane[®]

- **La diméticone par voie orale en excipient :**

La diméticone est retrouvée dans un nombre impressionnant de spécialités pharmaceutiques en comprimé ou en gélules en tant qu'excipient.

La diméticone est utilisée comme lubrifiant hydrophobe, ajoutée généralement après la granulation, elle permet la fluidité des grains du granulat lors du remplissage de la chambre de compression pour comprimés ou lors du remplissage des gélules.

• **La diméticone par voie locale :**

La diméticone par voie locale comme principe actif :

La diméticone est utilisée comme alternative aux insecticides dans la pédiculose du cuir chevelu.

Pharmacodynamie :

La diméticone tue les poux par action physique : elle se présente en solution dans la **cydométhicone**, liquide volatile qui s'évapore aussitôt appliqué en laissant la diméticone recouvrir et asphyxier les poux, et les lentes avec une efficacité moindre. La diméticone ne développe pas de chimiorésistance, elle n'est pas absorbée par la peau et est sans odeur [67].

Intérêt de la diméticone dans la pédiculose du cuir chevelu par rapport aux insecticides classiques :

- Très peu d'effets secondaires ;
- Pas de toxicité intrinsèque ;
- Utilisable chez la femme enceinte et les jeunes enfants ;
- Pas de chimiorésistance.

Un guide britannique de traitement de la pédiculose du cuir chevelu a recommandé en 2008 la diméticone en premier ou en deuxième choix⁶⁸. Les données de l'évaluation et les caractéristiques de la diméticone en font en effet une bonne alternative aux insecticides pour les personnes qui hésitent à les utiliser pour des raisons d'effets indésirables. Toutefois, d'autres études sont nécessaires pour mieux situer la place de la diméticone dans la gamme des traitements anti poux.

En Algérie la solution de diméticone est déjà commercialisée sous le nom de **DELICE SOLUTION**® à 92 % de diméticone (Figure : B.2.6) :



Figure B.2.6 : Delice Solution®.

La diméticone par voie locale comme excipient :

La diméticone entre comme excipient dans un nombre incalculable de pommades et de produits cosmétiques. C'est l'une des matières premières les plus utilisées pour les formules de protection de la peau, de soins capillaires et de soins pour les phanères [69].

Intérêt et limite de la diméticone dans les formulations à usage cutané :

- La Diméticone est un constituant important de la phase huileuse ;
- La Diméticone est douce et s'étale bien sur la peau ;
- Elle a un effet émollient ;
- Elle résiste aux écarts de températures ;
- Elle possède un effet occlusif et aurait tendance à étouffer le cuir chevelu et la peau ;
- Elle est très peu biodégradable.

Molécules apparentées utilisées pour les mêmes raisons que la DIMETHICONE :
CETYL DIMETICONE COPOLYOL, PHENYL TRIMETHICONE,
STEARYLDIMETHICONE

2.2.1.3.5. Conclusion :

La diméticone est l'exemple de produit pharmaceutique par excellence dont l'étude complète nécessite une analyse multidisciplinaire entre une chimie riche, une utilisation galénique fort importante et des applications pharmacologiques variées touchant l'ophtalmologie la gastro-entérologie et tout récemment la parasitologie.

2.2.1.4. SIMETICONE :

2.2.1.4.1. Définition :

La siméticone est une silicone utilisée dans les pansements gastriques favorisant l'évacuation des gaz intestinaux.

Elle est l'association du diméticone et de la silice (figure B.2.7).

C'est une molécule inerte qui ne possède donc pas de propriétés pharmacologiques. Elle agit par modification de la tension superficielle des bulles de gaz et permet ainsi leur coalescence [6].

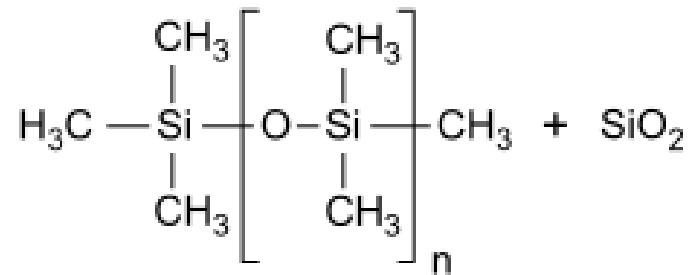


Figure B.2.7 : Formule chimique de siméticone.

2.2.1.4.2. Composition

Siméticone est un composé organique dont les molécules indiquent un lien entre le silicium et de carbone. Il a la forme d'un liquide visqueux translucide gris, qui contient de 4 à 7% de dioxyde microfines silkona. Elle est caractérisée par l'incapacité à se dissoudre dans l'eau et l'alcool.

. Forme du produit :

Le médicament se présente sous la forme de:

- capsules ;
- émulsion ;
- gouttes orale;
- suspension ;
- masticateur comprimés.

2.2.1.4.3. Mécanisme d'action :

Siméticone a des propriétés carminatives et antimousse, et son effet est de réduire la mousse et du gaz dans la formation estomac et intestin. La substance est inerte, non toxique et peut être une activité de surface.

Physiquement, la réduction de la tension superficielle, elle favorise l'élimination des bulles de gaz qui se forment dans le tractus intestinal en flatulence. Ainsi gaz libéré est absorbé et / ou complètement retiré du corps de façon naturelle, sans causer aucune gêne à la personne.

En outre, le médicament empêche en outre la formation de nouvelles bulles de gaz. Un effet similaire est prévu en raison de la capacité d'une substance à réduire la tension superficielle à l'interface résultant de deux phases différentes [71].

2.2.1.4.4 Pharmacodynamique et la pharmacocinétique :

Les préparations de siméticone améliorent l'irrigation des agents de contraste muqueux, empêchant ainsi l'apparition de fractures de contraste.

Les médicaments contenant de la siméticone n'irritent pas le tractus gastro-intestinal des muqueuses. Ne modifiez pas le tableau clinique endoscopique et n'affectez pas la motilité et la fonction d'évacuation de l'estomac et des intestins.

La substance est considérée comme totalement sûre pour les patients et n'a aucun effet indésirable sur l'équipement utilisé pour les procédures endoscopiques médicales et médico-chirurgicales.

Exemples des médicaments contenant la siméticone :

- 1- METEOSPASYL (existe en Algérie) (figure B.2.8)
- 2- METEOXANE (existe en Algérie)
- 3- RENNIE DEFLATINE CP (existe en Algérie) (figure B.2.9)
- 4- MAALOX CP
- 5- NOTGAZ Enfant.



Figure B.2.9 : RENNIE Deflatine®.



Figure B.2.8 : METEOSPASYL®.

Tableau VII : description pharmacologique du SIMETICONE.

Indications :	
Médicaments contenant la substance active seul. [73]	<p>Siméticone est recommandé pour:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les patients présentant des symptômes de flatulence (y compris les flatulences célébrées après une chirurgie); • En aérophagie (la condition pathologique se manifestant par une augmentation de la consommation d'air pendant les repas); • Les patients atteints du syndrome gastrique (syndrome de Rimbeda); • Dans la préparation du patient à effectuer la radiographie, l'échographie, la manipulation laparoscopique et pour le diagnostic échographique ; • Empoisonnement avec des surfactants.
Médicaments contenant la substance active en association. [75]	<ul style="list-style-type: none"> • En association au charbon, la siméticone est utilisée dans la prise en charge de : <ul style="list-style-type: none"> - dyspepsie, - météorisme. • En association au phlologlucinol, la siméticone est utilisée dans la prise en charge de troubles fonctionnels intestinaux. • En association au magnésium et au charbon activé, ou à l'aluminium et au magnésium, la siméticone est utilisée dans la prise en charge de : <ul style="list-style-type: none"> - affections oeso-gastroduodénales, - météorismes. • En association au lopéramide, la siméticone est utilisée dans la prise de charge de diarrhées aiguës.
Posologie :	
<p>Le médicament est disponible sous plusieurs formes posologiques et à différentes concentrations. Pour cette raison, la dose optimale de siméticone dans chaque cas doit être déterminée par un médecin, ce qui est repoussé par l'âge du patient, la gravité et la nature de la maladie.</p> <p>Le médicament est pris par voie orale après un repas ou au cours d'un repas. Pour les bébés on peut mélanger le médicament avec de la nourriture ou des liquides. La durée du traitement peut varier en fonction du médecin traitant.</p>	
Contre-indications	
<p>Pour les personnes ayant une sensibilité accrue à la siméticone, ainsi que des patients souffrant d'une occlusion intestinale et maladies obstructives du système digestif.</p>	

Effets indésirables



Dans certains cas, la Siméticone peut être accompagné d'effets secondaires pouvant être exprimés sous forme de réactions allergiques [72].

Précautions d'emploi

Le médicament est pris par voie orale après un repas ou au cours d'un repas.

2.2.2 Compléments alimentaires à base de silicium :

2.2.2.1 Introduction :

Le silicium est un minéral présent chez la quasi-totalité des êtres vivants. Chez l'homme, il intervient, entre autres, dans la fabrication des os, des tendons et des ligaments, des cartilages, de la peau, des cheveux, des ongles, de l'émail des dents. Il ne doit pas être confondu avec le dioxyde de silicium, appelé silice, qui entre dans la fabrication de très nombreux comprimés en tant qu'excipient (ingrédient inerte).

2.2.2.2 Usages et propriétés supposées du silicium :

Le silicium est proposé pour soulager les rhumatismes (l'arthrose) et améliorer l'aspect des cheveux et des ongles. Il est parfois évoqué dans la lutte contre les maladies cardiovasculaires [59].

a- ARTHROSE :

Le silicium est indispensable à la synthèse des glucosaminoglycanes, qu'on trouve en abondance dans le cartilage. Le déficit en silicium peut donc provoquer de l'arthrose, qui est causée par un problème de régénération du cartilage. Des études sur les cartilages embryonnaires montrent que leur croissance est liée à la présence de silicium, qui catalyse la prolyl-hydroxylase, indispensable à la biosynthèse du collagène et des glucosaminoglycanes.

b- MALADIES CARDIOVASCULAIRES :

Le silicium intervient dans la synthèse et l'arrangement des fibres d'élastine et de collagène constitutives des parois artérielles, dont elles améliorent la souplesse. Il serait donc un excellent protecteur contre l'athérosclérose, une maladie cardiovasculaire pouvant provoquer l'infarctus, et diminue l'hypertension. Les analyses de la composition d'artères saines et d'artères fortement lésées par l'athérome ont clairement montré une baisse du taux de silicium dans les artères malades.

c- PROBLÈMES DE PEAU :

Plus la peau est riche en silicium, plus elle est souple, épaisse, peu ridée, et cicatrise facilement. En effet, le derme, tissu qui se trouve sous la peau et la nourrit, comporte une matrice extracellulaire qui est constituée de fibres de collagène, d'élastine et de glycosaminoglycanes. Comme nous l'avons vu, le silicium est indispensable à la constitution et au renouvellement de ces fibres. Une faible teneur en silicium est aussi associée aux problèmes de peau comme le psoriasis.

d- CHEVEUX :

Le silicium prévient la chute des cheveux et pourrait favoriser la repousse, en intervenant sur les phanères.

e- Une substance intéressante contre le vieillissement :

Le silicium est donc un outil clé pour lutter contre le vieillissement :

- le vieillissement au niveau articulaire avec l'arthrose ;
- le vieillissement osseux avec l'ostéoporose ;
- le vieillissement de la peau, avec les rides et les problèmes de cicatrisation ;
- le vieillissement des artères avec l'athérosclérose.

Différentes études ont montré qu'il y a décroissance importante des taux de silicium, pouvant atteindre 80 %, notamment au niveau de la peau et des artères avec l'âge, et en particulier à partir de la ménopause chez les femmes.

2.2.2.3 Forme active du silicium :

Le sable contient énormément de silicium, mais il s'agit de silicium minéral, c'est-à-dire oxydé et inerte. Il n'a probablement aucune valeur thérapeutique puisqu'il ne peut pas être assimilé par l'organisme.

Il existe en Afrique du Nord une vieille tradition d'enterrer dans le sable les personnes souffrant de rhumatismes (Figure B.2.10). Or, selon Loïc Le Ribault, les grains de sable auraient justement à leur surface une petite couche de silicium ORGANIQUE, c'est-à-dire actif et assimilable par le corps, et notamment efficaces contre l'arthrose, l'ostéoporose, les problèmes de peau et l'athérosclérose.

Revenons au sable, donc, Si vous mangez du sable, vous n'avez aucun effet bénéfique à attendre car celui-ci sera de toutes façons évacué par votre corps sans être assimilé.

Mais le silicium se trouve également dans la nature sous forme « colloïdale », c'est-à-dire par microparticules en suspension dans un liquide, comme la sève de certaines plantes : l'ortie, la prêle, le bambou.



Figure B.2.10 : Bain de sable, aussi appelé psammatothérapie, ou encore sablothérapie,

Toutefois, même sous forme « colloïdale », il s'agit toujours d'une forme minérale, très mal assimilée par l'organisme. Seul 1 à 10 % parviendra à passer la barrière intestinale. Pour la faible partie qui arrivera à passer dans votre sang, l'essentiel n'entrera jamais au niveau des cellules et du tissu conjonctif. Il sera éliminé par vos reins, dans les urines. Vous avez beau en manger 15 à 40 mg par jour, si vous avez une alimentation normale, vous ne pourrez atteindre les 2 mg par jour qui sont nécessaires.

La molécule principale utilisée en complémentation alimentaire, et développée par Norbert Duffau (1923 - 1993) est le **Mono Méthyl Silane Triol (MMST)**, qui compte trois groupements alcools (le maximum).

2.2.2.4 Intérêt pour la santé du silicium organique MMST [60]:

Cette molécule est dotée, grâce à sa structure, d'une double polarité : elle est à la fois hydrophile, grâce à ses liaisons alcool, ce qui lui donne une bonne solubilité dans l'eau, indispensable au passage dans le sang. Mais elle est également hydrophobe, grâce à son groupement méthyle, ce qui lui donne une affinité pour les graisses, et permet le passage à travers le film protecteur de la peau.

Lorsqu'il est suffisamment dilué dans l'eau, et on ne le trouve de toutes façons que sous forme liquide, le MMST associé aux acides aminés ne se polymérise pas et donc ne précipite pas, ce qui garantit sa très grande biodisponibilité. Une étude rigoureuse des travaux de Duffaut conduit à choisir une concentration de l'ordre de 0,03 % pour garantir cette absence de précipitation, qui neutraliserait les effets du silicium organique.

Il reste néanmoins fragile, y compris sous cette forme. Le silicium organique MMST ne doit entrer en contact ni avec le verre, ni avec le métal. On doit éviter de l'exposer à de trop grandes chaleurs, au froid et à la lumière. Il doit être conservé à température ambiante, dans un flacon opaque, bouché, et doit être dosé directement avec le bouchon ou un doser plastique.

Dans ce cas, l'assimilation dans le sang est estimée entre 50 et 70 %, contre 5 % pour le silicium colloïdal.

Seuls 5 % de la partie assimilée sera éliminée par les urines, le reste étant utilisé par les cellules et les tissus conjonctifs, contre 50 % pour le silicium colloïdal.

Une cure apportant environ 2 mg de silicium organique par jour permettra de reconstituer les réserves, et de redémarrer la production des tissus conjonctifs, en particulier du cartilage dans le cas de l'arthrose (lorsque la destruction de celui-ci est liée à un déficit de silicium bien sûr).

2.2.2.5 La collaboration DUFFAUT-LE RIBAUT [61],[62] :

✓ En 1982, Le début du duo :

Le chimiste Duffaut et le docteur Loïc Le Ribault se rencontrent au cours d'une manifestation scientifique à Bordeaux. Le premier travaillait alors depuis des années sur une molécule synthétique de silice organique. Le Ribault dispose d'un matériel de micro-analyse très avancé, suite à sa création du fameux laboratoire « CARME ». Immédiatement, les deux chercheurs commencent leur collaboration sur l'application thérapeutique des composés organiques de silice. L'année suivante, la collaboration des deux scientifiques conduit à la synthèse d'une molécule très efficace dans le traitement des maladies virales : il s'agit du G4, obtenu après l'ajout d'hyposulfite de sodium.

Pendant presque une décennie, Duffaut et Le Ribault accumulent les preuves quant à l'efficacité des composés organiques de silice dans le traitement d'un grand nombre de maladies, traitant, avec ou sans l'aide de médecins, et toujours gratuitement, des centaines de patients, essayant chaque année de perfectionner leurs préparations.

En 1985, Loïc Le Ribault dépose un brevet international afin de protéger les applications thérapeutiques du G4, et organise à Paris en 1986 une conférence de presse, dont le résultat le plus notoire sera l'indifférence générale la plus totale des autorités médicales.

✓ En 1993 et après la mort de Duffaut :

Le Ribault poursuit ses travaux tout seul. Jusqu'alors, les préparations de silice organique étaient exclusivement d'application externe, et pour qu'elles soient efficaces il fallait alors ajouter de petites quantités de produits utilisés en allopathie et homéopathie, qui étaient choisis de manière spécifique selon les maladies à traiter. Ceux-ci présentaient alors plusieurs problèmes, comme la courte durée de vie liée au temps, par lequel ils se précipitaient et polymérisaient, et n'étaient donc pas stables.

✓ En 1994, la mise au point d'une nouvelle molécule :

Le Ribault met au point une nouvelle molécule, testée depuis trois ans, qui présente comme avantage significatif de ne pas nécessiter l'ajout de médicaments pour renforcer ses effets, parvenant seule à être plus efficaces que les antérieures en étant totalement stable. Le temps prouvera qu'elle peut se maintenir stable pendant des années tout en pouvant être utilisée par voie orale. Le Ribault réussit à obtenir une molécule entièrement organique, purifiée, non contaminée par les silandiols ni aucun autre des composés qui se trouvaient obligatoirement dans les préparations antérieures. Ce produit s'appelait dès lors silice organique de 5^o génération

(G5), s'agissant d'un travail aboutissant après 4 étapes majeures dans les essais de stabilisation des molécules organiques de silice.

2.2.3 Utilisation du silicium comme excipient :

- Parmi les applications connues, soulignons celles d'un certain nombre d'excipients:

- **Les silicones** sont des composés organiques de silicium, constitués de chaînes où alternent des atomes de silicium et d'oxygène, et portant des radicaux organiques (méthyle, éthyle, phényle....) liés aux atomes de silicium. On distingue: les huiles de silicones, les "graisses" de silicones, les "résines de silicones, les "caoutchoucs" de silicones. Ces différents types de silicones possèdent tous les propriétés suivantes: hydrophobie très marquée, stabilité à des températures relativement élevées (300°), grande inertie (incolore, inodore, les silicones sont insensibles aux agents chimiques; ils ne sont pas toxiques et sont dépourvus d'activité physiologique). De plus, les silicones ont la propriété de se fixer sur de nombreux types de surfaces qu'ils rendent hydrofuges et ils s'opposent à la formation de mousses.

Les silicones sont donc utilisés en Pharmacie comme excipients pour diverses pommades protectrices hydrophobes et comme matériaux de conditionnement [63].

- **Les dérivés minéraux du silicium [52] :**

a. les silices colloïdales :

- la silice naturelle :

C'est une poudre blanche, d'aspect floconneux, inodore, insipide.

Utilisé pour faciliter la fluidité des mélanges pulvérulents secs, pour la préparation des gélules, comprimés, poudres.

Agent épaississant dans la fabrication des suppositoires et pour les préparations dermatologiques.

Sert également à fixer les teintures et les huiles essentielles.

- les silices pyrogénées :

Poudres ou flocons blancs très légers, insipide, inodores, insolubles dans l'eau et les solvants organiques.

C'est un diluants, fluidifiants des mélanges pulvérulents, utilisés pour leur pouvoir absorbant très élevé.

- les silices précipitées :

Poudre blanche, inodore, insipide et neutre.

Utilisées comme diluant, fluidifiant des mélanges pulvérulents.

Agent épaississant, agent anti mottant, absorbant des essences.

b. Le talc :

Poudre blanche grisâtre onctueuse au toucher, insoluble dans l'eau, inattaquable aux acides.

En usage externe, utilisé comme absorbant et isolant.

Utilisé seul ou associé à d'autres poudre (oxydes de zinc, carbonate de bismuth, carbonate de calcium, amidon) comme diluant, fluidifiant des mélanges pulvérulents. Il est aussi utilisé comme lubrifiant des formes comprimés (intérêt de fabrication).

c. le kaolin :

C'est une poudre blanc-jaunâtre, grasse au toucher, de saveur légèrement astringente, délayée dans l'eau chaude elle dégage une odeur argileuse. Insoluble dans l'eau et les acides dilués.

C'est un excipient utilisé comme diluant absorbant et agent d'enrobage dans la fabrication des comprimés

CONCLUSION

Conclusion :

Le carbone et le silicium, compte tenu de leurs caractéristiques, sont impliqués dans la formation de nombreux molécules utilisés en thérapie, ce qui est évident depuis des temps historiques, mais avec la présence de la chimie inorganique, nous pouvons mieux identifier les propriétés physico-chimiques de ces deux éléments, ainsi que la classification de leurs dérivés. Ceci, a permis le développement de leurs propriétés et de les exploiter dans le domaine pharmaceutique. Nouvelles propriétés thérapeutiques utilisées dans le traitement médical pour lutter contre plusieurs troubles pathologiques.

Les propriétés du charbon actif sont multiples et s'articulent autour de sa capacité d'adsorption, phénomène physique permettant l'épuration et l'élimination des substances indésirables, d'où son large utilisation comme antidote.

Le bicarbonate de sodium est un composé alcalin (basique), donc il est indiqué principalement dans le traitement de l'acidose métabolique.

La diosmectite et la montmorillonite sont des dérivés de silicium qui appartiennent à la famille des phyllosilicates. La structure lamellaire et la finesse de ses particules, ainsi que ses hautes viscosités, tapisse parfaitement et complètement la muqueuse digestive, d'où leurs utilisations pour le traitement symptomatique des colopathies fonctionnelles.

La siméticoe et la dimétiocone sont des silicones ou polysiloxanes utilisées principalement en pharmacie comme pansements gastro-intestinal.

Résumé :

Le carbone et le silicium entrent dans la formation d'un grand nombre de molécules chimiques. Comment ne pas parler du quatrième élément le plus abondant dans l'univers qui est le carbone, et également de l'élément le plus existant dans la croûte terrestre après l'oxygène, le silicium.

Il y aura inévitablement parmi ces molécules ce qui est utilisé dans le domaine pharmaceutique.

Dans cette thèse, le but est d'étudier certaines molécules et d'en apprendre plus sur leurs caractéristiques chimiques et pharmaceutiques. Pour cela, nous avons abordé initialement, à travers le premier chapitre l'étude chimique de ces deux éléments, suivi, à travers le contenu du deuxième chapitre, par l'étude pharmaceutiques de quelques molécules à base de carbone et autres à base de silicium.

Abstract:

Carbon and silicon enter into the formation of a large number of chemical molecules. How are we not talking about the fourth most abundant element in the universe, which is carbon? Also, the largest existing element in the earth's crust after oxygen, silicon.

There will inevitably be among these molecules what is used in the pharmaceutical field.

In this thesis, the purpose of the study is to study certain molecules and to learn more about their pharmaceutical characteristics. For this determination, we initially approached, through the first chapter, the chemical study of these two elements, followed, through the content of the second chapter, by the pharmaceutical study of some carbon-based molecules and others to silicon base.

خلاصة

يدخل الكربون والسيليسيوم في تكوين عدد كبير من الجزيئات الكيميائية. كيف لا ونحن نتحدث عن رابع العناصر الأكثر وفرة في الكون وهو الكربون ، ومن أكثر العناصر وجودا على القشرة الأرضية بعد الأكسجين ، هو في الواقع السيليسيوم.

سيكون هناك حتماً بين هذه الجزيئات التي تستخدم في المجال الصيدلاني ، ومن خلال هذه الأطروحة و التي الغرض منها دراسة بعض هذه الجزيئات والتعرف اكثر على خصائصها الدوائية ، مررنا أولاً بالدراسة كيميائية لهذين العنصرين ، من خلال محتوى الفصل الأول ، ثم دراسة لأمتثلة عن بعض الجزيئات المستعملة في الصيدلة و المشتقة من الكربون واخرى مشتقة من السيليسيوم ، وسوف نتطرق إلى هذا من خلال محتوى الفصل الثاني من هذه الأطروحة.

Références

Les ouvrages :

- [2] M. E. Weeks, « The discovery of elements. I. Elements known to the ancient world », *Journal of Chemical Education*, vol 9(1) 1932, p. 4-10
- [3] R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, « Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, no 6, 2003, p. 683–800
- [4] Becquerel (Antoine César, M.), *Mémoire sur les forêts et leur influence climatérique* [archive] (exemplaire numérisé par Google) ; 1865, voir pages 124 et suivantes.
- [5] J. ANGENAULT, *Chimie des groupes principaux*, Paris, Vuibert, 2007.
- [8] Maxime Lambert, « Le diamant n'est plus le matériau naturel le plus dur », *Maxisciences*, 20 février 2009.
- [9] Zhenxia Wang, Xuezhi Ke, Zhiyuan Zhu, Fuying Zhu, Meiling Ruan, Hong Chen, Rongbin Huang et Lansun Zheng, « A new carbon solid made of the world's smallest caged fullerene C₂₀ », *Physics Letters A*, vol. 280, nos 5-6, 2001, p. 351-356
- [10] D. Bouchard et X. Ma, « Extraction and high-performance liquid chromatographic analysis of C₆₀, C₇₀, and [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester in synthetic and natural waters », *J. Chromatogr. A*, vol. 1203, no 2, 2008, p. 153-159
- [11] Étienne Roth (dir.), Bernard Poty (dir.), Robert Delmas et al. (préf. Jean Coulomb), *Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels*, Paris, Éditions Masson, coll. « Collection CEA », 1985, 631 p. (ISBN 2-225-80674-8), chap. 17 (« Silicium 32 et argon 39 »)
- [13] Pei Yang et Wu Hai-Bin, « Optimized geometry and electronic structure of graphyne-like silicyne nanoribbons », *Chinese Physics B*, vol. 22, no 5, 1er janvier 2013, p. 057303
- [14] A. F. Khokhlov, A. I. Mashin et D. A. Khokhlov, « New allotropic form of silicon », *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, Springer, vol. 67, no 9, 1er mai 1998, p. 675–679
- [15] A.F. Khokhlov et A.I. Mashin, « On Silicon Allotropy », *Journal of Opto-Electronics and Advanced Materials*, vol. 4, no 3, septembre 2002, p. 523–533
- [16] Pei Yang et Wu Hai-Bin, « Optimized geometry and electronic structure of graphyne-like silicyne nanoribbons », *Chinese Physics B*, vol. 22, no 5, 1er janvier 2013, p. 057303
- [17] Boubekeur Lalmi, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Bénédicte Ealet et Bernard Aufray, « Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(111): Epitaxial growth of a silicene sheet », *Applied Physics Letters*, 2 décembre 2010

- [18] Bernard Aufray, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Hamid Oughaddou, Christel Léandri, Benedicte Ealet et Guy Le Lay, « Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene », *Applied Physics Letters*, 3 mai 2010
- [19] Jose, Deepthi et Ayan Datta, *Structures and Chemical Properties of Silicene: Unlike Graphene*, Accounts of Chemical Research 47.2 (2013)
- [20] Jose, Deepthi et Ayan Datta, *Structures and Chemical Properties of Silicene: Unlike Graphene*, Accounts of Chemical Research 47.2 (2013)
- [22] Chun-Liang Lin *et al.*, « Structure of Silicene Grown on Ag(111) », *Applied Physics Express*, 28 mars 2012
- [23] Tetsuya Morishita *et al.*, « A New Surface and Structure for Silicene: Polygonal Silicene Formation on the Al(111) Surface », *Journal of Physical Chemistry C*, 18 janvier 2013
- [24] /19/Michelle J. S. Spencer *et al.*, « Density functional theory calculations of phenol-modified monolayer silicon nanosheets », *SPIE proceedings*, 7 décembre 2013
- [25] Maurice Bernard, Cours de chimie minérale, 2e éd., Éditions Dunod, 1994
- [26] J. S. Custer, Michael O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke et F. Spaepen, « Density of amorphous Si », *Applied Physics Letters*, vol. 64, no 4, 24 janvier 1994, p. 437–439.
- [28] R. L. Rudnick (dir.) et S. Gao, *Treatise on Geochemistry*, vol. 3 : *The Crust*, Elsevier, 2005, « Composition of the Continental Crust », p. 48,53.
- [29]
- [30]
- [31] Jean Pierre Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, *Traité des matériaux, Vol.1 - Introduction à la science des matériaux*, 3e éd, 1999, p. 95-96.
- [32] Jacques Angenault, *La Chimie – dictionnaire encyclopédique*, 2e édition, Éditions Dunod, 1995, p. 510.
- [34] Dictionnaire Gaffiot Latin-Français 1934, entrée silex, p. 1442.
- [36] Birchall, J. D. (1990) The role of silicon in biology. *Chemistry in Britain*: 141-144
- [37] *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, 40th Nobel Symposium (G. Bendz, I. Lindqvist.), New York (1978).
- [38] *Silicon Biochemistry*, in Ciba Foundation Symposium 121 (eds D. Evered and M. O'Connor) John Wiley & Sons (1986)
- [41] J.H. De Boer, J.F.H. Custers, *Physica*, 1937, 4, 1017.
- [42] S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, 1997, 35, 1361.
- [43] H. Kayser, *Wied. Ann. Der Phys.*, 1881, 14, 451.
- [44] R. Von Ostrejko, Patents 1900-1902.

- [45] A. Colin, Encyclopedia of 20th century technology vol. 1, 2005, Routledge, New-York.
- [46] FERNANDEZ, E., Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous thèse université NEUCHATEL, 2002.
- [47] Trabucco, A. and F. Marquez, Structure of the glomerular tuft. J Urol, 1952. 67(3): p. 235-55.
- [48] P.J.M Carrott, J.J. Freeman, Carbon, 1991, p29, 499
- [49] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon, 1996, p34, 471
- [55] « Une molécule pharaonique : le bicarbonate de soude », par le Dr Michel Samsøen, Nouv. Dermatologiques, déc. 2009, 28, 532-533.
- [57] Perry's Chemical Engineer Handbook.
- [61] Jean-Daniel Metzger, Loïc Le Ribault et le G5: histoire d'un parasite de Norbert Duffaut et du silicium organique, Genève, éditions Ambre, 2010, 156 p.
- [67] Burgess IF et coll. "Treatment of head louse infestation with 4 % diméticone lotion : randomized controlled equivalence trial" BMJ2005 ; 330:1423.
- [68] Health protection agency "Guidance for the management and control of head lice infection" 2008 ; 26 pages.
- [69] Le Hir « Abrégés de pharmacie galénique » 8ème édition, pages 65, 67, 108, 111, 113 et 383. Ed Masson 2001
- [77] International Journal of Pharmaceutics, article :Cerium-doped diosmectite for topical application studies of the cerium-clay interaction, auteurs : Papin-Castéla, N. Prognon, P. Keller, F. Bénazeth, S. Farinotti, R. Mahuzier, G. Souleau, Ch , année :1999, p :193-202. [78] <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/.../31095-smecta-diosmec>
- [89] O'Connell MJ, Bachilo SM, Huffman CB, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. Science 2002; 297 : 593–6. [Google Scholar]
- [90] Kam NWS, O'Connell M, Wisdom JA, Dai H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. Proc Natl Acad Sci USA 2005; 102 : 11600–5. [Google Scholar]
- [91] Chakravarty P, Marches R, Zimmermann NS, et al. Thermal ablation of tumor cells with antibody-functionalized single-walled carbon nanotubes. Proc Natl Acad Sci USA 2008; 105 : 8697–702. [Google Scholar]
- [92] Shao N, Lu S, Wickstrom E, Panchapakesan B. Integrated molecular targeting of IGF1R and HER2 surface receptors and destruction of breast cancer cells using single wall carbon nanotubes. Nanotechnology 2007; 18 : 315–401. [Google Scholar]
- [105] article : Pour corriger l'acidose métabolique et d'autres affections nécessitant une alcalinisation générale. Pfizer Canada inc. 17300, autoroute Transcanadienne Kirkland, Québec H9J 2M5 Numéro de contrôle: (206492) 24 juillet 2017 NTF : 29 janvier 2018

[107] REINHOLDT, Marc « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. ».2006.

Les sites internet :

[1] www.universalis.fr/encyclopedie/astrochimie/3-chimie-du-carbone-et-chaines-carbonees/

[6] fr.wikipedia.org/wiki/Carbone

[7] www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-diamants-rares-envoutants

[12] <https://fr.wikipedia.org>

[27] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Silice>

[33] http://cours-geosciences.univ-lille1.fr/cours/cours_mineralogie/apprendre/seance07.htm

[35] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/SILICONES.htm>

[40] [html ://socialbiz.eu/barite/8110-production-mondiale-de-sable-siliceux.](http://socialbiz.eu/barite/8110-production-mondiale-de-sable-siliceux)

[50] <https://www.onatera.com/>

[51] <https://www.centreantipoisons.be/>

[52] <https://fr.slideshare.net/fibustier/chapitre-6-l-excipients>

[53] <https://www.centreantipoisons.be/professionnels-de-la-sant/articles-pour-professionnels-de-la-sant/prise-en-charge-des-intoxications>

[54] https://fr.wikipedia.org/wiki/Bicarbonate_de_sodium

[56] « Bicarbonate : quand les pionniers du XIXe et du XXIe siècle se rejoignent », www.agoravox.fr, du 30 août 2010, Nicolas Palangié

[58] <https://www.onmeda.fr>.

[59] <https://eurekasante.vidal.fr>

[60] <https://www.santenatureinnovation.com/arthrose-la-solution-silicium-organique/>

[62] <https://www.siliciumg5.com/fr/content/3-loic-le-ribault>

[63] <https://www.gazettelabo.fr/archives/pratic/1998/26interchimie.htm>

[65] <http://pharamster.over-blog.com>

[66] <https://eurekasante.vidal.fr/medicaments/vidal-famille/medicament-dophsx01-OPHTASILOXANE.html>.

[71] <https://medsidefr.netlify.com/gastrointestinal65/simethicone827>

- [72] <https://www.vidal.fr/substances/1275/simeticone/>
- [73] <http://medsideen.netlify.com/gastrointestinal66/simethicone827>
- [74] www.doctissimo.fr > Guide des médicaments.
- [75] <https://www.vidal.fr/substances/>
- [79] <https://intra-science.anaisequey.com/chimie/categories-chi/41-chimie-minerale/>
- [80] <http://www.lesechos.fr/1996>.
- [81] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/c.htm>
- [82] <http://sciencegateway.org/isotope/phosp32>
- [84] <http://www.societechimiquedefrance.fr/talc>
- [85] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/SILICONES>
- [86] <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1050402r/f13.item.r=.langFR>.
- [87] <http://www.graphenomenon.com/>
- [88] <https://www.super-nutrition.com/fr--Supplementation-nutritionnelle--C60>
- [93] <https://www.medecinesciences.org/en/articles/medsci>
- [94] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>
- [95] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-silicium>
- [96] <http://cristauxdesilicium.wixsite.com/tpe-le-silicium/structure-electronique-du-silicium>
- [97] ww.techniques-ingenieur.fr/silicones-ou-siloxanes
- [98] <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.carbone.html>
- [99] <http://www.alloprof.qc.ca/BV/>
- [100] <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/10/071025120514.htm> (wikipedia)
- [101] <http://www.doctissimo.fr/medicament-BEDELIX.htm>
- [106] <https://www.elveflow.com>

